

セメント化学専門委員会報告

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

C-12

測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討

Study on the comparison between measured amounts obtained
by independent determination techniques for clinker constituents

2008年2月
(Feb. 2008)

社団法人セメント協会
JAPAN CEMENT ASSOCIATION

ABSTRACT

The report of the Technical Committee on Cement Chemistry C-12, "Study on the Comparison Between Measured Amounts Obtained by Independent Determination Techniques for Clinker Constituents," reviews the present state of existing techniques for determining the amount of constituents in portland cement clinker and/or portland cement, and presents the results of a collaborative study comparing the measured amounts of clinker constituents determined by some independent techniques.

Part 1 "Present State of Determination Techniques" reviews the present state of the determination techniques based on a literature search and the experience of the authors.

Chapter 1 "Introduction" categorizes the existing techniques for determining the amounts of constituents in portland cement clinker and/or cement as follows: (1) estimating by computation, e.g., Bogue calculation based on the result of chemical analysis, (2) determination by microscopic procedures, e.g., point-count procedure using an optical microscope, (3) determination by X-ray diffractometry, e.g., XRD/Rietveld analysis, and (4) determination by chemical or physical extraction, e.g., salicylic acid - acetone - methanol extraction (SAMEx). Related terminology is also defined here.

Chapter 2 "Estimation by Computation" introduces eight calculation methods presented by Bogue, Newkirk, Lea, Holderbank, Yamaguchi-Takagi, Harrison, Taylor and Fujii-Takahashi to estimate the phase composition of clinker or cement. The hypothesis, the derivation of formulae, calculation examples, and notes for interpreting the calculation results are described.

Chapter 3 "Determination by Microscopic Procedures" explains the fundamental principles and the procedures using microscopic determination techniques. The error factors of obtained results, that is, the origin of the dispersion and the bias of the measured results, are discussed. The former will mainly depend on the number of points counted or views (areas) analyzed; the latter will be promoted by the resolution of the microscope and the objective of the operator or the processing procedure of image-analyzing software. Furthermore, clinker texture will influence both the dispersion and the bias.

Chapter 4 "Determination by X-ray Diffractometry" describes the principles of techniques that use individual diffraction lines or the entire diffraction profile obtained by powder X-ray diffractometry to determine crystalline phases. The acquisition of the diffraction pattern, the setup of various parameters and the evaluation of analyzed results of Rietveld analysis are noted in detail. Further information to facilitate understanding the clinker properties obtained simultaneously by this procedure is also mentioned.

Chapter 5 "Determination by Chemical or Physical Treatment" deals with the techniques to determine or extract the constituents of clinker and/or cement. Various techniques for determining the amount of silicate phases, interstitial phases, free lime, periclase, alkali sulfates, gypsum,

blast-furnace slag, limestone, siliceous admixture and fly ash are reviewed.

Part 2 "Collaborative Experiments" reports the results of collaborative experiments for the repeatability and reproducibility of some representative determination techniques and the differences between the values measured by these techniques, and discusses the causes of these differences. Standard Reference Material 2688, which is distributed by the National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, and five laboratory clinkers were used in these collaborative experiments.

Chapter 1 "Introduction" presents the purpose of collaborative experiments and discusses the organization of Part 2.

Chapter 2 "Materials" describes the origin, the chemical compositions, and the estimated phase compositions of the clinker materials, as well as the results of a survey performed prior to the experiments.

Chapter 3 "Examination of Point-count Procedure" reveals that the reproducibility of the point-count procedure depends on the clinker texture. That is, clinker with lower homogeneity of silicate phases yields lower repeatability because the effective number of counted points decreases, and clinker with finer crystals results in higher inter-laboratory standard deviation since operator errors increase.

Chapter 4 "Examination of XRD/Rietveld Analysis" concludes that the repeatability standard deviation of XRD/Rietveld analysis is quite small (superior). The repeatability of XRD/Rietveld analysis is thus equivalent to that of the point-count procedure that counts approximately 20,000 points. This Chapter, however, also demonstrates that the reproducibility is generally equal to that of the point-count procedure since the inter-laboratory standard deviation is not so small due to the difference of analysis software used.

Chapter 5 "Examination of Salicylic Acid - Acetone - Methanol Extraction" clarifies that the repeatability and reproducibility standard deviations of the residue amount obtained by SAMEX are smaller than those of the point-count procedure or XRD/Rietveld analysis. Furthermore, this chapter demonstrates that the repeatability standard deviation is constant and does not depend on the general mean of the residue amount and that the inter-laboratory standard deviation is variable, depending on the general mean.

Chapter 6 "Comparison between Measured Values" compares the measured values obtained by the above-mentioned independent techniques, making up comparable conventional true values based on a series of experiment results. The relative relationships between the estimated values given by various computations and the conventional true values determined by the point-count procedure were consistent. Some computations, however, occasionally produce unreasonable negative values for the aluminate amount. As a result, the simple Bogue calculation is regarded as the most practical way to estimate the amount of clinker phases. The conventional true values determined by XRD/Rietveld analysis rarely agreed with those determined by the point-count procedure, except for the composition range of ordinary portland cement clinker. The amount of belite determined by XRD/Rietveld analysis, in the composition range of belite-rich

clinker or aluminate-poor clinker, was always less than that determined by the point-count procedure; for the amount of interstitial phases, the value by the former was always greater than that by the latter. These factors raise a question of whether the clinker phase observed by microscope is the same clinker phase that produces the X-ray diffraction line.

Chapter 7 "Summary" summarizes the research results for the examined determination techniques.

序

本報告は、社団法人セメント協会セメント化学専門委員会が企画し、「測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討WG」が2005年2月から2007年6月にかけて実施した、クリンカーおよびセメントの構成物を定量する技術の現状およびそれらの定量方法による結果の差異に関する調査活動の成果をとりまとめたものである。

2008年 2月

社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会

委 員 長	住友大阪セメント株式会社 太平洋セメント株式会社	井ノ川 尚 (2005年5月就任) 羽原俊祐 (2005年5月退任)
委 員	株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター 太平洋セメント株式会社 電気化学工業株式会社 株式会社トクヤマ 株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター	大崎雅史 平尾 宙 (2005年5月就任) 荒野憲之 北山大八 山下牧生 (2007年10月就任) 下坂建一 (2007年10月退任)
事 務 局	社団法人セメント協会	高橋 茂 早川友幸 (2007年4月就任) 安斎浩幸 (2007年4月退任)

社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会 測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討WG

主 査	太平洋セメント株式会社 株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター	平尾 宙 (2007年10月就任) 下坂建一 (2007年10月退任)
委 員	株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター 住友大阪セメント株式会社 太平洋セメント株式会社 株式会社トクヤマ 株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター 社団法人セメント協会	伊藤貴康 中村昌士 黒川大亮 (2006年4月就任) 星野清一 (2006年4月退任) 平中晋吾 山下牧生 (2007年10月就任) 早川友幸
事 務 局	社団法人セメント協会	高橋 茂 早川友幸 (2007年4月就任) 安斎浩幸 (2007年4月退任) (2005年4月就任) 青木直樹 (2005年4月退任)

セメント化学専門委員会報告 C-12

測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討

目 次

第一部 定量技術の現状	1
第1章 序論	3
1.1 クリンカー・セメント構成物の定量方法の分類.....	3
1.2 第一部の構成.....	3
1.3 本報告書における用語の定義.....	4
第2章 計算による方法	8
2.1 はじめに.....	8
2.2 Bogue 式	9
2.2.1 前提条件.....	9
2.2.2 Bogue 式	9
2.2.3 Bogue 式の導き方	10
2.2.4 計算例.....	10
2.2.5 ポイントカウント法との比較.....	11
2.2.6 課題.....	12
2.3 Newkirk 式	13
2.3.1 前提条件.....	13
2.3.2 Newkirk 式	13
2.3.3 計算例.....	14
2.3.4 課題.....	15
2.4 Lea 式	15
2.4.1 前提条件.....	15
2.4.2 Lea 式	15
2.4.3 計算例.....	15
2.4.4 課題.....	16
2.5 Holderbank 式	16
2.5.1 前提条件.....	16
2.5.2 Holderbank 式	16
2.5.3 計算例.....	17
2.5.4 課題.....	17
2.6 山口-高木式.....	17
2.6.1 前提条件.....	17
2.6.2 山口-高木式.....	19

2.6.3 山口-高木式の導き方.....	19
2.6.4 計算例.....	20
2.6.5 課題.....	20
2.7 Harrison式	21
2.7.1 前提条件.....	21
2.7.2 Harrison式	21
2.7.3 Harrison式の導き方	21
2.7.4 計算例.....	21
2.7.5 課題.....	22
2.8 Taylor式	22
2.8.1 前提条件.....	22
2.8.2 Taylor式	23
2.8.3 Taylor式の導き方	23
2.8.4 硫酸塩成分の計算.....	24
2.8.5 計算例.....	24
2.8.6 課題.....	25
2.9 藤井-高橋式.....	25
2.9.1 前提条件.....	25
2.9.2 藤井-高橋式.....	28
2.9.3 計算例.....	29
2.9.4 課題.....	30
2.10 その他のクリンカー鉱物の量を計算する方法.....	31
2.11 アルカリ硫酸塩に関する計算方法.....	31
2.11.1 前提条件.....	31
2.11.2 Taylorの計算方法	32
2.11.3 真崎らの実験式.....	34
2.11.4 課題.....	36
2.12 まとめ.....	37
文献.....	38
第3章 顕微鏡による方法.....	40
3.1 はじめに.....	40
3.2 光学顕微鏡を用いる定量方法.....	40
3.2.1 クリンカー研磨面の光学顕微鏡像.....	40
3.2.2 光学顕微鏡を用いる定量方法の原理.....	42
3.2.3 一般的手順.....	43
3.2.4 誤差要因.....	53
3.2.5 定量に付随して得られる情報.....	57
3.2.6 光学顕微鏡を用いる定量方法の課題.....	59
3.3 電子顕微鏡を用いる定量方法.....	60
3.3.1 電子顕微鏡を用いる定量方法の原理.....	60

3.3.2	一般的手順.....	64
3.3.3	誤差要因.....	71
3.3.4	定量に付随して得られる情報.....	75
3.3.5	電子顕微鏡を用いる定量方法の課題.....	75
3.4	まとめ.....	76
	文献.....	76
	付録.....	79
第4章 X線による方法		80
4.1	はじめに.....	80
4.2	全般的な注意事項.....	80
4.2.1	試料調製.....	80
4.2.2	測定.....	81
4.3	内標準法.....	81
4.3.1	測定原理および方法.....	81
4.3.2	内標準物質.....	82
4.3.3	クリンカー鉱物の回折線.....	82
4.3.4	定量例.....	83
4.3.5	内標準法による定量の現状と課題.....	85
4.4	Rietveld 解析による方法	85
4.4.1	概要.....	85
4.4.2	測定原理.....	86
4.4.3	具体的な手順.....	91
4.4.4	解析結果の一例.....	96
4.4.5	Rietveld 解析による定量値の差異の要因	99
4.4.6	定量に付随して得られる情報.....	101
4.4.7	Rietveld 解析による定量の現状と課題	103
4.5	その他の定量方法.....	103
4.5.1	複数の回折線を分析線に利用する方法.....	103
4.5.2	参照強度比法.....	105
4.6	まとめ.....	105
	文献.....	105
	付録.....	109
第5章 化学的・物理的処理による方法		130
5.1	はじめに.....	130
5.2	シリケート相を抽出するための選択溶解法.....	130
5.2.1	概要.....	130
5.2.2	水酸化カリウム-サッカロース処理.....	131
5.2.3	サリチル酸-メチルエチルケトン処理.....	134
5.2.4	トリメチル酢酸-メタノール処理.....	135
5.2.5	現状と課題.....	137

5.3	間隙相を抽出するための選択溶解法.....	137
5.3.1	概要.....	137
5.3.2	サリチル酸-メタノール処理.....	138
5.3.3	サリチル酸-アセトン-メタノール処理.....	143
5.3.4	ピクリン酸-トルエン-アセトン処理.....	149
5.3.5	ピクリン酸-メチルエチルケトン処理.....	149
5.3.6	ピクリン酸-メタノール処理.....	150
5.3.7	マレイン酸-メタノール処理.....	152
5.3.8	硝酸-メタノール処理.....	154
5.3.9	1N 酢酸処理.....	155
5.3.10	温水処理.....	156
5.3.11	塩酸-エタノール処理.....	156
5.3.12	現状と課題.....	157
5.4	クリンカー鉱物を抽出する物理的方法.....	157
5.4.1	重液分離方法.....	157
5.4.2	粒径分離方法.....	159
5.4.3	磁気分離.....	159
5.5	フリーライムの定量方法.....	160
5.5.1	概要.....	160
5.5.2	原理.....	160
5.5.3	一般的分析手順と分析上の注意点.....	162
5.5.4	定量精度および測定条件の影響.....	167
5.5.5	現状と課題.....	170
5.6	ペリクレースの定量方法.....	170
5.6.1	概要.....	170
5.6.2	改良 BT 法による分析手順.....	172
5.6.3	現状と課題.....	173
5.7	アルカリ硫酸塩の定量方法.....	173
5.7.1	概要.....	173
5.7.2	原理.....	175
5.7.3	一般的分析手順と分析上の注意点.....	175
5.7.4	定量精度および測定条件の影響.....	178
5.7.5	現状と課題.....	179
5.8	セッコウの定量方法.....	179
5.8.1	概要.....	179
5.8.2	原理.....	180
5.8.3	一般的分析手順と分析上の注意点.....	181
5.8.4	定量精度および測定条件の影響.....	185
5.8.5	現状と課題.....	185
5.9	高炉スラグの定量方法.....	186

5.9.1	概要	186
5.9.2	原理	186
5.9.3	一般的分析手順と分析上の注意点	187
5.9.4	定量精度および測定条件の影響	190
5.9.5	現状と課題	192
5.10	セメント中のシリカ質混合材、フライアッシュ、及び石灰石の定量方法	193
5.10.1	シリカ質混合材の定量方法	194
5.10.2	フライアッシュの定量方法	195
5.10.3	石灰石の定量方法	195
5.10.4	現状と課題	195
5.11	セメント中のジエチレングリコールの定量方法	196
5.11.1	概要	196
5.11.2	原理	196
5.11.3	一般的分析手順と分析上の注意点	196
5.11.4	定量精度および測定条件の影響	197
5.11.5	現状と課題	198
5.12	まとめ	198
	文献	200
第二部	共同実験	205
第1章	共同実験の目的	207
第2章	共同実験で使用した試料	209
2.1	概要	209
2.2	NIST SRM 2688	209
2.3	電気炉焼成クリンカーの調製	209
2.4	試料の化学組成	210
2.5	試料の計算によるクリンカー鉱物組成	211
2.6	試料の光学顕微的特徴	212
2.7	試料のX線的特徴	216
	文献	217
第3章	ポイントカウント法による定量に関する検討	218
3.1	目的	218
3.2	実験	218
3.2.1	実施手順	218
3.2.2	定量対象相、カウント数	218
3.2.3	オペレーター(試験者)	219
3.2.4	報告事項	219
3.2.5	併行精度、室間精度および再現精度の求め方	219
3.3	結果および考察	219
3.3.1	異常値の棄却	219
3.3.2	併行標準偏差	222

3.3.3 室間標準偏差.....	224
3.3.4 再現標準偏差.....	227
3.4 まとめ.....	229
文献.....	229
付録.....	230
第4章 粉末X線回折/Rietveld解析による定量に関する検討.....	233
4.1 目的.....	233
4.2 実験(XRD/Rietveld解析)	233
4.2.1 実施手順.....	233
4.2.2 試験所.....	233
4.2.3 定量対象相.....	234
4.2.4 粉末X線回折データの測定.....	234
4.3 結果および考察.....	235
4.3.1 各試験所独自の方法による定量値の比較.....	235
4.3.2 同じ結晶構造データを用いた場合の定量値の比較.....	236
4.3.3 試験所間の定量値の差異要因の検討.....	247
4.4 まとめ.....	252
文献.....	253
付録.....	253
第5章 サリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量に関する検討.....	260
5.1 目的.....	260
5.2 サリチル酸による選択溶解法.....	260
5.3 予備実験(1)：サリチル酸-アセトン-メタノール処理とサリチル酸-メタノール処理の比較.....	261
5.3.1 試料.....	261
5.3.2 選択溶解法.....	262
5.3.3 実験結果.....	262
5.3.4 予備実験(1)の結論.....	263
5.4 予備実験(2)：サリチル酸-アセトン-メタノール処理による溶解時間および溶解温度の影響.....	263
5.4.1 試料.....	263
5.4.2 選択溶解法.....	263
5.4.3 実験結果.....	264
5.4.4 予備実験(2)の結論.....	264
5.5 共同実験.....	264
5.5.1 試料.....	264
5.5.2 実験方法.....	265
5.5.3 各試験所の実験条件.....	265
5.5.4 共同実験結果.....	265
5.6 まとめ.....	268

文献.....	269
付録.....	269
第6章 定量方法間での結果の差異の検討.....	271
6.1 目的.....	271
6.2 合意値の計算.....	271
6.2.1 各種計算方法による合意値の計算.....	271
6.2.2 ポイントカウント法による合意値の計算.....	274
6.2.3 XRD/Rietveld 解析による合意値の計算	274
6.2.4 サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値の計算.....	275
6.3 各種方法による結果の比較.....	275
6.3.1 ポイントカウント法と各種計算方法による結果の比較.....	275
6.3.2 ポイントカウント法と XRD/Rietveld 解析による結果の比較.....	287
6.3.3 ポイントカウント法とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による結果の比較	292
6.3.4 ポイントカウント法と JCAS I-01(A 法)による結果の比較.....	292
6.4 まとめ.....	293
文献.....	294
付録.....	294
第7章 総括.....	307
7.1 各種計算方法.....	307
7.2 ポイントカウント法.....	307
7.3 XRD/Rietveld 解析	308
7.4 サリチル酸-アセトン-メタノール処理.....	308
7.5 おわりに.....	309

第一部

定量技術の現状

第一部執筆者

第1章「序論」

下坂建一

第2章「計算による方法」

中村昌士・下坂建一

第3章「顕微鏡による方法」

下坂建一

第4章「X線による方法」

伊藤貴康・平中晋吾

第5章「化学的・物理的処理による方法」

早川友幸・黒川大亮・星野清一

第1章 序論

1.1 クリンカー・セメント構成物の定量方法の分類

クリンカー・セメント構成物の量は、セメントの品質・性状と密接に関係しているため、その量を推定または定量することは、セメントの品質・性状を管理・説明・予測する上で極めて重要である。

クリンカー・セメント構成物の量を推定または定量する方法は、大きくは表-1.1のように4つに分類することができよう。

(1)の「計算による方法」は、試料全体の化学組成と相平衡などの前提条件から構成相の組成を計算する方法で、Bogue式が最も代表的なものである。このほかにもこれまでに種々の計算方法が提案されている。

(2)の「顕微鏡による方法」は、光学顕微鏡または電子顕微鏡を用い、微視的特徴から計数的に定量を行う方法であり、光学顕微鏡を用いたポイントカウント法が最もよく知られている。最近では、画像解析技術の進歩と相まって電子顕微鏡を用いた構成相の定量も試みられている。

(3)の「X線による方法」は、粉末状の試料のX線回折ピークやX線回折パターン全体を利用して定量する方法である。近年では、回折パターン全体に着目したRietveld解析による方法が良く研究されている。

(4)の「化学的・物理的処理による方法」は、構成物の化学的または物理的性状(例えば、ある試薬に対する溶解度の違い)を利用した抽出などを経て定量するものである。グリセリン-アルコール法など各種のフリーライムの定量方法が例として挙げられる。

表-1.1 各種方法の大分類と具体的な手法の例示

分類	着目する性質	代表例
(1)計算による方法	試料の化学組成	Bogue式、Taylor式
(2)顕微鏡による方法	微視的特徴	ポイントカウント法、画像解析法
(3)X線による方法	X線の回折	内添加法、XRD/Rietveld解析
(4)化学的・物理的処理による方法	化学的・物理的性状	各種選択溶解法

1.2 第一部の構成

第一部「定量技術の現状」では、クリンカー・セメント中の構成物の量を推定・定量する主な方法を以上の分類ごとに紹介する。このように分類することにより、同じ原理のものが同じ章に記述されるので、共通する特徴・課題を把握しやすいであろう。

各章では技術の伝承が危惧されている昨今の産業界の状況も考慮し、できるだけ各執筆者の経験も踏まえ記述するよう心がけた。特に、ある程度手順の確立されている方法については、セメント化学の初心者でもこれを理解し実践できる内容を目指した。

1.3 本報告書における用語の定義

本報告書の記述では、可能な限り共通の用語を使用するようにした。クリンカー・セメントに関する用語についての執筆者間での取り決めは表-1.2に示す通りである。

表-1.2(a) 本報告で用いる用語の定義(クリンカー関係)

用語	定義・説明	英語
クリンカー構成物 クリンカー構成相	クリンカー中に存在する物質の総称	clinker constituent(s) clinker phase(s)
クリンカー鉱物	主要4鉱物(エーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライト)の総称	clinker mineral(s)
エーライト	理想組成 C_3S (tricalcium silicate)	alite
ビーライト	理想組成 C_2S (dicalcium silicate)	belite
アルミネート	理想組成 C_3A (calcium aluminate) および理想組成 NC_3A_3 (sodium calcium aluminate) の総称; 理想組成・結晶系を明示したい場合、または、上記以外のアルミニン酸鉱物を指す場合には理想組成・結晶系などを併記する必要がある	aluminate
フェライト	近似組成 C_4AF (calcium aluminoferrite)	ferrite
シリケート相	エーライトおよびビーライトの総称	silicate(s)
間隙相	アルミネートおよびフェライトの総称	interstitial phase(s) interstitial material(s)
間隙	シリケート相を取り囲むマトリックス部	interstitial matrix
ガラス相	非晶質相	glass (phase)
フリーライム 遊離石灰	理想組成C (free calcium oxide)	free lime
ペリクレース 遊離酸化マグネシウム フリーマグネシア	理想組成M (free magnesium oxide)	periclase
アルカリ硫酸塩	複塩をも含むアルカリ金属硫酸塩の総称	alkali sulfate(s)
アフチタライト	理想組成(N, K)S (sodium potassium sulfate)	aphthitalite
テナルダイト	理想組成NS (sodium sulfate)	tenardite
アルカナイト	理想組成KS (potassium sulfate)	arkanite
カルシウムラングバ イナイト	理想組成 $2CS \cdot KS$ (calcium potassium sulfate)	calcium langbeinite
シンゲナイト	理想組成 $CS \cdot KS \cdot H$ (calcium potassium sulfate hydrate)	syngenite

表-1.2(b) 本報告で用いる用語の定義(セメント関係)

用語	定義・説明	英語
セメント構成物	セメント中に存在する物質の総称；クリンカー、セッコウ、混合材料のほかに粉碎助剤も含む	cement constituent(s)
セメント構成相	上記から粉碎助剤を除いたもの	cement phase(s)
セッコウ	二水セッコウ、半水セッコウ、Ⅲ型無水セッコウおよびⅡ型無水セッコウの総称	
二水セッコウ	理想組成 CSH_2 (calcium sulfate dihydrate)	gypsum
半水セッコウ	理想組成 $\text{CSH}_{0.5}$ (calcium sulfate hemihydrate)	hemihydrate
Ⅲ型無水セッコウ	理想組成CS (calcium sulfate anhydrate)；速溶性(可溶性)	soluble anhydrite
Ⅱ型無水セッコウ	理想組成CS (calcium sulfate anhydrate)；遅溶性(不溶性)	insoluble anhydrite
混合材	セメントに混合する石灰石、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカ質混合材の総称	admixture

本報告ではクリンカーを構成する物質に関して論じる局面が多いので、ここでは特にクリンカーを構成する物質のことを指す基本的な用語について説明しておく。本報告では、「クリンカー鉱物」という用語は、エーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライトの4つに限定した。フリーライムやアルカリ硫酸塩など、上記4相以外の相を含む場合には、「クリンカー構成相」という用語を用いる。したがって、概念としては「クリンカー構成相」の方が「クリンカー鉱物」よりも広い。また、「シリケート相」はエーライトとビーライトの、「間隙相」はアルミネートおよびフェライトの総称とした。ただし、「間隙」は顕微鏡で観察したときにシリケート相を取り囲む領域のことであり、間隙相以外のものも含む可能性がある。

本報告で使用する統計・計測用語については、JIS Z 8101-2:1999(2005)「統計一用語と記号—第2部：統計的品質管理用語」およびJIS Z 8103:2000「計測用語」を用いることとした。表-1.3にこれらのJISにおける定義を示す。ただし、測定結果の(1)かたよりの小さい程度、(2)ばらつきの小さい程度(図-1.1)、および、(3)これらを含めた測定量の真の値との一致の度合い、を指す用語については上記規格どうしでさえ相違が見られ、混乱を招きやすい状況にある。本報告では、誤解を招く可能性がより低いと思われるJIS Z 8101-2に準じて、それぞれ(1)「真度」または「正確さ」、(2)「精度」、「精密度」または「精密さ」、(3)「精確さ」または「総合精度」という用語を用いることとした。

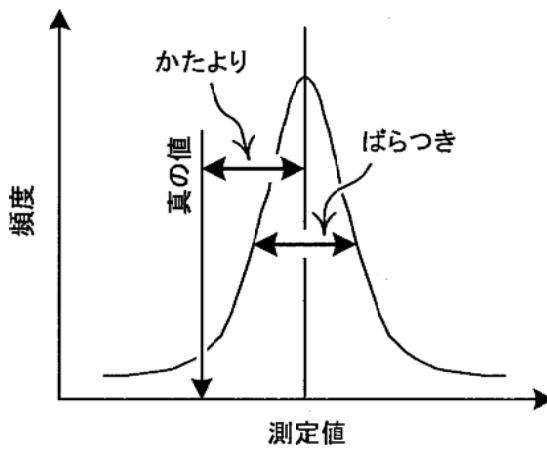


図-1.1 測定値における「かたより」と「ばらつき」の概念

表-1.3(a) 本報告で用いる用語の定義(統計・計測関係：その1；JIS Z 8101-2:1999(2005)およびJIS Z 8103:2000を参考に作成)

用語	定義・説明	英語
真の値	与えられた特定の量の定義に合致する量の値；理想化された測定によってのみ得られる；特別な場合を除き、観念的な値で、実際に求めることができない	true value
取決めによる真の値 合意値	真の値の代用として、与えられた目的に合致する値	conventional true value
誤差	観測値・測定結果と真の値との差	error
かたより	観測値・測定結果の期待値と真の値との差	bias
ばらつき	観測値・測定結果の大きさがそろっていないこと、または、不ぞろいの程度；ばらつきの大きさを表すには標準偏差などを用いる	dispersion
系統誤差	測定結果にかたよりを与える原因によって生じる誤差	systematic error
偶然誤差	測定結果にばらつきを与える原因によって生じる誤差	random error
真度 正確さ	真の値からのかたよりの程度；かたよりが小さい方が、より真度が良いまたは高いという	trueness
精度 精密度 精密さ	同一試料に対し、定められた条件の下で得られる独立な観測値・測定結果のばらつきの程度；ばらつきが小さいほうが、より精度が良いまたは高いという	precision
精確さ 総合精度	正確さと精密さを含めた測定量の真の値との一致の度合い	accuracy

表-1.3(b) 本報告で用いる用語の定義(統計・計測関係：その2；JIS Z 8101-2:1999(2005)およびJIS Z 8103:2000を参考に作成)

用語	定義・説明	英語
併行条件	同一試料の測定において、人・日時・装置のすべてが同一とみなされる繰返しに関する条件	repeatability condition
併行精度 繰返し精度 繰り返し性	併行条件による観測値・測定結果の精度	repeatability
(室間)再現条件	同一試料の測定において、人・日時・装置のすべてが異なっているという繰返しに関する条件	reproducibility condition
(室間)再現精度 再現性	室間再現条件による測定結果の精度	reproducibility

第2章 計算による方法

2.1 はじめに

化学分析値から鉱物組成を計算する方法としては、広く知られているBogue式のほかにもさまざま方法が提案されている。本章ではこれらの計算方法を紹介する。

計算方法は大きく次の3種類に分類できる。カッコ内の名称は本章で紹介する方法である。

①主要4成分(CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)の含有量から完全反応理論より導き出した式
(Bogue式)

②微量元素の固溶を考慮したり、経験則を加えたりしてBogue式を改良した計算式
(Newkirk式、Lea式、Holderbank式)

③実際のクリンカーに含まれるクリンカー鉱物の代表的な化学組成を設定し、バルククリン
カーの化学分析値とのマトリックスを解いた計算式
(山口-高木式、Harrison式、Taylor式、藤井-高橋式)

いずれの方法においても、クリンカーまたはセメントの CaO 量や SiO_2 量などの分析値(mass%)からクリンカー鉱物の量(mass%)を算出する。したがって以下の点を注意しておく必要がある。

(1)各々の方法は異なる前提条件のもとで計算を行う。同じクリンカーであっても計算方法
が異なれば計算結果は必然的に異なる。

(2)化学分析値が同じであれば、一定の計算方法による鉱物組成の計算結果は必然的に同じ
になる。しかし、実際はクリンカーの焼成温度、焼成雰囲気、冷却速度などの製造条件
が違いクリンカー鉱物組成は異なっている可能性が高い。

(3)日本の普通ポルトランドセメントではJIS R 5210において5mass%までの混合材の添加が
認められているので、セメントの化学分析値はクリンカー鉱物だけでなく、それらの混
合材も含めた値になる場合がある。混合材も含めた分析値を計算に使用すると、クリン
カー鉱物組成の実際の値と計算値とは異なったものになる。

(4)特に、高炉セメントにおける通常の化学分析結果はクリンカー鉱物、セッコウ、高炉ス
ラグの含量の分析値となるため、いずれの計算方法においてもクリンカー鉱物組成を求
めることはできない。

(5)化学分析値を用いるため、分析値の正確さが極めて重要である。

日本工業規格ではポルトランドセメントの分析方法として、JIS R 5202「ポルトランドセメン
トの化学分析方法」、JIS R 5204「セメントの蛍光X線分析方法」の2つを定めている。前者は湿
式分析方法であり、後者は蛍光X線装置を用いた方法である。両方法とも十分に吟味された優れ
た試験方法であり、クリンカーならびに高炉セメントさらには高炉スラグの化学分析にも準用出来
る。本章で説明する各種計算方法には、これらの方法により得られる化学分析値を用いること
が望ましい。但しセメントを分析する場合、両方法ともクリンカー鉱物のみでなくスラグ等の混
合材を含んだ分析結果となる。この分析結果を用いて計算を行うと実際の鉱物組成との間に差を
生じることになるので注意が必要である。

フリーライム(f. CaO)の分析方法としては、第5章で紹介するセメント協会標準試験方法JCAS
I-01-1997「遊離酸化カルシウムの定量方法」がある。またASTM C114-05にも分析方法が定められ

ている。本章で紹介する計算方法では、CaO量はCaO化学分析値からf.CaO量を差し引いた値を用いることが望ましい。

上述の化学分析を行う上で、試料の採取・粉碎・ふるい分け・縮分について十分に留意する必要があることは言うまでもない。

2.2 Bogue式

2.2.1 前提条件

本節では最も広く知られているBogue式¹⁾を紹介する。Bogue式はポルトランドセメントの品質規格を定めたJIS R 5210やASTM C 150において採用されている。

Bogue式の前提条件は次の通りである。

- (1) Fe_2O_3 は Al_2O_3 、CaOと反応してフェライト(C_4AF)を生成。
- (2) MgOはペリクレース(フリーマグネシア)を生成。
- (3) フェライト(C_4AF)を生成し残った Al_2O_3 は、CaOと反応してアルミネート(C_3A)を生成。
- (4) (セメントの場合) SO_3 は全て CaSO_4 として存在。
- (5) 上記反応で残ったCaOは SiO_2 と反応し、エーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)を生成。もしCaOが残存する場合はフリーライムとなる。

以上をまとめると表-2.1のようになる。この前提条件をもとに鉱物組成を算出する。特に、セメントの場合では、 SO_3 が全て CaSO_4 (無水石膏)になると想定していることに注意が必要である。

表-2.1 Bogue式の概念

成分	鉱 物							
	CaO	f. CaO		CaSO_4^*	C_4AF	C_3A	C_3S	C_2S
MgO			f. MgO					
Al_2O_3					C_4AF	C_3A		
Fe_2O_3					C_4AF			
SiO_2							C_3S	C_2S
SO_3				CaSO_4^*				

CaSO_4^* ; セメント分析値のみ(クリンカー分析値では除外)

2.2.2 Bogue式

前提条件からエーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)、アルミネート(C_3A)、フェライト(C_4AF)を求める式は次の通りである。なお、CaO化学分析値はCaO、 SiO_2 化学分析値は SiO_2 、 Al_2O_3 化学分析値は Al_2O_3 、 Fe_2O_3 化学分析値は Fe_2O_3 と表することにする。ここでCaOは、CaO化学分析値からf.CaO値を引いた値を用いるのが望ましい。

$$\text{C}_3\text{S} = 4.07 \times \text{CaO} - 7.60 \times \text{SiO}_2 - 6.72 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.43 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.85 \times \text{SO}_3 \quad (\text{式}-2.1)$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2.87 \times \text{SiO}_2 - 0.754 \times \text{C}_3\text{S} \quad (\text{式}-2.2)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2.65 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.69 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.3)$$

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3 \quad (式-2.4)$$

注) $-2.85 \times SO_3$; セメント分析値の場合のみ。クリンカー分析値では除外する方が望ましい。

2.2.3 Bogue式の導き方

Bogue式は前述した前提条件から算出されており、導き方の詳細は次の通りである。なお以下の[]は、[]内の物質の式量(モル質量)を表す。

(1) C_4AF

$$C_4AF = [C_4AF]/[Fe_2O_3] \times Fe_2O_3 = 485.88/159.68 \times Fe_2O_3 = 3.04 \times Fe_2O_3$$

(2) C_3A

$$\begin{aligned} C_3A &= [C_3A]/[Al_2O_3] \times Al_2O_3 - [C_3A]/[C_4AF] \times C_4AF \\ &= 270.13/101.92 \times Al_2O_3 - 270.13/485.88 \times 3.04 \times Fe_2O_3 \\ &= 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3 \end{aligned}$$

(3) C_3S 、 C_2S

$$\begin{aligned} \text{残CaO} &= CaO - f.CaO - CaSO_4\text{分} - C_4AF\text{分} - C_3A\text{分} \\ &= CaO - f.CaO - [CaO]/[SO_3] \times SO_3 - [4CaO]/[C_4AF] \times C_4AF - [3CaO]/[C_3A] \times C_3A \\ &= CaO - f.CaO - 56.07/80.065 \times SO_3 - 224.28/485.88 \times 3.04 \times Fe_2O_3 \\ &\quad - 168.21/270.13 \times (2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3) \\ &= CaO - f.CaO - 0.70 \times SO_3 - 1.40 \times Fe_2O_3 - 1.65 \times Al_2O_3 + 1.05 \times Fe_2O_3 \\ &= CaO - f.CaO - 0.70 \times SO_3 - 0.35 \times Fe_2O_3 - 1.65 \times Al_2O_3 \quad \cdots \text{①式} \end{aligned}$$

C_3S をx(%)、 C_2S をy(%)とすると

$$\text{残CaO} = x[3CaO]/[C_3S] + y[2CaO]/[C_2S] = 0.736x + 0.651y \quad \cdots \text{②式}$$

$$SiO_2 = x[SiO_2]/[C_3S] + y[SiO_2]/[C_2S] = 0.263x + 0.348y \quad \cdots \text{③式}$$

①②③式の連立方程式を解くと

$$(x =) C_3S = 4.07 \times CaO - 7.60 \times SiO_2 - 6.72 \times Al_2O_3 - 1.43 \times Fe_2O_3 - 2.85 \times SO_3$$

$$(y =) C_2S = 2.87 \times SiO_2 - 0.754 \times C_3S$$

2.2.4 計算例

表-2.2に示す2種類のクリンカーの鉱物組成を例として計算する。

表-2.2 クリンカー化学分析値 (mass%)

	ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f. CaO
N(普通)	0.73	0.01	22.93	5.87	3.35	64.10	1.85	0.54	0.44	0.79	0.08
M(中庸熱)	0.78	0.02	23.41	4.92	3.72	64.97	1.41	0.45	0.16	0.32	0.02

$$\begin{aligned} N ; C_3S &= 4.07 \times CaO - 7.60 \times SiO_2 - 6.72 \times Al_2O_3 - 1.43 \times Fe_2O_3 \\ &= 4.07 \times (64.1 - 0.08) - 7.60 \times 22.93 - 6.72 \times 5.87 - 1.43 \times 3.35 = 42.1 \\ C_2S &= 2.87 \times SiO_2 - 0.754 \times C_3S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 2.87 \times 22.93 - 0.754 \times 42.05 = 34.1 \\
 C_3A &= 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3 = 2.65 \times 5.87 - 1.69 \times 3.35 = 9.9 \\
 C_4AF &= 3.04 \times Fe_2O_3 = 3.04 \times 3.35 = 10.2
 \end{aligned}$$

M ; 同様に計算すると

$C_3S = 48.0\%$ 、 $C_2S = 31.0\%$ 、 $C_3A = 6.8\%$ 、 $C_4AF = 11.3\%$ となる。

2.2.5 ポイントカウント法との比較

Bogue式で求めた鉱物組成とポイントカウント法での測定結果との比較の一例²⁾を表-2.3ならびに図-2.1にあげる。

表-2.3 Bogue組成とモデル組成 (mass%)²⁾

Clinker No.	Alite		C_3S	Belite		C_2S
	1400°C	1470°C		Bogue	1400°C	
7706	40.7 ± 1.6	43.8 ± 1.6	38.8	39.5 ± 1.6	40.6 ± 1.6	35.8
6351	37.8 ± 1.6	50.8 ± 1.6	31.7	43.4 ± 1.6	31.3 ± 1.5	40.6
6352	48.4 ± 1.6	58.9 ± 1.6	48.6	39.3 ± 1.6	31.7 ± 1.5	33.1
6354	70.2 ± 1.5	77.8 ± 1.3	64.7	8.1 ± 0.9	4.5 ± 0.7	12.1
7054	44.0 ± 1.6	54.6 ± 1.6	39.7	44.7 ± 1.6	37.2 ± 1.5	40.9
6355	67.2 ± 1.5	82.6 ± 1.2	55.3	9.5 ± 0.9	2.0 ± 0.4	19.2
7055	60.1 ± 1.6	73.1 ± 1.4	67.3	27.0 ± 1.4	14.6 ± 1.1	15.4
7707	71.6 ± 1.4	76.0 ± 1.4	67.3	16.3 ± 1.2	14.0 ± 1.1	13.9

Clinker No.	Aluminate		C_3A	Ferrite		C_4AF
	1400°C	1470°C		Bogue	1400°C	
7706	1.3 ± 0.4	1.0 ± 0.3	4.1	17.5 ± 1.2	14.6 ± 1.1	17.6
6351	11.0 ± 1.0	11.2 ± 1.0	14.0	6.5 ± 0.8	6.3 ± 0.8	10.0
6352	<1.0	<1.0	2.3	11.4 ± 1.0	8.7 ± 0.9	13.4
6354	<1.0	2.6 ± 0.5	3.0	20.5 ± 1.3	14.4 ± 1.1	16.8
7054	6.6 ± 0.8	5.1 ± 0.7	8.8	3.8 ± 0.6	2.3 ± 0.5	7.6
6355	16.3 ± 1.2	12.3 ± 1.1	12.9	6.3 ± 0.8	2.6 ± 0.5	8.9
7055	<1.0	<1.0	1.9	11.8 ± 1.0	10.1 ± 1.0	12.4
7707	8.0 ± 0.9	7.5 ± 0.8	9.3	2.1 ± 0.5	<1.0	6.1

この結果から以下のことがわかる。

- (1) 化学分析値が同一ならBogue式で得られる鉱物組成は1種類だが、実際は焼成温度が異なると鉱物組成は異なる。

(2) Bogue式はポイントカウント法よりも、C₃S量が少なめに、C₃A量とC₄AF量が多めになる傾向が受けられる。

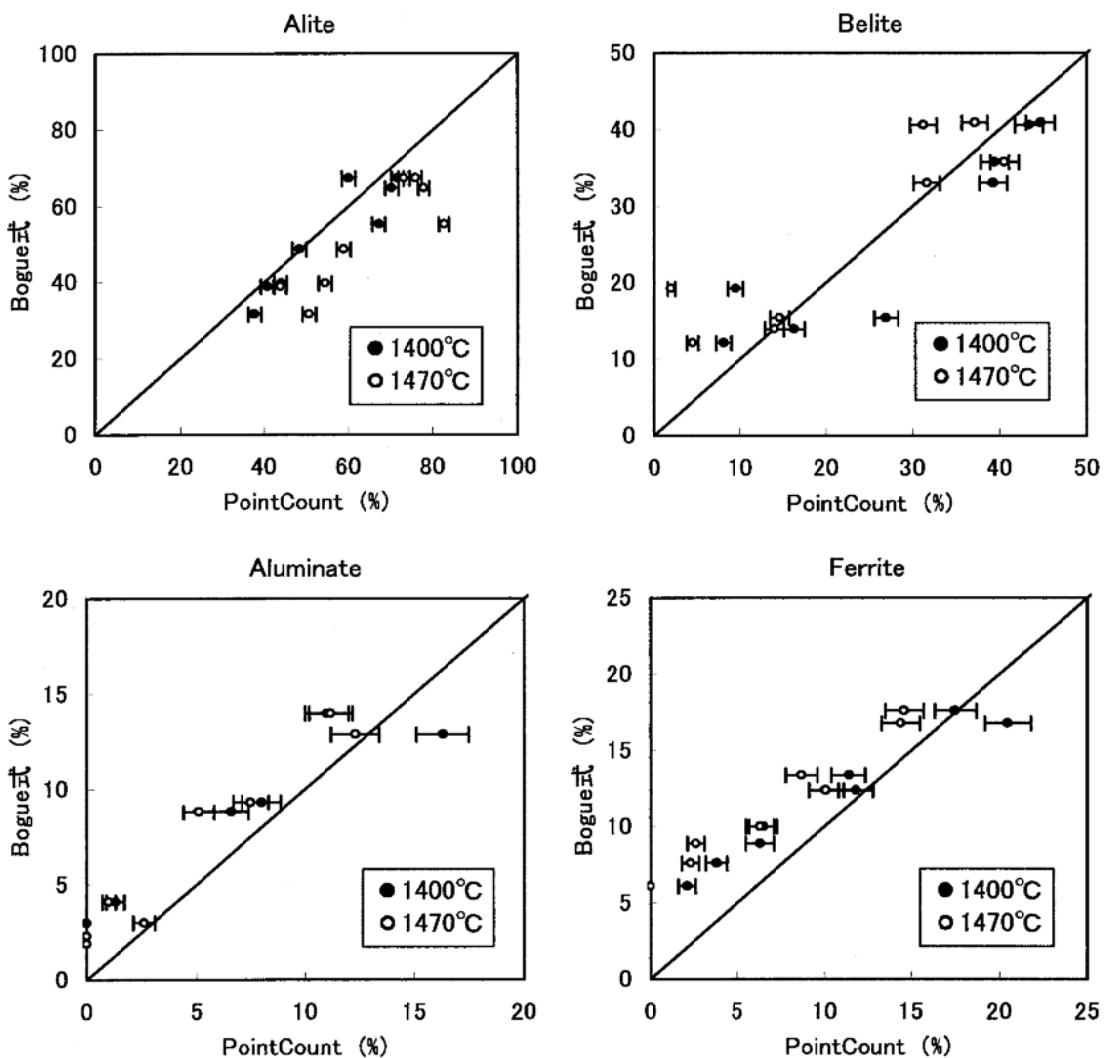


図-2.1 Bogue式で求めた鉱物組成とポイントカウント法での測定結果との比較²⁾

2.2.6 課題

Bogue式には次のような課題がある。

- (1) CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃の主成分量からのみで鉱物組成を算出しておらず、少量成分の固溶などによる鉱物組成の変化は考慮していない。
 - (2) またFeはすべてC₄AFを構成しているなど現実では考えにくい前提条件をもとに算出している。
 - (3) あくまで理論計算であり、焼成条件などの変化による差異は考慮されていない。
- この問題点を解決すべく、次節に記す様々な計算方法が提案されている。

2.3 Newkirk式

2.3.1 前提条件

Newkirkは、アルカリ含有クリンカーの観察とポルトランドセメントクリンカーでの Na_2O ならびに K_2O の挙動調査を実施した。その結果、焼成中にアルカリは SO_3 と優先的に反応しアルカリ硫酸塩となり、 SO_3 より過剰のアルカリは主成分と反応して NC_8A_3 または $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ となると解析した。そして、このようなアルカリによるクリンカー鉱物組成の変化を考慮して、Bogue式を修正した鉱物組成計算式を提案した³⁾。

Newkirk式の前提条件は次の通りである。

- (1)セメント中には Na_2SO_4 、 K_2SO_4 が優先的に生成。
- (2)これによりエーライトやビーライトに使用される SO_3 が減少。
- (3) $\text{R}_2\text{O}/\text{SO}_3$ モル比が1.0を超えると NC_8A_3 と $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ が生成する。

注) R_2O とは全アルカリ量である。

2.3.2 Newkirk式

前提条件からエーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトを求める式は次の通りである。ここで CaO は、 CaO 化学分析値からf. CaO 値を引いた値を用いるのが望ましい。

- (1) $\text{R}_2\text{O}:\text{SO}_3$ モル比 ≤ 1.0

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{S} &= 4.0710\text{CaO} - 6.7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4296\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7.6024\text{SiO}_2 - 2.8516\text{SO}_3 + 3.6826\text{Na}_2\text{O} \\ &\quad + 2.4238\text{K}_2\text{O} \end{aligned} \quad (\text{式}-2.5)$$

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{S} &= 5.0683\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0784\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8.6024\text{SiO}_2 + 2.1511\text{SO}_3 - 2.7780\text{Na}_2\text{O} - 1.8284\text{K}_2\text{O} \\ &\quad - 3.0710\text{CaO} \end{aligned} \quad (\text{式}-2.6)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2.6504\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.6918\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.7)$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3.0430\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.8)$$

$$\text{CaSO}_4 = 1.7005\text{SO}_3 - 2.1960\text{Na}_2\text{O} - 1.4453\text{K}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2.2914\text{Na}_2\text{O}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 = 1.8500\text{K}_2\text{O}$$

- (2) $\text{R}_2\text{O}:\text{SO}_3$ モル比 > 1.0

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{S} &= 4.0710\text{CaO} - 6.7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4296\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7.6024\text{SiO}_2 - 2.8516\text{SO}_3 + 3.6826\text{Na}_2\text{O} \\ &\quad + 2.4238\text{K}_2\text{O} \end{aligned} \quad (\text{式}-2.9)$$

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{S} &= 5.0683\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0784\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8.6024\text{SiO}_2 + 2.1511(12\text{Ks} + 1)\text{SO}_3 - 2.7780\text{Na}_2\text{O} \\ &\quad - 23.769\text{K}_2\text{O} - 3.0710\text{CaO} \end{aligned} \quad (\text{式}-2.10)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2.6504\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.6918\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10.124(1-\text{Ks})\text{SO}_3 - 13.074\text{Na}_2\text{O} \quad (\text{式}-2.11)$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3.0430\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.12)$$

$$\text{NC}_8\text{A}_3 = 13.170\text{Na}_2\text{O} - 10.198(1-\text{Ks})\text{SO}_3$$

$$\text{KC}_{23}\text{S}_{12} = 22.345\text{K}_2\text{O} - 26.290\text{Ks}(\text{SO}_3)$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1.7743(1-\text{Ks})\text{SO}_3$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 = 2.1765\text{Ks}(\text{SO}_3)$$

Ks を決定するには、まずrとKcを求める。

$$r = (0.8500K_2O + 1.2915Na_2O)/SO_3 ; R_2O/SO_3 \text{モル比}$$

$$Kc = 0.8500K_2O/(r \times SO_3)$$

$$= 0.8500K_2O/(0.8500K_2O + 1.2915Na_2O) ; K_2O/R_2O \text{モル比}$$

そこで K_s は次のようになる。

$$r \leq 1.0$$

$$K_s = K_c$$

$$r > 1.0 \text{かつ } 0 < K_c < (0.75/r)$$

$$K_s = rK_c$$

$$r > 1.0 \text{かつ } (0.75/r) \leq K_c \leq ((r - 0.25)/r)$$

$$K_s = 0.75$$

$$r > 1.0 \text{かつ } ((r - 0.25)/r) < K_c < 1.0$$

$$K_s = 1 - r \times (1 - K_c)$$

2.3.3 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$N ; r = (0.8500K_2O + 1.2915Na_2O)/SO_3 \\ = (0.8500 \times 0.79 + 1.2915 \times 0.44)/0.54 = 2.2959$$

$$Kc = 0.8500K_2O/(0.8500K_2O + 1.2915Na_2O) \\ = 0.8500 \times 0.79 / (0.8500 \times 0.79 + 1.2915 \times 0.44) = 0.5416$$

$$0.75/r = 0.3266$$

$$(r - 0.25)/r = 0.8911$$

したがって

$$r > 1.0 \text{かつ } (0.75/r) < K_c < ((r - 0.25)/r) \text{ となり、}$$

$$K_s = 0.75$$

鉱物組成を計算すると次のようになる。

$$C_3S = 4.0710CaO - 6.7187Al_2O_3 - 1.4296Fe_2O_3 - 7.6024SiO_2 - 2.8516SO_3 + 3.6826Na_2O \\ + 2.4238K_2O$$

$$= 4.7010 \times (64.1 - 0.08) - 6.7187 \times 5.87 - 1.4296 \times 3.35 - 7.6024 \times 22.93$$

$$- 2.8516 \times 0.54 + 3.6826 \times 0.44 + 2.4238 \times 0.79$$

$$= 44.1$$

$$C_2S = 5.0683Al_2O_3 + 1.0784Fe_2O_3 + 8.6024SiO_2 + 2.1511(12K_s + 1)SO_3 - 2.7780Na_2O \\ - 23.769K_2O - 3.0710CaO$$

$$= 5.0683 \times 5.87 + 1.0784 \times 3.35 + 8.6024 \times 22.93 + 2.1511 \times (12 \times 0.75 + 1) \times 0.54$$

$$- 2.7780 \times 0.44 - 23.769 \times 0.79 - 3.0710 \times (64.10 - 0.08)$$

$$= 25.6$$

$$C_3A = 2.6504Al_2O_3 - 1.6918Fe_2O_3 + 10.124(1 - K_s)SO_3 - 13.074Na_2O \\ = 2.6504 \times 5.87 - 1.6918 \times 3.35 + 10.124 \times (1 - 0.75) \times 0.54 - 13.074 \times 0.44$$

$$= 5.5$$

$$C_4AF = 3.0430Fe_2O_3$$

$$= 3.0430 \times 3.35$$

$$= 10.2$$

M ; 同様に計算すると

$$C_3S = 48.1\%、C_2S = 30.8\%、C_3A = 6.5\%、C_4AF = 11.3\% \text{ となる。}$$

2.3.4 課題

Newkirk式では、アルカリによるクリンカー鉱物組成の変化を考慮してBogue式を修正したが、次のような課題が残る。

- (1) Mgなど少量成分の固溶による鉱物組成(特にエーライト量)の変化は考慮していない。
- (2) 実際にはFeはC₄AF以外の鉱物に固溶していることが知られているが、本式ではすべてC₄AFになると仮定している。

2.4 Lea式

2.4.1 前提条件

本節ではLea式を紹介する⁴⁾。Leaらはクリンカー焼成時の冷却過程の違いにより生成する鉱物相の差について研究した。具体的には、完全結晶化(Bogue式)、1450°Cから完全ガラス化、1450°C液相のみ独立結晶化の3種について考えた。その結果、Lea式では間隙相はC₃AとC₄AFとさらにC₁₂A₇(12CaO·7Al₂O₃)が存在すると定めている。

2.4.2 Lea式

前提条件からエーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、アルミネート(C₃A)、フェライト(C₄AF)、12CaO·7Al₂O₃(C₁₂A₇)を求める式は次の通りである。ここでCaOは、CaO化学分析値からf.CaO値を引いた値を用いるのが望ましい。

$$(1) Al_2O_3/Fe_2O_3 = 0.9 \sim 1.7$$

Bogue式のまま

$$(2) Al_2O_3/Fe_2O_3 = 1.7 \sim 6.1$$

$$C_3S = C_3S(\text{Bogue}) + (1.8X - 2.8Y) \quad (\text{式}-2.13)$$

$$C_2S = C_2S(\text{Bogue}) + (2.1Y - 1.4X) \quad (\text{式}-2.14)$$

$$C_3A = C_3A(\text{Bogue}) + (2.5Y - 1.6X) \quad (\text{式}-2.15)$$

$$C_4AF = C_4AF(\text{Bogue}) \quad (\text{式}-2.16)$$

$$C_{12}A_7 = 1.2X - 1.8Y \quad (\text{式}-2.17)$$

ここで、X=Al₂O₃、Y=Fe₂O₃ を示す。

2.4.3 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$N ; Al_2O_3/Fe_2O_3 = 5.87/3.35 = 1.752$$

$$C_3S = C_3S(\text{Bogue}) + (1.8X - 2.8Y)$$

$$\begin{aligned}
&= 42.1 + (1.8 \times 5.87 - 2.8 \times 3.35) = 43.2 \\
C_2S &= C_2S(\text{Bogue}) + (2.1Y - 1.4X) \\
&= 34.1 + (2.1 \times 3.35 - 1.4 \times 5.87) = 32.9 \\
C_3A &= C_3A(\text{Bogue}) + (2.5Y - 1.6X) \\
&= 9.9 + (2.5 \times 3.35 - 1.6 \times 5.87) = 8.9 \\
C_4AF &= C_4AF(\text{Bogue}) \\
&= 10.2 \\
C_{12}A_7 &= 1.2X - 1.8Y \\
&= 1.2 \times 5.87 - 1.8 \times 3.35 = 1.0
\end{aligned}$$

M ; 同様に計算すると

$$Al_2O_3/Fe_2O_3 = 4.92/3.72 = 1.322$$

したがってBogue式の通り。

$C_3S = 48.0\%$ 、 $C_2S = 31.0\%$ 、 $C_3A = 6.8\%$ 、 $C_4AF = 11.3\%$ となる。

2.4.4 課題

Lea式は、クリンカー焼成時の冷却過程により生成する鉱物の差を考慮してBogue式を修正した。次の課題が残る。

- (1) Al_2O_3 ならびに Fe_2O_3 による補正を行ったのみで、アルカリをはじめとする他の少量成分による影響は考慮していない。
- (2) 冷却過程を考慮したのみで、焼成時の雰囲気等の影響は考慮されていない。

2.5 Holderbank式

2.5.1 前提条件

本節ではHolderbank式を紹介する^{5), 6)}。経験則を基にしてBogue式から求めたクリンカー鉱物組成を MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 量を使用して補正を行う計算式である。

2.5.2 Holderbank式

エーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)、アルミニネート(C_3A)、フェライト(C_4AF)を求める式は次の通りである。ここで CaO は、 CaO 化学分析値からf. CaO 値を引いた値を用いるのが望ましい。

$$C_3S = C_3S(\text{Bogue}) + 4.0MgO + 5.5K_2O \quad (\text{式}-2.18)$$

$$C_2S = C_2S(\text{Bogue}) - 1.5MgO - 2.2K_2O \quad (\text{式}-2.19)$$

$$C_3A = C_3A(\text{Bogue}) + 7.8Na_2O + 1.5AM - 2.1SO_3 - 5 \quad (\text{式}-2.20)$$

$$C_4AF = C_4AF(\text{Bogue}) - 6.5Na_2O - 1.7AM + 5.0Mn_2O_3 + 3 \quad (\text{式}-2.21)$$

ここで、 $AM = Al_2O_3/Fe_2O_3 (= IM$; 鉄率)

2.5.3 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$\begin{aligned} N ; C_3S &= C_3S(\text{Bogue}) + 4.0MgO + 5.5K_2O \\ &= 42.1 + (4.0 \times 1.85 + 5.5 \times 0.79) = 53.8 \\ C_2S &= C_2S(\text{Bogue}) - 1.5MgO - 2.2K_2O \\ &= 34.1 - (1.5 \times 1.85 + 2.2 \times 0.79) = 29.6 \\ C_3A &= C_3A(\text{Bogue}) + 7.8Na_2O + 1.5Al_2O_3 - 2.1SO_3 - 5 \\ &= 9.9 + 7.8 \times 0.44 + 1.5 \times (5.87/3.35) - 2.1 \times 0.54 - 5 = 9.8 \\ C_4AF &= C_4AF(\text{Bogue}) - 6.5Na_2O - 1.7Al_2O_3 + 5.0Mn_2O_3 + 3 \\ &= 10.2 - 6.5 \times 0.44 - 1.7 \times (5.87/3.35) + 5 \times 0 + 3 = 7.4 \end{aligned}$$

M ; 同様に計算すると

$C_3S = 55.4\%$ 、 $C_2S = 28.2\%$ 、 $C_3A = 4.1\%$ 、 $C_4AF = 11.0\%$ となる。

2.5.4 課題

Holderbank式は、MgO、K₂O、Na₂O、SO₃量を考慮してBogue式を修正した。以下の課題がある。

- ・経験則のため、少量成分などの量が大きく異なると計算結果に差異が生じる。

2.6 山口-高木式

2.6.1 前提条件

本節では山口氏ならびに高木氏により導き出されたクリンカー鉱物組成の計算方法⁷⁾を紹介する。

Bogue式より求めたクリンカー鉱物組成は、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線回折などの実測値と食い違うことが少なくない。そこで表-2.4に示す化学分析値をもつクリンカーを様々な試験方法で分析し、各クリンカー鉱物中の化学成分を測定した。その結果を表-2.5に示す。これより各クリンカー鉱物の詳細な化学組成を表-2.6に示す通り決定した。この各クリンカー鉱物の化学組成を用いて鉱物組成を計算する。

ここで使用したクリンカーの化学分析値は表-2.4の通りで、諸係数は次の範囲であった。

$$HM = 1.99 \sim 2.34$$

$$SM = 2.43 \sim 4.49$$

$$IM = 1.32 \sim 21.43$$

表-2.4 各種クリンカーの化学分析値(%)⁷⁾

Clinker	ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f. CaO
N ₁	0.43	0.01	22.66	5.03	2.96	64.31	1.40	1.18	0.55	1.07	0.65
N ₂	0.73	0.01	22.93	5.87	3.35	64.10	1.85	0.54	0.44	0.79	0.08
N ₃	0.77	0.01	23.11	4.73	3.17	65.76	1.67	0.39	0.44	0.98	0.00
N ₄	0.44	0.22	21.15	5.55	3.17	65.31	3.36	0.46	0.21	0.53	0.31
N ₅	0.93	0.02	23.14	5.65	3.22	64.60	1.68	0.64	0.17	0.61	0.12
R	0.70	0.03	22.41	5.28	2.74	67.33	1.32	0.06	0.07	0.21	0.30
M ₁	0.78	0.02	23.41	4.92	3.72	64.97	1.41	0.45	0.16	0.32	0.02
M ₂	0.75	0.01	23.36	5.02	3.60	65.10	1.57	0.33	0.17	0.34	0.03
W ₁	1.34	0.05	23.27	5.33	0.29	66.31	1.44	0.26	0.48	0.11	0.67
W ₂	1.65	0.04	23.15	4.93	0.23	66.24	1.41	0.30	0.33	0.14	1.71

表-2.5(a) 各クリンカ一鉱物の化学分析値(エーライト；%)⁷⁾

Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
N ₁	24.15	1.30	0.66	72.76	1.10	0.00	0.03	0.00
N ₂	25.13	1.17	0.61	71.46	1.40	0.00	0.05	0.18
N ₃	24.10	1.20	0.61	72.74	1.16	0.05	0.09	0.05
N ₄	difficult to separate							
N ₅	23.95	1.49	0.47	72.54	1.16	0.25	0.03	0.11
R	24.10	1.38	0.41	73.05	0.94	0.05	0.02	0.05
M ₁	24.72	1.36	0.77	71.85	1.01	0.16	0.05	0.08
M ₂	25.66	0.59	0.45	71.98	1.23	0.00	0.03	0.06
W ₁	25.71	0.37	0.28	72.53	0.93	0.07	0.11	0.00
W ₂	25.52	1.16	0.24	71.94	1.00	0.11	0.00	0.03

表-2.5(b) 各クリンカ一鉱物の化学分析値(ビーライト；%)⁷⁾

Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
N ₁	31.85	2.68	1.25	62.53	0.74	0.27	0.36	0.32
N ₂	33.17	1.61	1.05	62.38	0.79	0.05	0.46	0.49
N ₃	31.62	1.99	0.78	63.86	0.60	0.26	0.40	0.49
N ₄	difficult to separate							
N ₅	31.52	2.38	1.43	63.51	0.89	0.00	0.16	0.11
R	31.68	2.99	1.03	62.65	1.02	0.08	0.08	0.49
M ₁	30.66	2.41	1.29	63.79	0.72	0.52	0.22	0.39
M ₂	31.36	2.81	1.63	62.35	0.60	0.50	0.25	0.50
W ₁	32.92	0.49	0.16	65.09	0.53	0.32	0.33	0.16
W ₂	31.80	1.94	0.10	64.33	0.62	0.50	0.58	0.13

表-2.5(c) 各クリンカー鉱物の化学分析値(フェライト；%)⁷⁾

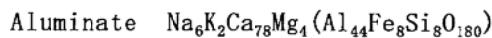
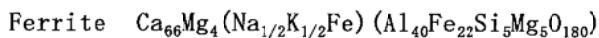
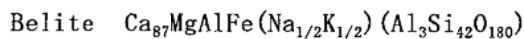
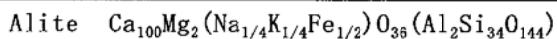
Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
N ₁	4.3	25.1	20.0	45.5	4.2	0.0	0.6	0.6
N ₂	3.0	24.6	22.2	44.9	4.3	0.0	0.6	0.5
N ₃	4.3	24.3	22.1	44.5	4.2	0.0	0.3	0.3
M ₁	4.2	22.7	21.9	46.4	4.5	0.0	0.2	0.1

表-2.5(d) 各クリンカー鉱物の化学分析値(アルミニネート；%)⁷⁾

Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
N ₁	4.6	27.2	11.4	53.0	2.2	0.0	1.5	0.1
N ₂	7.1	27.5	6.0	53.4	2.2	0.0	2.0	1.8
N ₃	5.8	28.7	5.3	54.8	2.2	0.0	1.7	0.8
M ₁	5.0	21.4	16.0	54.2	2.2	0.0	0.3	0.9

表-2.6 ポルトランドセメントクリンカーの各鉱物の化学組成(%)⁷⁾

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Alite	24.83	1.24	0.49	72.23	0.98	0.09	0.14
Belite	32.50	2.63	1.03	62.83	0.52	0.20	0.30
Ferrite	3.61	24.51	22.08	44.50	4.36	0.37	0.57
Aluminate	5.88	27.43	7.81	53.49	1.97	2.27	1.15



2.6.2 山口-高木式

山口-高木式でのエーライト、ビーライト、アルミニネート、フェライトを求める式は次の通りである。ここでCaOは、CaO化学分析値からf.CaO値を引いた値を用いるのが望ましい。

$$\text{C}_3\text{S} = 3.9326 \times \text{CaO} - 7.1061 \times \text{SiO}_2 - 6.1696 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.0847 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.22)$$

$$\text{C}_2\text{S} = -3.0238 \times \text{CaO} + 8.5920 \times \text{SiO}_2 + 3.9762 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2755 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.23)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 0.0937 \times \text{CaO} - 0.4172 \times \text{SiO}_2 + 5.2442 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 5.9420 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.24)$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 0.0206 \times \text{CaO} - 0.0955 \times \text{SiO}_2 - 1.9035 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 6.6160 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.25)$$

2.6.3 山口-高木式の導き方

表-2.6より化学組成値とクリンカー鉱物組成には次の関係が導き出せる。

$$\text{CaO} = 0.7223 \times \text{C}_3\text{S} + 0.6283 \times \text{C}_2\text{S} + 0.5349 \times \text{C}_3\text{A} + 0.4450 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{①式}$$

$$\text{SiO}_2 = 0.2483 \times \text{C}_3\text{S} + 0.3250 \times \text{C}_2\text{S} + 0.0588 \times \text{C}_3\text{A} + 0.0361 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{②式}$$

$$Al_2O_3 = 0.0124 \times C_3S + 0.0263 \times C_2S + 0.2743 \times C_3A + 0.2451 \times C_4AF \dots \text{③式}$$

$$Fe_2O_3 = 0.0049 \times C_3S + 0.0103 \times C_2S + 0.0781 \times C_3A + 0.2208 \times C_4AF \dots \text{④式}$$

①②③④式の連立方程式を解くと、山口-高木式が得られる。

2.6.4 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$N ; \text{ 計算に使用するバルククリンカー } CaO = 64.10 - 0.08 = 64.02$$

$$\begin{aligned} C_3S &= 3.9326 \times CaO - 7.1061 \times SiO_2 - 6.1696 \times Al_2O_3 - 0.0847 \times Fe_2O_3 \\ &= 3.9326 \times 64.02 - 7.1061 \times 22.93 - 6.1696 \times 5.87 - 0.0847 \times 3.35 \\ &= 52.9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2S &= -3.0238 \times CaO + 8.5920 \times SiO_2 + 3.9762 \times Al_2O_3 + 0.2755 \times Fe_2O_3 \\ &= -3.0238 \times 64.02 + 8.5920 \times 22.93 + 3.9762 \times 5.87 + 0.2755 \times 3.35 \\ &= 27.7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_3A &= 0.0937 \times CaO - 0.4172 \times SiO_2 + 5.2442 \times Al_2O_3 - 5.9420 \times Fe_2O_3 \\ &= 0.0937 \times 64.02 - 0.4172 \times 22.93 + 5.2442 \times 5.87 - 5.9420 \times 3.35 \\ &= 7.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_4AF &= 0.0206 \times CaO - 0.0955 \times SiO_2 - 1.9035 \times Al_2O_3 + 6.6160 \times Fe_2O_3 \\ &= 0.0206 \times 64.02 - 0.0955 \times 22.93 - 1.9035 \times 5.87 + 6.6160 \times 3.35 \\ &= 10.1 \end{aligned}$$

M ; 同様に計算すると

$$C_3S = 59.0\%、C_2S = 25.3\%、C_3A = 0.0\%、C_4AF = 14.3\% \text{ となる。}$$

2.6.5 課題

山口-高木式では、表-2.4に示す10種類のクリンカーからクリンカー鉱物の平均的な化学組成を求め、鉱物組成の計算に使用した。したがって、求めようとするクリンカーやセメントのクリンカーグループの実際の化学組成がこの平均的な化学組成と大きくずれている場合は、鉱物組成の計算結果は実際とは異なる。

例えば C_3A 量は下式で示されており、 SiO_2 項ならびに Fe_2O_3 項がマイナスであることから、 CaO 量が少なく SiO_2 量が多い低発熱型のセメントや Fe_2O_3 量が多いセメントでは C_3A 量はマイナスになってしまう。

$$C_3A = 0.0937 \times CaO - 0.4172 \times SiO_2 + 5.2442 \times Al_2O_3 - 5.9420 \times Fe_2O_3$$

例1) $CaO=65\%$ 、 $SiO_2=25\%$ 、 $Al_2O_3=4\%$ 、 $Fe_2O_3=3\%$ では、 $C_3A = -1.2\%$

例2) $CaO=66\%$ 、 $SiO_2=22\%$ 、 $Al_2O_3=4\%$ 、 $Fe_2O_3=4\%$ では、 $C_3A = -5.8\%$

2.7 Harrison式

2.7.1 前提条件

本節ではHarrisonらにより導き出された計算方法⁸⁾を紹介する。Harrisonらは典型的なクリンカーに含まれる主鉱物をEPMAならびにSEMで分析した。結果を表-2.7に示す。この結果より山口-高木式を改良した組成計算式を提案した。ちなみにフェライトの組成は $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_5$ と定めた。

ここで使用したクリンカーの諸係数は次の通りであった。

$\text{HM}=2.15$ 、 $\text{SM}=2.44$ 、 $\text{IM}=1.78$

表-2.7 ポルトランドセメントクリンカーの各鉱物の化学組成(%)⁸⁾

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alite	72.6	25.8	1.0	0.4
Belite	63.2	31.8	2.1	0.8
Aluminate	56.0	4.2	31.3	5.0
Ferrite	47.4	3.8	22.1	19.6

2.7.2 Harrison式

Harrison式でのエーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトを求める式は次の通りである。ここでCaOは、CaO化学分析値からf. CaO値を引いた値を用いるのが望ましい。

$$\text{C}_3\text{S} = 4.452 \times \text{CaO} - 8.372 \times \text{SiO}_2 - 6.564 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.743 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.26)$$

$$\text{C}_2\text{S} = -3.627 \times \text{CaO} + 9.994 \times \text{SiO}_2 + 4.947 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.255 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.27)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 0.074 \times \text{CaO} - 0.287 \times \text{SiO}_2 + 3.806 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 4.415 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.28)$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 0.038 \times \text{CaO} - 0.164 \times \text{SiO}_2 - 1.039 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 6.213 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.29)$$

2.7.3 Harrison式の導き方

表-2.7より化学組成値とクリンカー鉱物組成には次の関係が導き出せる。

$$\text{CaO} = 0.726 \times \text{C}_3\text{S} + 0.632 \times \text{C}_2\text{S} + 0.560 \times \text{C}_3\text{A} + 0.474 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{①式}$$

$$\text{SiO}_2 = 0.258 \times \text{C}_3\text{S} + 0.318 \times \text{C}_2\text{S} + 0.042 \times \text{C}_3\text{A} + 0.038 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{②式}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.010 \times \text{C}_3\text{S} + 0.021 \times \text{C}_2\text{S} + 0.313 \times \text{C}_3\text{A} + 0.221 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{③式}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.004 \times \text{C}_3\text{S} + 0.008 \times \text{C}_2\text{S} + 0.050 \times \text{C}_3\text{A} + 0.196 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{④式}$$

①②③④式の連立方程式を解くと、Harrison式が得られる。

2.7.4 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$N ; \text{ 計算に使用するバルククリンカーCaO} = 64.10 - 0.08 = 64.02$$

$$\text{C}_3\text{S} = 4.452 \times \text{CaO} - 8.372 \times \text{SiO}_2 - 6.564 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.743 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\begin{aligned}
&= 4.452 \times 64.02 - 8.372 \times 22.93 - 6.564 \times 5.87 - 1.743 \times 3.35 \\
&= 48.7 \\
C_2S &= -3.627 \times CaO + 9.994 \times SiO_2 + 4.947 \times Al_2O_3 + 1.255 \times Fe_2O_3 \\
&= -3.627 \times 64.02 + 9.994 \times 22.93 + 4.947 \times 5.87 + 1.255 \times 3.35 \\
&= 30.2 \\
C_3A &= 0.074 \times CaO - 0.287 \times SiO_2 + 3.806 \times Al_2O_3 - 4.415 \times Fe_2O_3 \\
&= 0.074 \times 64.02 - 0.287 \times 22.93 + 3.806 \times 5.87 - 4.415 \times 3.35 \\
&= 5.7 \\
C_4AF &= 0.038 \times CaO - 0.164 \times SiO_2 - 1.039 \times Al_2O_3 + 6.213 \times Fe_2O_3 \\
&= 0.038 \times 64.02 - 0.164 \times 22.93 - 1.039 \times 5.87 + 6.213 \times 3.35 \\
&= 13.4
\end{aligned}$$

M ; 同様に計算すると

$$C_3S = 54.4\%、C_2S = 27.4\%、C_3A = 0.4\%、C_4AF = 16.7\% \text{ となる。}$$

2.7.5 課題

Harrison式では、表-2.7に示すクリンカーからクリンカー鉱物の平均的な化学組成を求めて鉱物組成の計算に使用している。したがって求めようとするクリンカーやセメントのクリンカー鉱物の実際の化学組成がこの平均的な化学組成とずれている場合は、鉱物組成の計算結果は実際と異なる。

例えばC₃A量は下式で示されており、SiO₂項ならびにFe₂O₃項がマイナスであることから、CaO量が少なくSiO₂量が多い低発熱型のセメントやFe₂O₃量が多いセメントではC₃A量はマイナスになってしまう。

$$C_3A = 0.074 \times CaO - 0.287 \times SiO_2 + 3.806 \times Al_2O_3 - 4.415 \times Fe_2O_3$$

例1) CaO=65%、SiO₂=25%、Al₂O₃=4%、Fe₂O₃=3% では、C₃A = -0.4%

例2) CaO=66%、SiO₂=22%、Al₂O₃=4%、Fe₂O₃=4% では、C₃A = -3.9%

2.8 Taylor式

2.8.1 前提条件

本節では、Taylorにより導き出されたクリンカー鉱物組成の計算方法⁹⁾を紹介する。

Bogue式より求めたクリンカー鉱物組成は、光学顕微鏡やX線回折の組成結果と比べ、エーライト量が少なくなる。これはBogue式では、MgOはすべてペリクレースとして存在すると仮定していることからもっぱら生じている。実際には、MgOはペリクレースとしてだけでなく、エーライト等に固溶していることも知られている。そこでTaylor式ではMgOのエーライトへの固溶を考慮した。さらにEPMA等から得られた表-2.8に示す典型的なポルトランドセメントクリンカーの化学組成を想定し、鉱物組成を計算した。

MgOの固溶によるエーライト中のCaO量は次のように算出する。

(1) エーライト中に含まれるMgO量は、クリンカー中の全MgOの66.7%である。

- (2) エーライトにMgOは2.0%まで、 Fe_2O_3 は1.1%まで存在する。
- (3) 典型的なエーライトでは表-2.8に示す通りMgOが1.1%存在し、CaOは71.6%である。
- (4) 従って、 エーライト中CaO = $71.6 - [\text{CaO}]/[\text{MgO}] \times (0.667 \times \text{MgO} - 1.1)$
 $= 71.6 - 1.4 \times (0.667 \times \text{MgO} - 1.1)$ となる。

表-2.8 典型的なポルトランドセメントクリンカーの各鉱物中の化学成分量 (mass%)⁹⁾

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alite ¹⁾	0.1	1.1	1.0	25.2	0.2	0.0	0.1	71.6	0.0	0.0	0.7
Belite ²⁾	0.1	0.5	2.1	31.5	0.2	0.1	0.9	63.5	0.2	0.0	0.9
Aluminate ³⁾	1.0	1.4	31.3	3.7	0.0	0.0	0.7	56.6	0.2	0.0	5.1
Ferrite ⁴⁾	0.1	3.0	21.9	3.6	0.0	0.0	0.2	47.5	1.6	0.7	21.4
Aluminate ⁵⁾	0.6	1.2	28.9	4.3	0.0	0.0	4.0	53.9	0.5	0.0	6.6
Aluminate ⁶⁾	0.4	1.0	33.8	4.6	0.0	0.0	0.5	58.1	0.6	0.0	1.0
Ferrite ⁷⁾	0.1	2.8	15.2	3.5	0.0	0.0	0.2	46.0	1.7	0.7	29.8

- 1) For a clinker with 1 - 6.5% MgO and 2 - 8% Fe_2O_3 . More generally, %MgO = 0.667 × %MgO in clinkers, but not > 2.0%; % Fe_2O_3 = 0.25 × % Fe_2O_3 in clinker, but not > 1.1%; %CaO = 71.6 - 1.4 × (%MgO in alite - 1.1). The composition should be normalized to a total of 100%.
- 2) SO₃ higher in clinkers of high SO₃/(Na₂O + K₂O) ratio.
- 3) Cubic polymorph, normal in clinkers of low alkali content and Al₂O₃/Fe₂O₃ weight ratio <= 3.
- 4) Normal composition in clinkers with Al₂O₃/Fe₂O₃ weight ratio >= 1.5.
- 5) Orthorhombic or pseudo-tetragonal polymorphs, found in clinkers high in alkalis; Na/K ratio varies with that of the clinker.
- 6) Tentative composition for high Al component in white cement clinkers.
- 7) Tentative composition for high Fe component in sulphate resisting clinkers.

2.8.2 Taylor式

エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトを求める式は次の通りである。

$$C_3S = 4.641200 \times \text{CaO} - 8.838681 \times \text{SiO}_2 - 7.094597 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.554488 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.30)$$

$$C_2S = -3.724144 \times \text{CaO} + 10.29531 \times \text{SiO}_2 + 5.343733 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.065700 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.31)$$

$$C_3A = 0.117872 \times \text{CaO} - 0.369269 \times \text{SiO}_2 + 3.669829 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 3.955085 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.32)$$

$$C_4AF = -0.023283 \times \text{CaO} - 0.055816 \times \text{SiO}_2 - 0.867256 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 5.621492 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{式}-2.33)$$

なお、ここではC₃Aは立方晶のみで計算している。

2.8.3 Taylor式の導き方

表-2.8より化学組成値とクリンカー鉱物組成には次の関係が導き出せる。

$$\text{CaO} = 0.716 \times \text{C}_3\text{S} + 0.635 \times \text{C}_2\text{S} + 0.566 \times \text{C}_3\text{A} + 0.475 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{①式}$$

$$\text{SiO}_2 = 0.252 \times \text{C}_3\text{S} + 0.315 \times \text{C}_2\text{S} + 0.037 \times \text{C}_3\text{A} + 0.036 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{②式}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.010 \times \text{C}_3\text{S} + 0.021 \times \text{C}_2\text{S} + 0.313 \times \text{C}_3\text{A} + 0.219 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{③式}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.007 \times \text{C}_3\text{S} + 0.009 \times \text{C}_2\text{S} + 0.051 \times \text{C}_3\text{A} + 0.214 \times \text{C}_4\text{AF} \dots \text{④式}$$

①②③④式の連立方程式を解くと、Taylor式が得られる。これは表-2.8に示すクリンカー組成の場合である。実際にはMgOの固溶を考慮してエーライトCaO量を算出し、①式のCaOの係数0.716を変更して連立方程式を解かなければならない。

2.8.4 硫酸塩成分の計算

クリンカー(セメント)中のカリウム(K)、ナトリウム(Na)、硫黄(S)はクリンカー鉱物に固溶する他に、硫酸塩として存在する。この硫酸塩量を化学分析値より算出する。各成分は以下の記号で表し、セメント100g中のモル比率で表す。

$$K = \text{total K}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O} \text{化学分析値})$$

$$K_s = \text{硫酸塩中 K}_2\text{O}$$

$$N = \text{total Na}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} \text{化学分析値})$$

$$N_s = \text{硫酸塩中 Na}_2\text{O}$$

$$S = \text{total SO}_3 (\text{SO}_3 \text{化学分析値})$$

$$S_s = \text{硫酸塩中 SO}_3$$

$$Cs = \text{硫酸塩中 CaO}$$

(1) STEP1

$$R, k \text{ の算出}$$

$$R = S / (K + N) \quad k = K / N$$

(2) STEP2

$$S_s \text{ の算出}$$

$$R \leq 0.8 \text{ なら} \quad S_s = S$$

$$0.8 < R \leq 2 \text{ なら} \quad S_s = [1.0 - 0.25 \times (R - 0.8)] \times S$$

$$R > 2 \text{ なら} \quad S_s = 0.7 \times S$$

(3) STEP3

$$K_s, N_s \text{ の算出}$$

$$R \leq 0.8 \text{ かつ } k < 3.67 \quad K_s = 1.12 \times R \times K, \quad N_s = 0.56 \times R \times N$$

$$R > 0.8 \text{ かつ } k < 3.67 \quad K_s = 0.9 \times K, \quad N_s = 0.45 \times N$$

$$R \leq 0.8 \text{ かつ } k \geq 3.67 \quad K_s = 1.12 \times R \times K \times (K + N) / (1.12K + 0.56N)$$

$$N_s = 0.56 \times R \times N \times (K + N) / (1.12K + 0.56N)$$

$$R > 0.8 \text{ かつ } k \geq 3.67 \quad K_s = 0.9 \times K \times (K + N) / (1.12K + 0.56N),$$

$$N_s = 0.45 \times N \times (K + N) / (1.12K + 0.56N)$$

(4) STEP4

$$Cs \text{ の算出}$$

$$Cs = S_s - K_s - N_s$$

以上の方針において算出された硫酸塩中CaO(Cs)を化学分析値から差し引いて、CaO量としてTaylor式に用いる必要がある。

2.8.5 計算例

表-2.2に示す2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

$$N ; \text{ エーライト中 CaO 量} = 71.6 - 1.4 \times (0.667 \times \text{MgO} - 1.1)$$

$$= 71.6 - 1.4 \times (0.667 \times 1.85 - 1.1)$$

$$= 71.4$$

Cs算出 100g中モル比 S=0.00674、N=0.00709、K=0.00838
 $R=0.435, k=1.181 \rightarrow S_s=0.00674, K_s=0.00408, N_s=0.00172$
 $C_s=0.00674-0.00408-0.00172$
 $=0.00092\text{mol}/100\text{g} = 0.0517\text{mass\%}$

従って計算に使用するバルククリンカーCaO量は

$$\text{CaO} = 64.10 - 0.08 - 0.05 = 63.97$$

次の連立方程式を解く

$$\begin{aligned}\text{CaO} &= 0.714 \times C_3S + 0.635 \times C_2S + 0.566 \times C_3A + 0.475 \times C_4AF = 63.97 \\ \text{SiO}_2 &= 0.252 \times C_3S + 0.315 \times C_2S + 0.037 \times C_3A + 0.036 \times C_4AF = 22.93 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0.010 \times C_3S + 0.021 \times C_2S + 0.313 \times C_3A + 0.219 \times C_4AF = 5.87 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0.007 \times C_3S + 0.009 \times C_2S + 0.051 \times C_3A + 0.214 \times C_4AF = 3.35\end{aligned}$$

$$\text{よって } C_3S 47.1\%, C_2S 33.0\%, C_3A 7.4\%, C_4AF 11.0\%$$

M ; 同様に計算すると

$$C_3S=52.3\%、C_2S=30.7\%、C_3A=2.3\%、C_4AF=13.8\% \text{ となる。}$$

2.8.6 課題

Taylor式では表-2.8に示すクリンカーからクリンカー鉱物の平均的な化学組成を求めて、鉱物組成の計算に使用している。したがって求めようとするクリンカーやセメントのクリンカー鉱物の実際の化学組成がこの平均的な化学組成と大きくずれている場合は、鉱物組成の計算結果は実際と異なる。

例えば次のような低発熱型セメントのクリンカー化学組成ではC₃A量はマイナスになってしまう。

例) CaO=65%、SiO₂=25%、Al₂O₃=3.5%、Fe₂O₃=3.5%、MgO=1%、SO₃=0.5、Na₂O=0.2%、K₂O=0.3%

$$\downarrow$$

$$C_3S=48.0\%、C_2S=39.7\%、C_3A=-2.6\%、C_4AF=13.7\%$$

2.9 藤井-高橋式

2.9.1 前提条件

本節では藤井と高橋により導き出されたクリンカー鉱物組成の計算方法^{10)*}を紹介する。

Bogue式より求めたクリンカー鉱物組成は、光学顕微鏡や電子顕微鏡などの実測値と食い違うことが多い。藤井と高橋は近年のEPMAの性能向上に着目し、クリンカー鉱物の化学組成の分析例(表-2.9)から、バルククリンカーの化学組成とクリンカー鉱物の化学組成との間の関係を調べ、そこで見出された相関からクリンカー鉱物組成の計算方法を導き出した。具体的には、これまでに報

* セメント・コンクリート誌No. 536(1991年10月)の掲載記事には一部に誤りがあることを著者に確認の上、本稿では当該部分に修正を施した。

告されたEPMAなどのデータをもとに各クリンカー鉱物の化学組成における元素係数を以下のように検討した。

- (1) 定数とみなせるかどうか
- (2) (1)が困難なとき有効な代替係数が存在するか
- (3) 定数と認められない場合、鉱物成分濃度またはそのパラメータとバルククリンカーのそれらとの間に有意な相関を見出し
 - 1)これらを使って間接的に係数を決められないか
 - 2)異なる2つの鉱物間に同様の相関があれば、これを利用することができないか

以上のこととを検証した結果、次のようになった。

- (1) クリンカー鉱物のCaOeqとSiO₂濃度は一定である(表-2.9)
- (2) エーライト、ビーライト、フェライト中のFe₂O₃濃度はバルククリンカーのFe₂O₃含有量に比例する(図-2.2)
- (3) エーライト、ビーライト、フェライト中のAl₂O₃/Fe₂O₃質量比はバルククリンカーのAl₂O₃/Fe₂O₃質量比に比例する(図-2.3)
- (4) アルミネートのAl₂O₃濃度はフェライト中のAl₂O₃濃度の1.31倍である(図-2.4)
- (5) アルミネートのFe₂O₃濃度は、100-CaOeq濃度-SiO₂濃度-Al₂O₃濃度である

表-2.9 クリンカー鉱物の化学組成(%)¹⁰⁾

	CaOeq	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
elite	73.3	25.0	0.8 - 1.5	0.3 - 0.6
belite	65.0	31.6	1.5 - 2.8	0.6 - 1.1
aluminate	58.6	4.7	25.9 - 33.0	3.7 - 10.8
ferrite	52.5	3.3	19.8 - 25.2	18.0 - 24.0

CaOeq : 塩基性酸化物のCaO当量の濃度

$$\text{CaOeq} = \text{CaO} + 1.39\text{MgO} + 0.60\text{K}_2\text{O} + 0.90\text{Na}_2\text{O}$$

Al₂O₃とFe₂O₃ : バルククリンカーのAl₂O₃含有量が4 - 7mass%、
Fe₂O₃含有量が2 - 4mass%の範囲にある場合

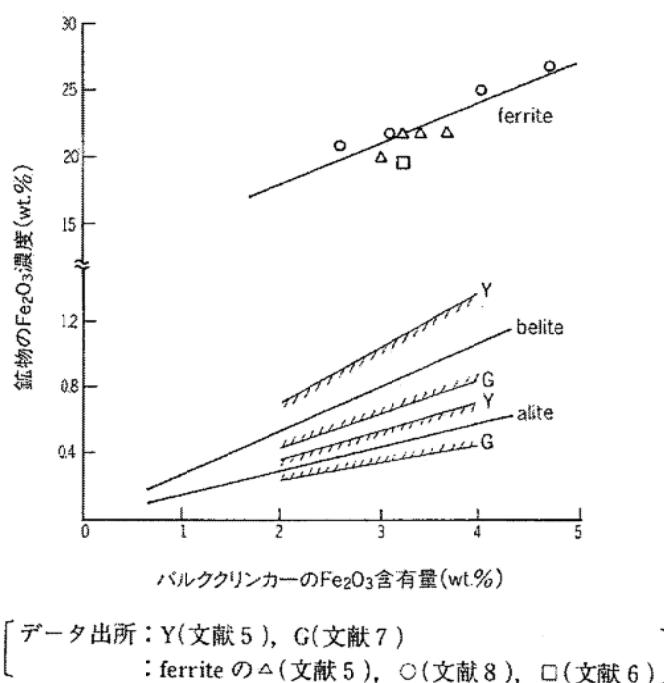
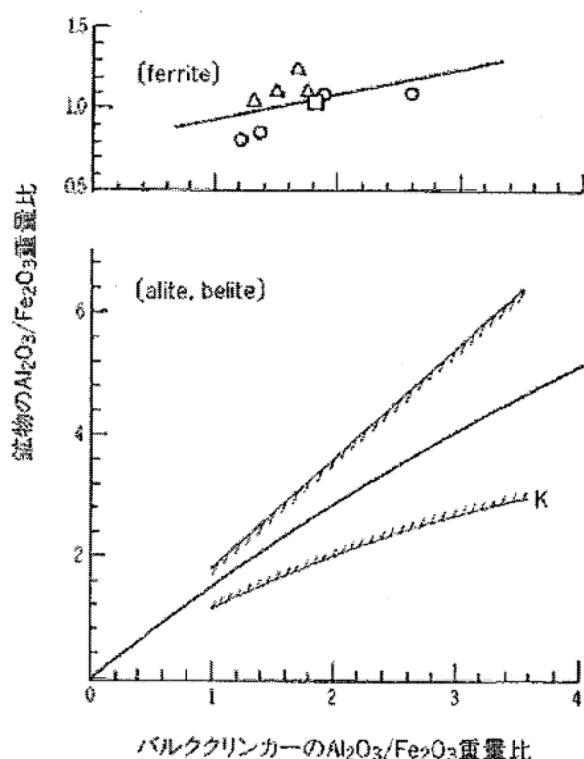


図-2.2 バルククリンカーの Fe_2O_3 含有量とエーライト、ビーライト、フェライトの Fe_2O_3 濃度との関係¹⁰⁾



[データ出所: G(文献7), K(文献8), ferrite は図-2.2と同じ]

図-2.3 バルククリンカーの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 質量比とエーライト、ビーライト、フェライトの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 質量比との関係¹⁰⁾

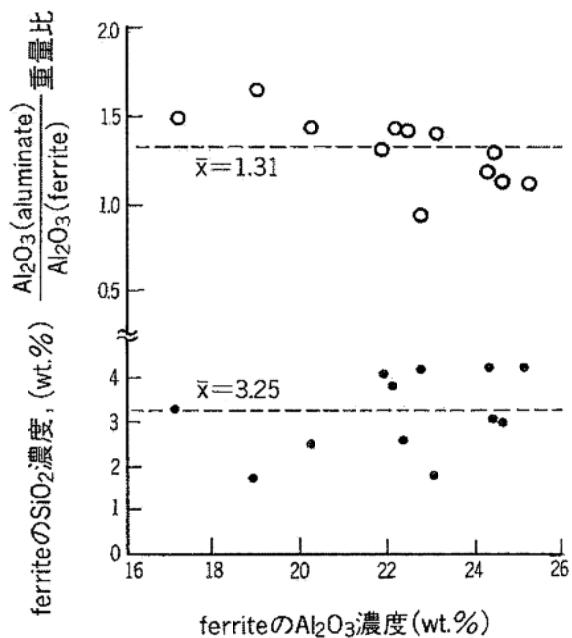


図-2.4 フェライトの Al_2O_3 濃度と SiO_2 濃度およびアルミネートの Al_2O_3 濃度/フェライトの Al_2O_3 濃度比との関係¹⁰⁾

2.9.2 藤井-高橋式

藤井-高橋式を以下に示す。各記号は次の意味を表している。

Ca-f 、 Sa-f 、 Aa-f 、 Fa-f	各相の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の濃度
Co 、 So 、 Ao 、 Fo	クリンカーの CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の質量含有率
Coeq	塩基性酸化物の CaO 当量の濃度
a 、 b 、 l 、 f	エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトへの所属を表す
$\text{K}_2\text{O}_{(-s)}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_{(-s)}$	クリンカー中に硫酸塩として存在しないアルカリ量
Keq 、 $\text{Keq}_{(s)}$	全アルカリ含有量(Keq)、水溶性アルカリ量($\text{Keq}_{(s)}$)

【STEP1】 Coeq 、 So 、 Ao 、 Fo の決定

$$\text{Coeq} = \text{CaO} + 1.39 \times \text{MgO} + 0.60 \times \text{K}_2\text{O}_{(-s)} + 0.90 \times \text{Na}_2\text{O}_{(-s)}$$

$$\text{CaO} = \text{クリンカー-CaO-f.CaO}$$

$$\text{K}_2\text{O}_{(-s)} = \text{K}_2\text{O} - \Phi s / (1 + \Phi s) \times \text{Keq}_{(s)}$$

$$\text{Na}_2\text{O}_{(-s)} = \text{Na}_2\text{O} - 0.658 \times 1 / (1 + \Phi s) \times \text{Keq}_{(s)}$$

$$\Phi s = \underline{2 \times 0.658 \times \text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}} \quad (\text{下線が修正箇所})$$

$$\text{Keq}_{(s)} = (\text{MS} < 0.5) \quad \text{MS} \times \text{Keq}$$

$$(0.5 \leq \text{MS} \leq 1.0) \quad (0.2 + 0.6 \times \text{MS}) \times \text{Keq}$$

$$(\text{MS} > 1.0) \quad 0.8 \times \text{Keq}$$

$$\text{MS} = \text{SO}_3 / (0.85 \times \text{Keq})$$

$$\text{Keq} = \text{K}_2\text{O} + 1.52 \times \text{Na}_2\text{O}$$

So 、 Ao 、 Fo =バルククリンカーのそれぞれの含有量

【STEP2】Ca、Cb、Cl、Cf、Sa、Sb、Sl、Sfの決定(表-2.9の数値)

$$Ca = 0.733, Cb = 0.650, Cl = 0.586, Cf = 0.525$$

$$Sa = 0.250, Sb = 0.316, Sl = 0.047, Sf = 0.033$$

【STEP3】Fa、Fb、Ffの決定(図-2.2より)

$$Fa = 0.147x, Fb = 0.267x, Ff = 3.06x + 11.84 ; x = \text{パルククリンカー中の} Fe_2O_3 \text{含有量}$$

【STEP4】Aa、Ab、Afの決定(図-2.3)

$$\text{エーライト、ビーライト } y = -0.076x^2 + 1.58x$$

$$\text{フェライト } y = 0.153x + 0.782$$

$$x = \text{パルククリンカーにおける} Al_2O_3/Fe_2O_3$$

$$y = \text{鉱物の化学組成における} Al_2O_3/Fe_2O_3$$

【STEP5】Al、Flの決定

$$Al = 1.31 \times Af$$

$$Fl = (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \text{合量} - Al = (100 - 58.6 - 4.7) - Al = 36.7 - Al$$

【STEP6】四元一次方程式を解く

$$Ca \times A + Cb \times B + Cl \times L + Cf \times F = Coeq \quad (\text{式-2.34})$$

$$Sa \times A + Sb \times B + Sl \times L + Sf \times F = So \quad (\text{式-2.35})$$

$$Aa \times A + Ab \times B + Al \times L + Af \times F = Ao \quad (\text{式-2.36})$$

$$Fa \times A + Fb \times B + Fl \times L + Ff \times F = Fo \quad (\text{式-2.37})$$

2.9.3 計算例

表-2.2に示した2種類のクリンカーの鉱物組成を計算する。

N ;

【STEP1】Coeq、So、Ao、Foの決定

$$Keq = K_2O + 1.52 \times Na_2O = 0.79 + 1.52 \times 0.44 = 1.458$$

$$MS = S_{O_3} / (0.85 \times Keq) = 0.54 / (0.85 \times 1.458) = 0.4357$$

$$\Phi s = 2 \times 0.658 \times K_2O / Na_2O = 2 \times 0.658 \times 0.79 / 0.44 = 2.363$$

$$Keq_{(s)} = (MS < 0.5) MS \times Keq = 0.4357 \times 1.458 = 0.6352$$

$$K_2O_{(-s)} = K_2O - \Phi s / (1 + \Phi s) \times Keq_{(s)} \\ = 0.79 - 2.363 / (1 + 2.363) \times 0.6352 = 0.3437$$

$$Na_2O_{(-s)} = Na_2O - 0.658 \times 1 / (1 + \Phi s) \times Keq_{(s)} \\ = 0.44 - 0.658 \times 1 / (1 + 2.363) \times 0.6352 = 0.3157$$

$$Coeq = CaO + 1.39 \times MgO + 0.60 \times K_2O_{(-s)} + 0.90 \times Na_2O_{(-s)} \\ = (64.10 - 0.08) + 1.39 \times 1.85 + 0.60 \times 0.3437 + 0.90 \times 0.3157 = 67.08$$

$$So = 22.93, Ao = 5.87, Fo = 3.35$$

【STEP2】Ca、Cb、Cl、Cf、Sa、Sb、Sl、Sfの決定

$$Ca = 0.733, Cb = 0.650, Cl = 0.586, Cf = 0.525$$

$$Sa = 0.250, Sb = 0.316, Sl = 0.047, Sf = 0.033$$

【STEP3】Fa、Fb、Ffの決定

$$Fa = 0.147 \times 3.35 / 100 = 0.0049$$

$$F_b = 0.267 \times 3.35 / 100 = 0.0089$$

$$F_f = 3.06 \times 3.35 / 100 + 0.1184 = 0.2209$$

【STEP4】 Aa、Ab、Afの決定

$$x = \text{バルククリンカー中} Al_2O_3 / Fe_2O_3 = 5.87 / 3.35 = 1.752$$

$$Y_a = Y_b = -0.076x^2 + 1.58x = -0.076 \times 1.752 \times 1.752 + 1.58 \times 1.752 = 2.534$$

$$Y_f = 0.153x + 0.782 = 0.153 \times 1.752 + 0.782 = 1.050$$

$$\text{従って } A_a = F_a \times Y_a = 0.0089 \times 2.534 = 0.0227$$

$$A_b = F_b \times Y_a = 0.0089 \times 2.534 = 0.0227$$

$$A_f = F_f \times Y_f = 0.2209 \times 1.050 = 0.2320$$

【STEP5】 A1、F1の決定

$$A_1 = 1.31 \times A_f = 1.31 \times 0.2319 = 0.3039$$

$$F_1 = 36.7 - A_1 = 0.367 - 0.3037 = 0.0631$$

【STEP6】 四元一次方程式を解く

$$Ca \times A + Cb \times B + Cl \times L + Cf \times F = Co_{eq} \quad 0.733 \times A + 0.650 \times B + 0.586 \times L + 0.525 \times F = 67.08$$

$$Sa \times A + Sb \times B + Sl \times L + Sf \times F = So \quad 0.250 \times A + 0.316 \times B + 0.047 \times L + 0.033 \times F = 22.93$$

$$Aa \times A + Ab \times B + Al \times L + Af \times F = Ao \quad 0.0125 \times A + 0.0227 \times B + 0.3039 \times L + 0.2320 \times F = 5.87$$

$$Fa \times A + Fb \times B + F1 \times L + Ff \times F = Fo \quad 0.0049 \times A + 0.0089 \times B + 0.0631 \times L + 0.2209 \times F = 3.35$$

$$\text{よって } C_3S = 53.3\% \text{, } C_2S = 28.3\% \text{, } C_3A = 6.7\% \text{, } C_4AF = 10.9\%$$

M ; 同様に計算して

【STEP6】 四元一次方程式を解く

$$Ca \times A + Cb \times B + Cl \times L + Cf \times F = Co_{eq} \quad 0.733 \times A + 0.650 \times B + 0.586 \times L + 0.525 \times F = 66.99$$

$$Sa \times A + Sb \times B + Sl \times L + Sf \times F = So \quad 0.250 \times A + 0.316 \times B + 0.047 \times L + 0.033 \times F = 23.41$$

$$Aa \times A + Ab \times B + Al \times L + Af \times F = Ao \quad 0.0107 \times A + 0.0194 \times B + 0.2995 \times L + 0.2286 \times F = 4.92$$

$$Fa \times A + Fb \times B + F1 \times L + Ff \times F = Fo \quad 0.0055 \times A + 0.0099 \times B + 0.0675 \times L + 0.2322 \times F = 3.72$$

$$\text{よって } C_3S = 53.2\% \text{, } C_2S = 30.3\% \text{, } C_3A = 2.9\% \text{, } C_4AF = 12.6\%$$

2.9.4 課題

藤井-高橋式では、表-2.9に示すクリンカー鉱物の平均的な化学組成を鉱物組成の計算に使用している。したがって求めようとするクリンカーやセメントの実際の化学組成がこの平均的な化学組成と大きくずれている場合は、鉱物組成の計算結果は実際と異なる。

例えれば次のような低発熱型セメントのクリンカー化学組成では C_3A 量はマイナスになってしまふ。

例) $CaO=65\%$ 、 $SiO_2=25\%$ 、 $Al_2O_3=3.5\%$ 、 $Fe_2O_3=3.5\%$ 、 $MgO=1\%$ 、 $SO_3=0.5\%$ 、 $Na_2O=0.2\%$ 、 $K_2O=0.3\%$

↓

$C_3S=43.2\%$ 、 $C_2S=43.7\%$ 、 $C_3A=-0.7\%$ 、 $C_4AF=13.0\%$

2.10 その他のクリンカー鉱物の量を計算する方法

紹介した8つの計算方法以外に、選択溶解法と併用した方法がいくつか示されている^{11)~13)}。試料を溶解した溶液を化学分析、または溶解後の残分を化学分析しクリンカー鉱物を算出する方法である。

しかし第5章で紹介するように選択溶解法によるクリンカー鉱物の完全分離は困難である。したがって溶液や残分の分析値からクリンカー鉱物組成を算出するためには、各クリンカー鉱物の溶解率が必要となる。各クリンカー鉱物を純薬合成して溶解率を求める場合では純薬合成品と実機製造品で差異が生じ、実機製造品を用いて溶解率を求める場合では実施製造品のクリンカー鉱物組成をどのように測定するかという問題が生じる。

このように溶解率を正確に求めることは難しく、選択溶解法を併用した計算によるクリンカー鉱物組成は、多くの誤差を含むことになる。

2.11 アルカリ硫酸塩に関する計算方法

2.11.1 前提条件

クリンカー・セメントでのSO₃の分配は、セメントの水和反応性やコンクリートの流動性に影響を及ぼすとされている。また、クリンカー中のNa₂OおよびK₂OはもっぱらSO₃と結合して硫酸塩として存在している。クリンカー中の硫酸塩の種類としては、アルカナイト(K₂SO₄)、アフチタライト(Na₂SO₄·3K₂SO₄)、テナルダイト(Na₂SO₄)、カルシウムラングバイナイト(K₂SO₄·2CaSO₄)、無水セッコウ(CaSO₄)が挙げられる。クリンカーではこれらすべてが同時に存在するわけではなく、いずれの硫酸塩が存在するかはクリンカー中のNa₂O、K₂OおよびSO₃の量に支配される。

本章ではクリンカー鉱物の量を計算する方法を主に取り扱ってきたが、上記硫酸塩の量を推定する計算方法もあるので、その方法もここで紹介しておきたい。

Taylor¹⁴⁾は1999年に、エトリンガイトの遅れ生成(Delayed Ettringite Formation; DEF)の問題に関連してクリンカー中のSO₃の分配について議論した論文を発表している。この論文では、クリンカー中のSO₃量の硫酸への分配を推定する計算手順を示しており、この手順による計算結果はクリンカーでの実態と良好に対応したと報告している。

この方法は、クリンカー中の水溶性アルカリと結合するSO₃およびクリンカー鉱物に固溶するSO₃の量を求める式を既往の実験データから作成し、アルカリ硫酸塩を形成するNa₂O、K₂OおよびSO₃の量を推定するとともに図-2.5に示す相組成図を前提としてアルカリ硫酸塩の量を計算するものである。また、カルシウムラングバイナイトおよび無水セッコウのCaOと結合するSO₃量は、直接計算せずに、全てのアルカリ硫酸塩のSO₃量からNa₂OおよびK₂Oと結合するSO₃量を引いたものに等しいと仮定している。

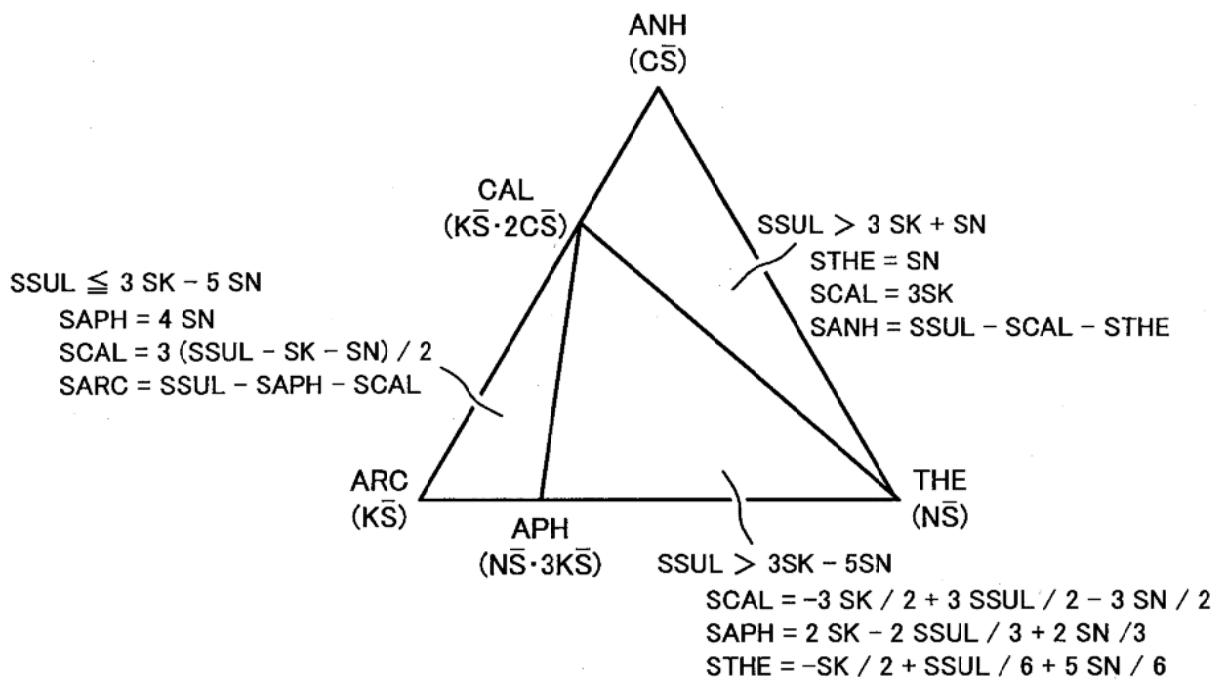


図-2.5 硫酸塩のモル組成図：記号は本文を参照

2.11.2 Taylorの計算方法

化学分析の結果は通常はmass%の単位で表示されるが、ここで使用する量の単位は特にことわりがない限り全て「クリンカー100g中のモル数」、つまりmole/100g-cl.である。

以下の式で用いる記号の意味は次の通りである。

- K、NおよびSは、それぞれクリンカー中の K_2O 、 Na_2O および SO_3 の量を表す
- SKおよびSNは、それぞれ K_2O および Na_2O と結合する SO_3 の量を表す
- 頭文字「S」に続く3文字の記号は、以下の化合物に分配される SO_3 量を表す

SIL=シリケート相

ARC=アルカナイト(K_2SO_4)

APH=アフチタライト($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$)

THE=テナルダイト(Na_2SO_4)

CAL=カルシウムラングバイナイト($K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$)

ANH=無水セッコウ($CaSO_4$)

SUL=すべての硫酸塩化合物の合計

SK、SN、SSILおよびSILの値は計算の途中で変わるものがある。原論文ではこのための特別な記号を用意していない。しかし、ここでは誤解を避けるために、後に変化する可能性のある変数には各手順のステップ名を添えることとする(例えば「SK_{STEP2}」)。添字のない変数はそのステップで値が確定するものである。

【STEP1】Rを計算する。

$$R = S / (K + N) \quad (\text{式-2.38})$$

【STEP2】水溶性アルカリと結合するSO₃量(SK_{STEP2}とSN_{STEP2})を見積もる。

①R < 1.0ならば

$$SK_{STEP2} = (0.00132 + 1.03339R + 0.37635R^2 - 0.51114R^3) \times K \quad (式-2.39)$$

$$SN_{STEP2} = (0.00184 + 0.53016R + 0.16336R^2 - 0.24486R^3) \times N \quad (式-2.40)$$

②1.0 < Rならば

$$SK_{STEP2} = 0.9 K \quad (式-2.41)$$

$$SN_{STEP2} = 0.45 N \quad (式-2.42)$$

これらは実験式である。原論文では式-2.42をSN_{STEP2} = 0.45 SNとしているが、それ以前にSNが与えられていないので、これは単純な表記ミスであろう。

【STEP3】シリケート相に固溶するSO₃量(SSIL_{STEP3})を見積もる。

①S < 6.245 × 10⁻³ (つまり0.5mass%) ならば

$$SSIL_{STEP3} = 0 \quad (式-2.43)$$

②6.245 × 10⁻³ < S < 49.96 × 10⁻³ (つまり4mass%) ならば

$$SSIL_{STEP3} = 0.35 (S - 6.245 \times 10^{-3}) \quad (式-2.44)$$

③49.96 × 10⁻³ < Sならば

$$SSIL_{STEP3} = 15.30 \times 10^{-3} (1.225mass%) \quad (式-2.45)$$

これらも実験式である。

【STEP4】SK_{STEP2} + SN_{STEP2} + SSIL_{STEP3} > Sであるか否か?

①yesならば、SK_{STEP2} + SN_{STEP2} + SSIL_{STEP3}がSと等しくなるように各々比例配分する(割り戻す)。

原論文では式を示していないが、次の通りであろう。

$$SK_{STEP4} = S \times SK_{STEP2} / (SK_{STEP2} + SN_{STEP2} + SSIL_{STEP3}) \quad (式-2.46)$$

$$SN = S \times SN_{STEP2} / (SK_{STEP2} + SN_{STEP2} + SSIL_{STEP3}) \quad (式-2.47)$$

$$SSIL = S \times SSIL_{STEP3} / (SK_{STEP2} + SN_{STEP2} + SSIL_{STEP3}) \quad (式-2.48)$$

②noならば、各々それまでのステップの値のままとする。

$$SK_{STEP4} = SK_{STEP2} \quad (式-2.49)$$

$$SN = SN_{STEP2} \quad (式-2.50)$$

$$SSIL = SSIL_{STEP3} \quad (式-2.51)$$

SNとSSILは、このステップで確定する(このステップより後で変化することはない)。この手続は、「分析結果と計算結果に辻褄の合わない違いが生じる場合には、分析結果を正として計算結果を修正する」という趣旨であろう。

【STEP5】SSULを計算する。

$$SSUL = S - SSIL \quad (式-2.52)$$

SSULは、このステップで確定する。

【STEP6】SSUL < SK_{STEP4} + SNであるか否か?

①yesならば、SK_{STEP4} + SNがSSULを超過した分(SK_{STEP4} + SN - SSUL)だけSK_{STEP4}を減少させる。

この場合の超過分はアルカナイトのCO₂の可能性がある。

$$SK = SK_{STEP4} - (SK_{STEP4} + SN - SSUL) \quad (式-2.53)$$

②noならば、それまでのステップの SK_{STEP4} をそのまま用いる。

$$SK = SK_{STEP4} \quad (式-2.54)$$

SKは、このステップで確定する。

この手続も、STEP4と同様に、辻棲が合わない場合に対する備えであろう。

以上の手順により確定したSK、SNおよびSSULから各硫酸塩へ分配される SO_3 量を最終的に計算する。

【STEP7】 $SSUL > 3 SK + SN$ であるか否か？

yesならば、硫酸塩は、テナルダイト、カルシウムラングバイナイトおよび無水セッコウである。

$$STHE = SN \quad (式-2.55)$$

$$SCAL = 3SK \quad (式-2.56)$$

$$SANH = SSUL - SCAL - STHE \quad (式-2.57)$$

【STEP8】 STEP7でno ($SSUL < 3 SK + SN$) ならば、 $SSUL > 3SK - 5SN$ であるか否か？

yesならば、硫酸塩はカルシウムラングバイナイト、アフチタライトおよびテナルダイトである。

$$SCAL = -3 SK / 2 + 3 SSUL / 2 - 3 SN / 2 \quad (式-2.58)$$

$$SAPH = 2 SK - 2 SSUL / 3 + 2 SN / 3 \quad (式-2.59)$$

$$STHE = -SK / 2 + SSUL / 6 + 5 SN / 6 \quad (式-2.60)$$

なお、原論文では、式-2.60について、 $STHE = SK / 2 + SSUL / 6 + 5 SN / 6$ としているが、

$$SCAL + SAPH + STHE = SSUL \quad (式-2.61)$$

であるはずなので、原論文の式では辻棲が合わない。これは式-2.60の第1項に付すべき「-(マイナス)」が抜け落ちた単純な表記ミスと考えられる。

【STEP9】 STEP8でno ($SSUL < 3 SK - 5 SN$) ならば、

硫酸塩はアフチタライト、カルシウムラングバイナイトおよびアルカナイトである。

$$SAPH = 4 SN \quad (式-2.62)$$

$$SCAL = 3 (SSUL - SK - SN) / 2 \quad (式-2.63)$$

$$SARC = SSUL - SAPH - SCAL \quad (式-2.64)$$

以上による計算結果を用いて硫酸塩化合物の SO_3 量からクリンカーでそれぞれの化合物の存在量を推定できる。そうすれば、硫酸塩への K_2O と Na_2O の分配も推定できる。

2.11.3 真崎らの実験式

真崎らは、前項の計算手順で用いる実験式に関し、既往の文献および独自の実験データから以下の通りとしている¹⁵⁾。本項では前項で用いた記号(単位はmole/100g-cl.i.)を引き続き使用する。

式-2.39～2.42に相当する式に関しては、異なるRで SK_{STEP2}/K および SN_{STEP2}/N が飽和するとしてい

る。

SK_{STEP2} について、

① $R < 1.0$ ならば

$$SK_{STEP2} = (1.03R + 0.376R^2 - 0.511R^3) \times K \quad (\text{式}-2.65)$$

② $1.0 \leq R$ ならば

$$SK_{STEP2} = 0.90 \text{ K} \quad (\text{式}-2.66)$$

SN_{STEP2} について、

① $R < 1.6$ ならば

$$SN_{STEP2} = (0.308R + 0.215R^2 - 0.105R^3) \times N \quad (\text{式}-2.67)$$

② $1.6 \leq R$ ならば

$$SN_{STEP2} = 0.65 \text{ N} \quad (\text{式}-2.68)$$

である。真崎の実験式では K よび N がゼロの場合には SK_{STEP2} より SN_{STEP2} もゼロとなるようとしてある。また、 R が大きいときの SN_{STEP2}/N 比を Taylor の方法よりはやや高く見積もっている(図-2.6¹⁵⁾)。

さらに、式-2.52に相当する硫酸塩を形成する SO_3 量(SSUL)については、 $S > 3.75 \times 10^{-3}$ (つまり 0.3mass%) の範囲で

$$SSUL = 0.81S - 0.18/80.06 \quad (\text{式}-2.69)$$

としている(図-2.7¹⁵⁾)。Taylor の手順では【STEP4】で分析結果と計算値の間の齟齬を割戻しにより調整するが、真崎らの方法ではこれに相当する手順がなく、クリンカーの SO_3 量から直接 SSUL を計算している。

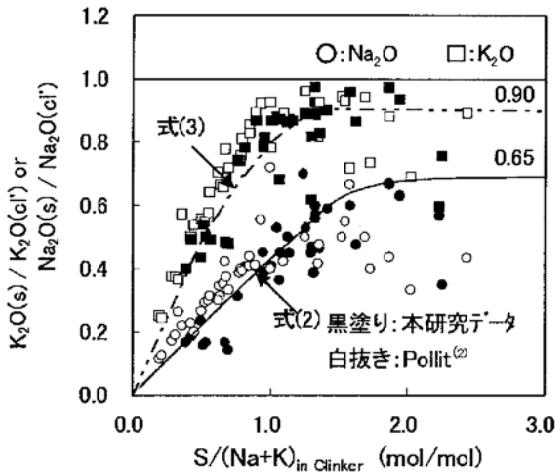


図2 クリンカー中の $S/(Na+K)$ と硫酸塩として存在する各アルカリの割合との関係

図-2.6 $S/(N+K) (=R)$ と SN/N 比および SK/K 比の関係¹⁵⁾

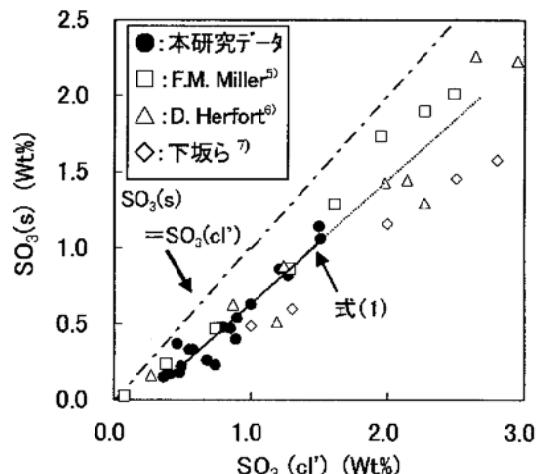


図1 クリンカー中の全 SO_3 ($SO_3(Cl')$) と硫酸塩として存在する SO_3 ($SO_3(s)$) との関係

図-2.7 クリンカー中の SO_3 量 (S) と硫酸塩に分配される SO_3 量 (SSUL) の関係¹⁵⁾; 単位は本文と異なることに注意

もし、真崎らの実験式を用いつつ Taylor の手順で【STEP4】を省略せずに計算を行いたい場合、式-2.69に代えて、式-2.43～2.45に相当するシリケート相に固溶する SO_3 量($SSUL_{STEP3}$)を、 $S > 3.75 \times 10^{-3}$ (つまり 0.3mass%) の範囲で

$$SSIL_{STEF3} = 0.19S + 0.18/80.06 \quad (\text{式-2.70})$$

とすればよい。Taylorの方法ではクリンカーのSO₃が一定量(1.225mass%)を超えるとシリケート相に固溶するSO₃量は飽和する関係であるのに対し、この方法ではシリケート相に固溶するSO₃量に制限がないという特徴がある。

2.11.4 課題

Taylorは自らの計算方法による結果を、推定通りの硫酸塩が見出されたか否かでのみ評価しており、その的中率はおよそ80~100%の範囲であったとしている(表-2.10)¹⁴⁾。しかし、量的な正確さについては検討していない。また、真崎ら¹⁵⁾も、もっぱらクリンカー中の硫酸塩の種類の推定に関してのみ検証している(表-2.11)。

表-2.10 クリンカー中に存在する硫酸塩の種類の推定に関する計算結果の検証¹⁴⁾

Table 2
Predicted and observed distributions of sulfate phases

Column reference	24 lab clinkers* [9]					33 works clinkers† [10]				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Arcanite	7	12	5	0	79	14	12‡	0	7	79
Aphthitalite	2	22	0	0	100	19	7	3	4	79
Thenardite	0	19	5	0	79	0	33	0	0	100
Ca-langbeinite	8	14	2	0	92	15	12	5	1	82
Anhydrite	5	15	3	1	83	0	33	0	0	100

* Of these clinkers, 13 contained K₂O, 4 contained Na₂O. 3 contained both and 4 were alkali-free. The SO₃ contents were 0.06~4.65%; SO₃/(K₂O + Na₂O) molar ratio 0.35~2.91.

† SO₃ contents 0.03~3.00%; SO₃/(K₂O + Na₂O) molar ratio 0.06~2.54.

‡ Includes two for which a trace was found.

Key to columns:

1. Number of clinkers for which calculated content was $\geq 0.3\%$ and the phase was detected.
2. Number of clinkers for which calculated content was $< 0.3\%$ and the phase was not detected.
3. Number of clinkers for which calculated content was $\geq 0.3\%$ but the phase was not detected.
4. Number of clinkers for which calculated content was $< 0.3\%$ but the phase was detected.
5. Percentage of cases for which the prediction was correct.

表-2.11 クリンカー中に存在する硫酸塩の種類の推定に関する計算結果の検証; *の数は回折線強度を定性的に表したもので、数が多いほど強いことを表す；文献15)をもとに作成

クリンカー (実機品)	計算結果(mass%-SO ₃)					サリチル酸-メタノール処理残分 の粉末X線回折強度				
	ARC	APH	CAL	THE	ANH	ARC	APH	CAL	THE	ANH
Clinker①	-	0.25	0.48	0.27	-	-	**	?	*	-
Clinker②	-	-	0.96	0.31	0.01	-	*	*	**	-
Clinker③	-	0.39	-	0.09	-	-	**	-	-	-
Clinker④	0.18	0.17	-	0.00	-	**	**	-	-	-
Clinker⑤	-	0.10	0.52	0.14	-	-	*	*	*	-
Clinker⑥	-	0.20	0.61	0.20	-	-	*	*	*	-
Clinker⑦	-	0.36	0.31	0.15	-	-	*	**	*	-
Clinker⑧	0.07	0.10	-	-	-	**	**	-	-	-
Clinker⑨	0.07	0.12	-	-	-	**	**	-	-	-

以上より、本項で紹介した計算方法によればクリンカー中に存在する硫酸塩の種類を推定することは可能であるが、その計算結果には定量性はあまりないと考えられる。

2.12 まとめ

本章では計算によるクリンカー鉱物組成の求め方および硫酸塩の推定方法を紹介した。

表-2.12に、表-2.2に示した2種類のクリンカー化学組成からクリンカー鉱物組成を計算した結果をまとめて示す。これらの計算方法による結果の特徴を記載すると、次の通りとなる。Bogue式ではエーライト量が最も少なく、アルミネート量が最も多い結果を与えた。また、山口-高木式ではビーライト量が最も少ない結果を与えた。山口-高木式ならびにHarrison式では中庸熱組成においてアルミネート量が極めて小さい値となった。

表-2.12(a) クリンカー鉱物組成の計算結果（普通ポルトランド；mass%）

試料	計算式	エーライト	ビーライト	アルミネート	フェライト
N(普通)	Bogue式	42	34	10	10
	Newkirk式	44	26	6	10
	Lea式	43	33	9	10
	Holderbank式	54	30	10	7
	山口-高木式	53	28	7	10
	Harrison式	49	30	6	13
	Taylor式	47	33	7	11
	藤井-高橋式	53	28	7	11

表-2.12(b) クリンカー鉱物組成の計算結果（中庸熱ポルトランド；mass%）

試料	計算式	エーライト	ビーライト	アルミネート	フェライト
M(中庸熱)	Bogue式	48	31	7	11
	Newkirk式	48	31	7	11
	Lea式	48	31	7	11
	Holderbank式	55	28	4	11
	山口-高木式	59	25	0	14
	Harrison式	54	27	0	17
	Taylor式	52	31	2	14
	藤井-高橋式	53	30	3	13

今回紹介した鉱物組成の方法のうち、Bogue式は理論的に考え期待されるクリンカー鉱物組成を算出している。他の方法は、実際のクリンカー鉱物組成に合うようにBogue式を改良したり、化学分析値から鉱物組成を逆算したりする方法である。

クリンカー鉱物の量を計算するのではなく、実際に定量する方法としては、第3章以降で紹介する光学顕微鏡、EPMAを含めた電子顕微鏡、X線回折、化学処理による方法などがある。これらの

方法はいずれも多大な時間と労力ならびに高額な機器を必要とする。この点を考えると、本章で紹介した計算によりクリンカー鉱物組成を求める方法は、化学分析値さえあれば誰もが容易に扱うことができるという利点がある。

しかし計算による方法は、実際のクリンカー鉱物を測定する方法とは異なり、一定の前提条件のもとに鉱物組成を算出するため、前提条件の妥当性が問題となる。また化学分析値が同じであれば、実際の鉱物組成が異なっていても計算結果は必然的に同じになることを忘れてはならない。例えば焼成温度や冷却速度など焼成条件が異なっていれば、生成したクリンカー鉱物の種類と量は異なるはずである。しかし生成したクリンカーの化学分析値が同じであれば、計算から求められる鉱物組成は同じとなり、実際とは差異を生じる。

ここで紹介した大半の方法は、クリンカーフラッシュ値からクリンカー鉱物組成を算出する方法である。したがってはじめにも述べたがセメントの分析値を用いる場合、セッコウ、石灰石、スラグなどクリンカーフラッシュ以外の多くの不純物(誤差)を分析値が含んでいることに十分注意しなければならない。

文献

- 1) R. H. Bogue : Calculation of the Compounds in Portland Cement, Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, Vol. 1, No. 4, pp. 192 - 197 (1929)
- 2) Friedrich Hofmanner : Microstructure of Portland Cement Clinker, Holderbank Management & Consulting Ltd., Switzerland, pp. 31 - 38 (1973)
- 3) T. F. Newkirk : The Alkali Phases in Portland Cement Clinker, Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, pp. 151 - 171 (1952)
- 4) F. M. Lea : The Chemistry of Cement and Concrete - Clinker Equilibrium and the Cooling Process, The Chemistry of Cement and Concrete Third Edition, pp. 138 - 141, London (1970)
- 5) Holderbank Management & Consulting: Cement Handbook Materials Technology, Vol. 1 (1977)
- 6) R. Beilmann and H. Bruggemann: Quantitative XRD Clinker Phase Analysis, A Tool for Process Optimization and Cement Quality Control, Ciments Betons Plâtres Chaux, No. 791, pp. 247 - 251 (1991)
- 7) G. Yamaguchi and S. Takagi : The Analysis of Portland Cement Clinker, Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, Vol. 1, pp. 181 - 218 (1969)
- 8) A. M. Harrison, H. F. W. Taylor and N. B. Winter : Electron-Optical Analyses of the Phase in a Portland Cement Clinker, with some Observations on the Calculation of Quantitative Phase Composition, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 775 - 780 (1985)
- 9) H. F. W. Taylor : Modification of the Bogue Calculation, Advances in Cement Research, Vol. 2, No. 6, pp. 73 - 77 (1989)
- 10) 藤井欽二郎, 高橋 茂 : セメントクリンカーの鉱物組成の計算, セメント・コンクリート, No. 536, pp. 28 - 34 (1991)
- 11) 高島三郎 : 有機酸溶液によるアリットの選択溶解, セメント技術年報, No. 12, pp. 49 - 55

(1958)

- 12) 山口悟郎ほか：X線回折定量分析によるクリンカー組成化合物含有量の決定とComputerの併用，セメント技術年報，No. 21，pp. 119 – 122 (1967)
- 13) 高島三郎，車田則充：高強度セメントの製造に関する一実験，セメント技術年報，No. 25，pp. 76 – 81 (1971)
- 14) H. F. W. Taylor: Distribution of Sulfate Between Phases in Portland Cement Clinkers, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 8, pp. 1173 – 1179 (1999)
- 15) 真崎克彦，伊藤貴康，五十嵐秀明，岡林茂生：クリンカー中のSO₃及びアルカリと硫酸塩の種類，宇部三菱セメント研究報告，No. 3，pp. 1 – 6 (2002)

第3章 顕微鏡による方法

3.1 はじめに

本章では顕微鏡を用いるクリンカー・セメント構成相の定量方法を紹介する。

表-3.1に本章で紹介する具体的な手法を示す。光学顕微鏡によるポイントカウント法は、顕微鏡を用いた定量方法のうち最も普及しているものである。他の光学顕微鏡を用いた定量方法としては、リニアトラバース法もある。また最近では、エネルギー分散型X線分光(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)装置を付属した走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)を用いた自動ポイントカウント法(CCSEM法(Computer Controlled SEM))や、観察画像や元素濃度画像を解析して定量を行う方法(BEI-EDS法; Backscattered Electron Image-EDS)など、電子顕微鏡を用いた定量方法も研究されている。

以上 の方法の共通点は、定量対象物の微視的特徴(視覚的特徴、物理的特徴、化学的特徴)に着目し、これらを計数・計量することにある。計数・計量される数・長さ・面積が十分に大きければ、観測される構成相の存在割合(体積分率)は、大数法則によって実際の体積分率に漸近する。

表-3.1 顕微鏡を用いる構成相の定量方法

使用する顕微鏡	定量方法の名称	構成相を識別するための手がかり	構成相を定量するために実際に計測するもの
光学顕微鏡	ポイントカウント法	エッティング色 大きさ、形状	ポイント数
	リニアトラバース法		縦断線長さ
走査型電子顕微鏡	CCSEM法	反射電子の強度 特性X線の強度	ポイント数
	BEI-EDS法		断面積

3.2 光学顕微鏡を用いる定量方法

3.2.1 クリンカー研磨面の光学顕微鏡像

本節では、光学顕微鏡によるクリンカー構成相の定量方法を説明する。はじめに、光学顕微鏡で観察できる主なクリンカー構成相を見ておこう。

図-3.1に酢酸蒸気でクリンカーの研磨面をエッティングした反射顕微鏡像を示す。クリンカー中のエーライトおよびビーライトはそれぞれ六角形および球形の粒子として見出される。大きさ(直径)は、クリンカーの焼成条件や少量成分によって異なるが、一般にはいずれも20~50μmである。今日のわが国のポルトランドセメントクリンカーであれば、これらのシリケート相で全体の約8割を占める。これらの粒子の間隙部(マトリックス)に存在するのは、間隙相と呼ばれるアルミネートおよびフェライトである。アルミネートはほのかな灰色を、フェライトは白色を呈している。また、フェライトはしばしば図-3.1のように針状を呈し、アルミネートはその隙間を埋めている。

図-3.2には別なクリンカーの反射顕微鏡像を示す。このクリンカーには多量のフリーライムとペリクレース(フリーマグネシア)が存在している。フリーライムは、一般にはエーライトに近接

して見出される球形粒子であり、結晶断面が均一にエッティングされやすい。ペリクレースは多角形の自形もしくはデンドライド状結晶で、エッティングされにくい。いずれも他のクリンカー構成相よりも研磨されにくいため、研磨面から浮き出て見えるという特徴がある（研磨面の凹凸は顕微鏡のピントがどこで合うかで判断する）。

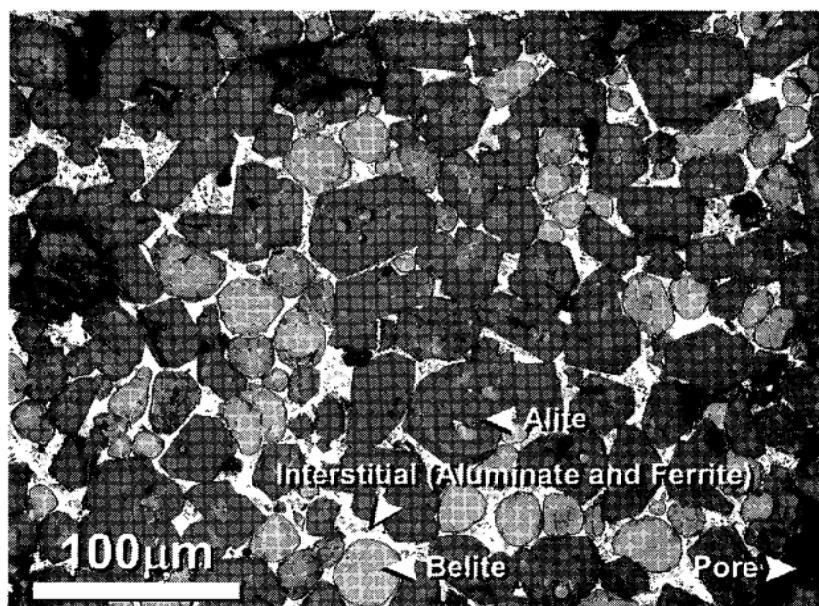


図-3.1 酢酸エッティングしたクリンカーの反射顕微鏡像

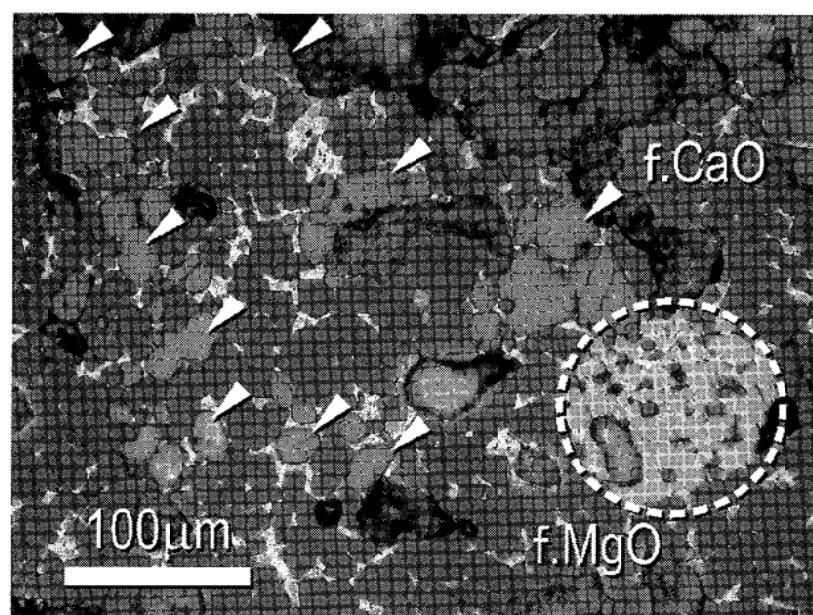


図-3.2 酢酸エッティングしたクリンカーの反射顕微鏡像；多量のフリーライムおよびペリクレースが認められる

3.2.2 光学顕微鏡を用いる定量方法の原理

光学顕微鏡を用いる定量方法のうち、クリンカー研究の分野で最も普及しているのは、ポイントカウント法である。この方法では、与えられた観察点(ポイント)にあるクリンカー構成相を前項に記載した視覚的特徴から同定し、カウントすることを繰り返す。図-3.3にこの作業を模式的に示す。繰り返し数が十分に大きく($10^3 \sim 10^4$)なれば、大数法則により全カウント数に対する各相のカウント割合は実際の体積割合に漸近する。

クリンカー試料は、取り扱いが容易なように樹脂に埋め込み、構成相の観察・同定が容易なようにクリンカー断面を研磨しエッチングを施す。また観察点は、十字線や格子(メッシュ)の入った接眼ミクロメーターの交点とする。光学顕微鏡としては、反射顕微鏡だけでなく偏光顕微鏡も使用できる。表-3.2¹⁾に、各種光学顕微鏡と試料を組み合わせた場合の特徴を示す。構成相の組成を知ることを主な目的とし、それらの光学的・結晶学的性質を知る必要がない場合には、試料調製の簡便性、計数作業の効率の良さから反射顕微鏡が適している。

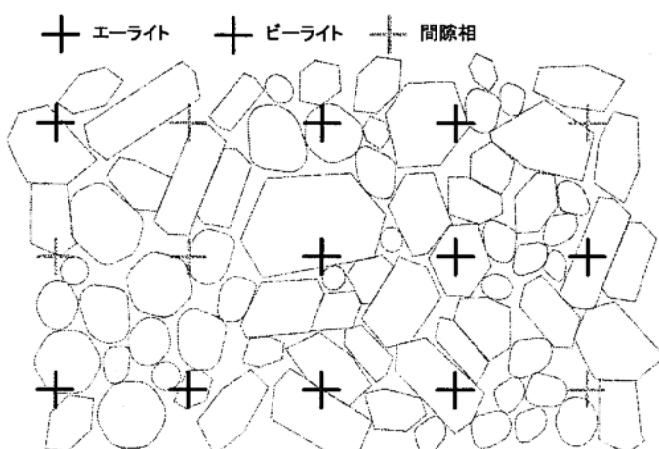


図-3.3 ポイントカウント法の概念図

表-3.2 各種光学顕微鏡と試料の組合せの特徴

	反射顕微鏡		偏光顕微鏡	
	研磨面	粉末	薄片	
試料調製	○	◎	△	
光学的性質の調査	×	◎	○	
結晶学的性質の調査	×	△	○	
構成相の定量	◎	×	○	

◎：優(易)、○：良、△：可(難)、×：不可

また、ポイントカウント法とほぼ同様な定量方法として、リニアトラバース法と呼ばれる方法がある²⁾。この方法では、ポイントをカウントするのではなく、図-3.4に模式的に示すように構成相を横断する長さを計量・積算する。横断長さの計量・積算を容易にするためには、写真やコンピューターと連動する装置を用いるのが便利である。この方法は、構成相の量だけでなく大きさ

に関する情報も得ることができるが、特殊な装置を必要とするため普及していない。

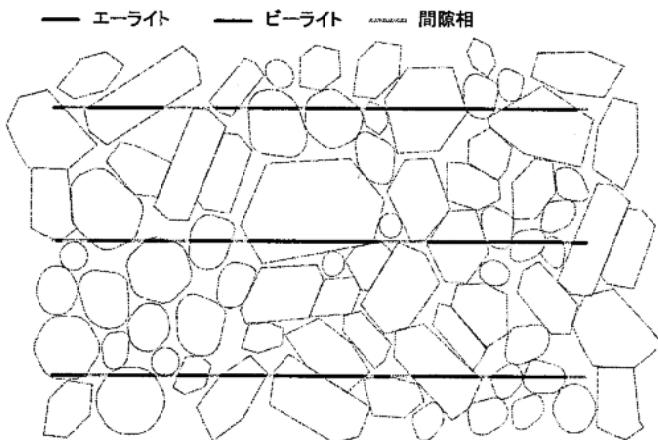


図-3.4 リニアトラバース法の概念図

3.2.3 一般的手順

(1) 原試料の採取・ふるい分け・縮分

キルンから出てくるクリンカーから代表クリンカー試料を得る作業は、クリンカーの化学組成が粒度によって異なる³⁾⁻⁵⁾ため、局面に応じ適切な方法を考えなければならない。

原試料の採取においては、クリンカーの粒度分布がクリンカー流全体で均一とは限らないことに配慮した採取方法を考える必要がある。例えば、ベルトコンベアから採取する場合にはクリンカーフ断面全体から回収する、クリンカーが自由落下する場所(例えば、ベルトコンベア終点またはバケットエレベーターからの排出場所)で採取する場合には採取作業中に落下してくる全てのクリンカーを回収する、などである。また、採取装置と貯蔵容器は、採取中にクリンカーがオーバーフローせぬように、最終的な採取量に対して十分な大きさのものを用いる。

採取したクリンカーのふるい分け・縮分においても目的に応じた同様の配慮が必要である。クリンカー全体の相組成を知ることを目的とする場合の原試料のふるい分けでは、モード径前後を回収するのが望ましい。例えば、ASTM C 1356M: 1996(2001) "Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure" では、試料粒度の範囲はモード径の両側に約 1σ 分(つまり 68% 分)を採取するとしている⁶⁾。

以上の原試料の採取・ふるい分け・縮分に関する留意点は、顕微鏡による定量方法に限った話ではなく、全ての定量方法に共通することである。

(2) 器具・試薬類

表-3.3に、反射型顕微鏡によるポイントカウント法で使用する器具・試薬類を示す。

表-3.3 反射顕微鏡によるポイントカウント法で使用する器具・試薬類

器具・機械・試薬	記 事
(1) 粉碎装置	試料の粒子径を1~5mmに調整できるもの。
(2) 縮分機	原試料を約100g以下に縮分できるもの。
(3) ふるい	呼び寸法1~5mmのもの。
(4) 樹脂用型枠	直系25mm~50mmの円筒状またはディスク状型枠。クリンカーを樹脂に埋め込むためのもの。
(5) 剥離剤	樹脂埋めした試料を型枠から脱型するのを容易にするため塗布するもの。ワセリンなど。
(6) 減圧器具	真空デシケーターと真空ポンプを接続したもの。型枠に充填した樹脂をクリンカーに浸透させるためのもの。
(7) 精密切断機	樹脂埋めしたクリンカー試料を切断するためのもの。ホイールはメタルボンドのダイヤモンドホイールが望ましい。
(8) 研磨材・仕上研磨材、および研磨・仕上研磨装置	切断後のクリンカー試料断面を研磨・仕上研磨するための研磨・仕上研磨材と研磨・仕上研磨装置。研磨材および仕上研磨材の一例としては、粒子径5μmおよび1μmのダイヤモンドスプレー。
(9) 潤滑剤	切断・研磨の際に使用する。プロピレングリコールなど。
(10) 超音波洗浄機	試料の切断・研磨段階の各段階で試料を洗浄するためのもの。
(11) 洗浄液	イソプロピルアルコール(2-プロパノール)、ベンジンなど。
(12) エッティング剤	別記
(13) ガラススライド	試料ステージに試料を載せるために使用する。
(14) 模型粘土	ガラススライドに試料を固定するために使用する。市販の玩具でよい。
(15) 水平化スタンプ	試料面をガラススライド面と平行にするためのもの。
(16) 柔らかいクロス	試料面の拭き取りおよび保護のために使用する。
(17) 光学顕微鏡	均一で安定的に長時間一定の強度で適切な観察視野の照度を有するもの。
(18) 試料ステージ	エーライトおよびビーライトの平均的な大きさの結晶の観察を可能にする範囲で段階的にステージを移動することができるもの。作業効率の点で、カウンターと接続でき、カウントする毎に自動的にステージ移動を行うものが望ましい。
(19) 対物レンズおよび接眼レンズ	エーライトおよびビーライトの平均的な大きさの結晶の観察が可能となる倍率のもの。通常は、それぞれ5~40倍および10~20倍。また、接眼レンズはミクロメーター(格子線(メッシュ)または十字線(クロスライン))が入っているもの。
(20) カウンター	測定データを構成相毎に分類し記録できるもの。

(3) 試料調製

(a) 代表試料の破碎・ふるい分け

ふるい分け後の試料は、適当な粒度に破碎・ふるい分けし、最終的に約100g以下に縮分する。最終粒度(破碎・ふるい分けを経て最終的に観察・定量に供される試料の粒度)は1~5mmが適当である。

る。最終粒度が大きすぎると計数対象となる原クリンカー粒の数が減るため、試料の代表性が悪くなる。ただし、最終粒度が小さすぎるとクリンカー組織が観察しにくくなることにも注意が必要である。あらかじめポイントのカウント数やステップ幅からどれくらいの試料断面が必要となるかを計算し、少なくとも25粒以上のクリンカー粒でカウントができるように最終粒度を決めるのがよい。25粒以上とするのは、一般的に統計的取扱いを行うのに望ましいサンプル数が25以上だからである。

(b) 試料の樹脂への埋め込み

樹脂用型枠の内部に剥離剤を塗布した後に、クリンカー試料を適量(型枠高さの1/4~1/3程度)充填し、さらに適量の樹脂を何回かに分けて流し込む。樹脂はエポキシ樹脂やシアノアクリレート樹脂などが一般的である。これは、2剤を混合すると時間とともに硬化する性質のものが通例であるが、紫外線照射で硬化するものもある。変異原性のある樹脂も少なくないので、取り扱い時には吸入などに注意する。

減圧容器に樹脂用型枠を置き、減圧してクリンカー粒子に樹脂を浸透させる。試料内部に空隙があると、試料切断後の研磨の際に研磨屑が空隙に充填され、試料の洗浄や観察の障害になる。そこで、減圧により樹脂中の空隙を除去し、クリンカー粒子に樹脂を浸透させる。

減圧開始時には気泡の膨張により樹脂の液面が一時的に上昇する。このときに、型枠上面まで樹脂が流し込んであると、膨張によりあふれてしまい後始末が面倒である。そこで、型枠に流し込む樹脂の量は、減圧の際の液面の上昇分も勘案して少なめにしておくとよい。1回目の流し込み作業では型枠高さの半分程度まで樹脂を充填すればよいだろう。減圧処理は1回につき10~20min程度実施すればよい。常圧に戻すときには残存した気泡が小さくなるので樹脂の見かけの体積は減少する。目安として、3回の流し込み-減圧-リークの繰り返しで樹脂が型枠上面まで充填されるようにするといい。樹脂の充填が完了し、これを硬化させる際には、常圧に戻しておくのを忘れないように注意する。

試料情報を標識するためには、試料名を記入した小さな紙片をピンセットでつかみ硬化前に樹脂に埋め込むのが確実である。紙片の標識面が型枠の外側を向くように、また、次の工程での樹脂の切断しろも考慮して埋め込む。その他の標識の方法としては、硬化後の樹脂表面に刻印するなどの手段もある。樹脂表面にマジック等で記入する方法は、洗浄などにより消えてしまう可能性があるので避ける。

(c) 切断・研磨・仕上研磨

樹脂が硬化したら脱型し、クリンカー粒子の断面が露出するように切断機で試料を切断する。ここで、切断したクリンカ一面のボイド(気孔、ポア)が多いと、後に試料面が崩壊するなどして観察しにくくなるので、長期保存したい試料であれば切断面に対して再度の樹脂の塗布・切断を実施する。また、樹脂のもう一端も同様に切断し、おおまかな平面を出しておいた方が良い。

次に、試料面を研磨する。研磨材は、はじめは粒度の粗いものを使用し、順次細かいものに変更していく。また、研磨の際にはクリンカーや樹脂を侵食しない液体を潤滑剤として使用する。それぞれの段階での研磨の時間は5~15minでよい。初期の段階では長時間研磨し、後になるほど短時間の研磨を行うのが一般的である。各段の研磨の後は、試料を新鮮な洗浄液に浸漬し、超音波洗浄器で洗浄する。

クリンカーの研磨作業は、計数作業の際の構成相同定の難易に大きな影響を及ぼすので注意が必要である。“Ono's method”をはじめとする顕微鏡によるクリンカーのキャラクタライズで著名な小野でさえ、自らの作製した試料に関して「30%は美麗な仕上がりであるが、50%はほぼ満足できる程度、20%は使用できない失敗作である」と述べている⁷⁾。

クリンカー試料の研磨でよくあるトラブルは、仕上研磨後の試料面に残留する条痕である。対策としては、研磨を十分に行う、研磨材・潤滑剤を適量供給する、適正な力で試料面をディスクに押さえる、粗い研磨材のコンタミを防ぐ(研磨剤粒度と研磨ディスクの組み合わせは常に固定する；次のステップの研磨に入る前には洗浄を十分に行う)、などが挙げられる。なお、洗浄に用いる溶媒は、洗浄の度に少なくとも1回は新品と交換したい。

研磨材として最良の材質はダイヤモンドである。ダイヤモンドには単結晶粒と多結晶粒の2つのタイプがある。単結晶ダイヤモンドは切削効率が高いものの、深い条痕を残しやすいという欠点がある。一方、多結晶ダイヤモンドは、条痕は浅いが切削効率に劣る(さらに言えば単結晶品よりも安価である)。一般には多結晶品で十分と考えられる。

仕上研磨後の洗浄が完了したら、温風などで表面を十分乾燥させる。また、試料面に油膜が残っていると、次のエッティングの際にその部分だけエッティングされなかつたり、「エッティングむら」が生じたりするので、エッティング前には特に入念な洗浄を行い、溶媒をしみこませた柔らかいクロスで軽く拭き取るとよい。ただし、あまり強く拭き取ると、試料面に傷がつくので注意する。

(4) エッティング

前項までで作製した試料面をそのまま顕微鏡観察すると、クリンカー構成相の輪郭がほのかに見えるだけで、構成相の同定・計数はできない。そこで、エッティングにより構成相の視覚的特徴を観察しやすくする。エッティングの方法には種々ある⁶⁾⁻⁹⁾が、いずれの方法もエッティングにより研磨面に干渉膜が形成され構成相が着色されて見える原理である。エッティング剤との反応性が高いほど厚い膜が形成される。一般には、膜厚が大きくなると色は次のように変化する。

[膜厚小] 白 → 茶 → 青 → 黄 → 赤 [膜厚大]

構成相によりエッティング剤との反応性は異なるので、異なる構成相は各々違う色を呈するようになる。

なお、上記の膜厚と色の関係は、浅いエッティングを行った場合の話である。深いエッティングを行うと、より複雑な色の変化が観察される。図-3.5に、同一試料面に酢酸エッティングを重ねた場合の結果を示す。また、同じ構成相でも結晶の切断面によってエッティングの進行度が異なるため、同一結晶でも異なる色に着色される場合がある。さらに、試料面の凹凸などによりエッティングされやすい部分とされにくい部分が生じる。

以下では、いくつかの具体的なエッティング方法を5つ紹介するが、エッティング剤が同じでも濃度やエッティング時間は研究者によってかなり異なる場合がある。また、エッティング剤濃度、エッティング時間および環境(温湿度)のわずかな変化によってクリンカー構成相の視覚的特徴は著しく変化することに注意してほしい。

なお、エッティング剤の取り扱いに際しては、その危険性を熟知し適切な安全(保護眼鏡、手袋等)を確保する必要がある。特に、試料を勢いよくエッティング剤に投下すると、エッティング剤が作業者に撥ね返る場合があるので、十分に注意する。

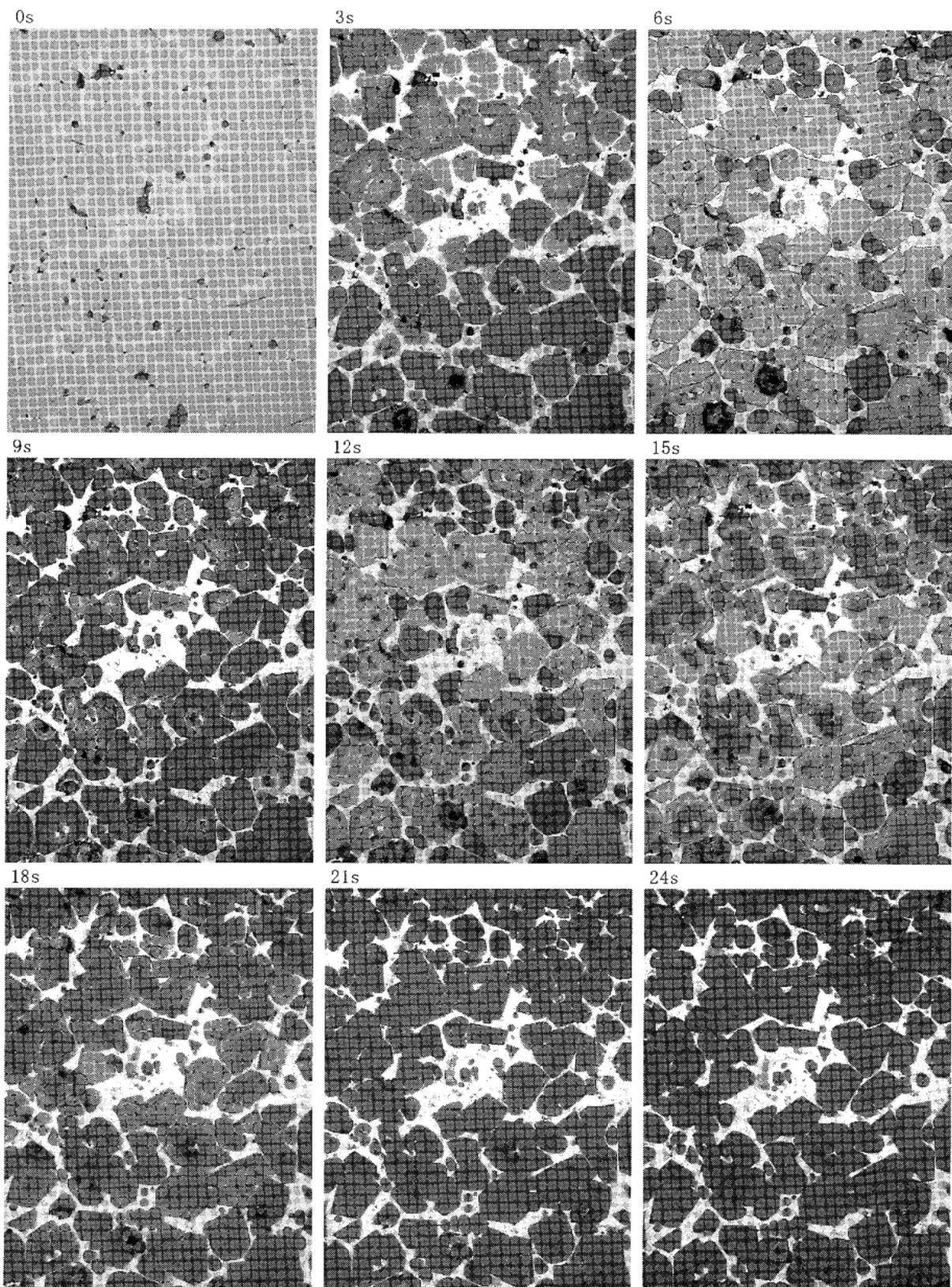


図-3.5 酢酸-ベンジン(1+199)溶液への浸漬時間によるクリンカー研磨面の変化の一例：クリンカーや環境によっても仕上りは大きく変化するので、常にこのようになるとは限らない

(a) ナイタル

ナイタル(Nital)とは、硝酸0.2～1mLとアルコール(エチルアルコール、イソプロピルアルコールまたはアミルアルコール)100mLの混合液のことである。本剤を気密性の低い容器に入れておくと、アルコールが蒸発して硝酸濃度が高くなる。この場合には再度アルコールで希釈すればよい。試料をナイタルに5～10s浸漬しアルコール洗浄・温風乾燥を行う。エッティングの状態を確認しながら必要に応じてこれを繰り返す。シリケートのエーライトとビーライトに明瞭な違いをつけるのに適している。エッティングむらも少なく、安定したエッティング方法である。図-3.6に、ナイタルエッティングしたクリンカーの顕微鏡像を示す。このエッティング方法ではアルミニート、フェライトおよびペリクロースはエッティングされないか、されても微弱である。フリーライムは新鮮なクリンカーであればエッティングされるが、そうでない場合にはあまりエッティングされない。

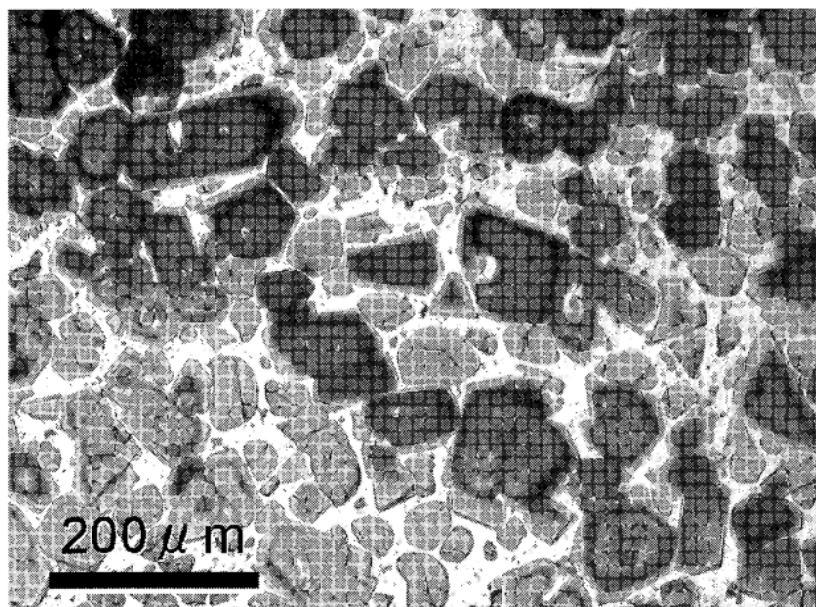


図-3.6 ナイタルでエッティングしたクリンカー研磨面の反射顕微鏡像

(b) 塩化アンモニウム-水

小野は0.2～20%塩化アンモニウム水溶液に3～15s浸漬および蒸留水に10～30s浸漬する条件を常用している⁷⁾。塩化アンモニウム水溶液は浅いエッティングにも深いエッティングにも適用でき、切断面の結晶方位に敏感でエーライトの累帯構造(ゾーニング)なども観察できるという(図-3.7)。

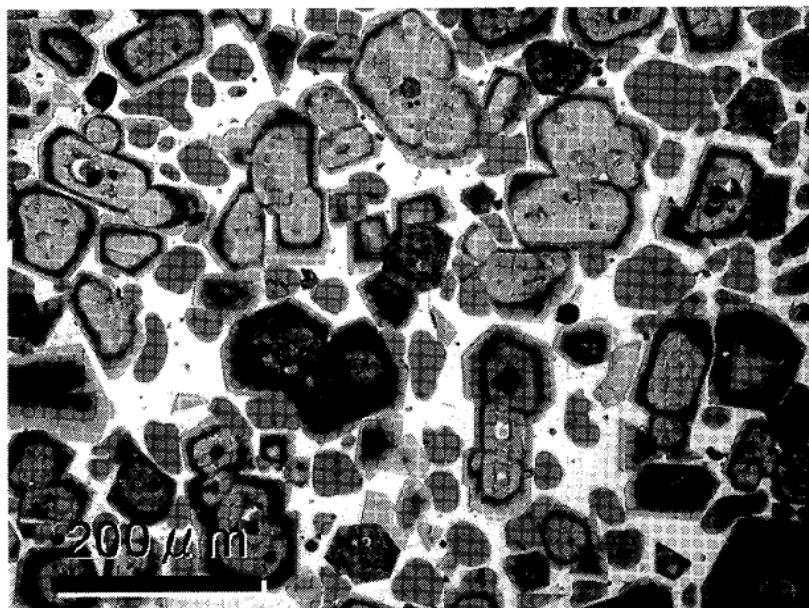


図-3.7 1%塩化アンモニウム水溶液で8sエッティングしたクリンカー研磨面の反射顕微鏡像；エーライト結晶の水平断面は青色ないし紅色を、垂直断面は褐色を呈している

(c) 氷酢酸

気体状のエッティング剤としては、氷酢酸蒸気がある(図-3.1および図-3.2)。氷酢酸を入れたビーカーの上面に輪ゴムを用いてガーゼで蓋をし、そのガーゼの上に試料面を下にして置き、2~3s処理する。この方法は温度による酢酸蒸気圧の変化が大きいため、空調設備が整った試験室で行わないと安定性が非常に悪い。また、深くエッティングされるので、わずかなエッティング時間の変化に敏感である。エーライトのゾーニングやビーライトのラメラは上記2つの方法ほどにははつきりとは観察できない。フリーライムは非常に均一にエッティングされる一方で、ペリクレースはほとんどエッティングされない(図-3.2)ので、これらの判別は比較的容易である。

なお、氷酢酸の融点は15.5°Cであるから、冬場の寒い実験室では氷酢酸が凍結することにも注意が必要である。氷酢酸0.5~1mLに対しアルコールまたはベンジン100mLの割合で調製した混合液に2~10s浸漬しても同様な着色が得られる(図-3.5)。

(d) 水酸化カリウム水溶液

間隙相を判別しやすくなるためには、水酸化カリウム水溶液か水によるエッティングを行う。これらのエッティング方法は上記3つとは異なり、アルミニネートが構造エッティングを受ける(図-3.8)。ナイタルエッティングの前か後に0.1mol/L KOH水溶液に10~20s浸漬するのが一般的である。

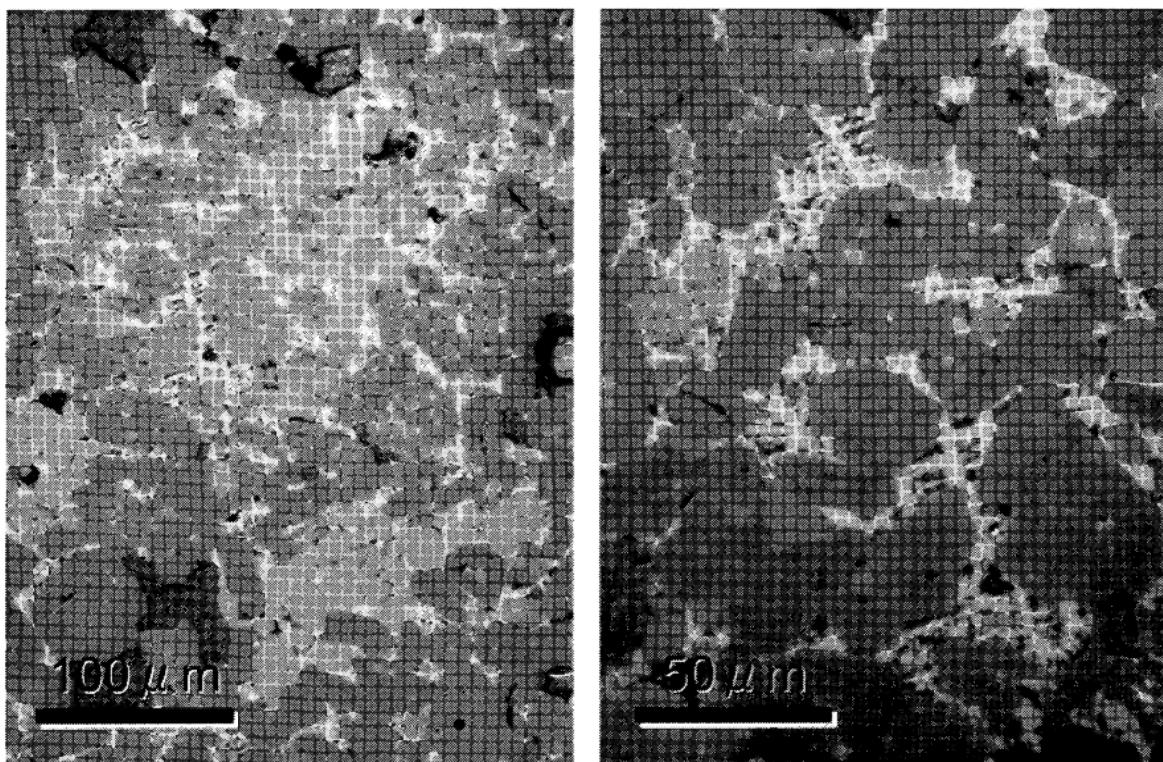


図-3.8 0.1mol/L水酸化カリウム水溶液で30sエッティングしたクリンカー研磨面の反射顕微鏡像；間隙のアルミネートが構造エッティングされ、フェライトが観察しやすくなっている；構造エッティングであることが分かるように実際の観察に供するよりも過剰にエッティングしてある

(e) 水

蒸留水に10~20s浸漬しアルコール洗浄・温風乾燥を行い、エッティング状態を確認しながらこれを繰り返す。フリーライムおよびアルミネートのエッティングに適しているが、研磨材の条痕が目立ちやすい。エーライト、ビーライト、フェライトおよびペリクレースはエッティングされないか、されても微弱である。図-3.9は、水で120s間エッティングして強制的に色を出したクリンカーである。エーライトのみが青色を呈しており、ビーライトは微かにラメラが認められる。間隙部のアルミネートは構造エッティングされている。

これら以外の一般的なエッティング剤としては、フッ化水素酸蒸気、水酸化カリウム、ジメチルケエン酸アンモニウム塩、などがある⁶⁾⁻⁹⁾。

いずれの方法でもエッティング不足の場合には再度エッティングすればよいが、過度にエッティングされた場合には仕上研磨の工程からやり直す必要がある。

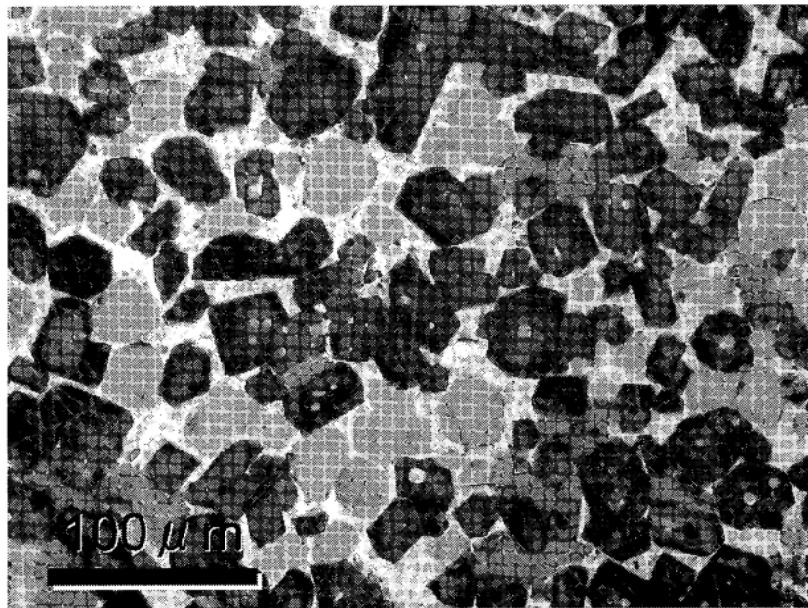


図-3.9 水で120sエッティングしたクリンカー研磨面の反射顕微鏡像

(5) 計数

(a) 観察準備

少量(ひとつまみ)の柔らかい模型粘土をスライドガラス上に載せ、その上に試料を上面にしてほぼ水平に置く。次いでスライドガラスを水平化スタンプに乗せ、試料上面と水平化スタンプの間に柔らかいクロス(または、ティッシュペーパー等)をはさみ、水平化スタンプを下に押し込む。

粘土および埋込試料をつけたガラススライドをメカニカルステージ上に置く。試料面の数点でフォーカスを観察し、水平の正確さをチェックする。メカニカルステージによる1回のステップ幅は、接眼ミクロメーターがクロスライン(单一十字線)の場合にはシリケートの平均直径以上となるようにする。また、接眼ミクロメーターがメッシュ(格子線)の場合には、メッシュ間隔がシリケートの平均直径以上となるように対物レンズの倍率を調整するとともに、1回のステップで視野全体が入れ替わるようにステップ幅を調整する。

日本国内の研究者の間では、クリンカー構成相の識別を容易にするために、クロスラインが入っている接眼ミクロメーターを用いるケースが多い。一方、ASTMでは、接眼レンズにはメッシュの入ったミクロメーターを使用するのを標準としている⁶⁾。しかし、メッシュ間隔をシリケートの平均径以上となるようにするためには、レンズの倍率をやや低めに設定する必要がある。そのため、組織境界部における構成相の同定は、クロスラインを用いた場合よりも困難と想像される。また、ASTMの記載にしたがって計数を行う場合には、対物レンズの倍率を下げるのではなく、接眼レンズの倍率を下げるのが適切である。なぜならば、対物レンズの倍率を下げると顕微鏡分解能を下げる事になるが、接眼レンズの倍率を下げることは顕微鏡分解能を下げる事にはならないからである。

(b) 計数

接眼ミクロメーターがクロスライン(单一の十字線)の場合には、クロスライン交点の下の構成

相1つを同定・カウントし、予め定めた方向にステージを1ステップ移動させる。再びクロスライン交点の下にある構成相1つを同定・カウントする。以上の手順を積算カウント数が目標に到達するまで続ける。接眼ミクロメーターがメッシュ(格子線)の場合には、視野における全ての交点においてカウントを実施した後に次の視野にステップし、以下同じ操作を繰り返す。

一般的な計数の際の帰属先はエーライト、ビーライト、間隙相、フリーライムである。必要なならば、間隙相をアルミニネートとフェライトとに分け、さらにペリクレースおよびボイドを加えることができる。ただし、間隙部は組織が微細なため、両者を弁別するのは困難な場合が多い。また、現在のわが国のクリンカーでペリクレースを観察できる機会はほとんどないであろう。クリンカー中のボイドは、試験の目的によって計数する場合としない場合とがあるが、前者の場合にはクリンカー粒子表面のキャビティはこれに含めない。当然のことながら、破碎したクリンカーではボイドとキャビティの区別ができない。

観察ポイントが複数の構成相の境界線上にあり帰属が困難な場合には、観察ポイント(交点)の予め定めた一定のコーナーに存在する相を観察して帰属を行う。

カウントを行うのに不適切な領域(樹脂や構成相の同定が困難な傷)に遭遇した場合には、何もカウントせずに適切な同定が可能となるポイントに到達するまで1ステップずつ移動する。

視野が埋込試料の一端まで到達したら、ステージをこれまで進んできた方向と直交する予め定めた方向に1ステップ移動させ、反対方向へ、または、最初の開始端に戻してそれまでと同じ方向へ計数を続ける。

この作業に慣れている者は1時間あたり約1000ポイントを計数できる。

(6) 計算

特定の構成相のカウント数を総カウント数で割り、100%で正規化すればその構成相の体積百分率(vol.%)が求まる。

この体積百分率を質量百分率(mass%)に変換するためには、個々の構成相の真密度を体積分率に乘じ、それらの合計を100%で正規化すればよい。ASTMでは、この換算には表-3.4⁶⁾の真密度(X線密度)を用いることとしている。クリンカー構成相の真密度は、クリンカーの焼成条件やクリンカー構成相に固溶している化学成分などによって変化するが、実際上は(特別に重い元素を有意な濃度で固溶させた場合を除けば)、この数字をそのまま用いてもほとんど問題ないであろう。

アルミニネートとフェライトを間隙相として取扱った場合には、間隙相の密度が分からぬいため、表-3.4⁶⁾を用いても質量百分率を知ることができない。何らかの方法により間隙相の密度を測定または推定する必要がある。例えば、エーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライムの4つの体積分率(v_{alite} 、 v_{belite} 、 $v_{interstitial}$ 、 $v_{f.CaO}$ (vol. %))をポイントカウント法で定量するとともに、クリンカーの真密度($d_{clinker}$ (g/cm³))をピクノメーター法等で測定し、エーライト、ビーライトおよびフリーライムの密度(d_{alite} 、 d_{belite} 、 $d_{f.CaO}$ (g/cm³))として表-3.4⁶⁾の値を用いれば、間隙相の質量割合 $m_{interstitial}$ (mass%)は、

$$m_{interstitial} = 100 - (d_{alite}v_{alite} + d_{belite}v_{belite} + d_{f.CaO}v_{f.CaO}) / d_{clinker} \quad (\text{式-3.1})$$

により求めることができる。

表-3.4 クリンカー構成相の真密度(g/cm³)⁶⁾

構成相	真密度
エーライト	3.18
ピーライト	3.31
アルミネート	3.03
フェライト	3.73
フリーライム	3.35
ペリクレース	3.58
アルカリ硫酸塩	2.66

3.2.4 誤差要因

ポイントカウント法で得られる各相の体積百分率は、他の定量方法とは異なり、定量に際しての前提・仮定が何もないため、比較的信頼できる結果といえそうだが、ポイントカウント法が抱える誤差要因も少なくはない。

ここでは、ポイントカウント法を中心に光学顕微鏡を用いた相組成の定量に特有の偶然誤差(ばらつき)と系統誤差(かたより)について述べる。一般的には、前者は計数誤差、試料の不均一性に、後者は顕微鏡分解能、観察粒子の大きさ、観測点の帰属(相同定)における個人差(オペレーターの癖など)および観察試料の状態に起因すると考えられる。

なお、原試料の採取において生じる誤差にも、系統誤差(かたより)と偶然誤差(ばらつき)をもたらす要因が存在する。しかし、これは第3.2.3項(1)で既に述べた通り、ポイントカウント法に限った話ではないので割愛する。

(1) カウント数の大きさ

ポイントカウント法は大数法則が基盤となっているが、実際には有限のカウントしかできない。カウント数が小さいと、偶然に特定の構成相のみが多くカウントされる可能性が無視できなくなる。カウント数の大きさに依存する誤差(計数誤差)の問題は理論的に扱うことができ、ポイントカウント法を紹介する多くの成書に頻繁に紹介されている^{6), 7), 10), 11)}。

特定の構成相の体積百分率をP(%)、全体のカウント数をN(-)とすると、計数誤差(信頼区間68%) δ (%)は二項分布により次式で表される。

$$\delta = [P \cdot (100 - P) / N]^{1/2} \quad (\text{式-3.2})$$

例えば、あるクリンカーでのエーライトのカウント数が1220で総カウント数が2000であったとする。このときの結果(単位:vol. %)を標準偏差分(つまり、信頼区間68%)の誤差を付して表すと次の通りとなる。

$$1220/2000 \times 100 \pm [1220/2000 \times 100 \times (100 - 1220/2000 \times 100) / 2000]^{1/2} \\ = 61.1 \pm 1.1 \quad (\text{式-3.3})$$

式-3.2より、総カウント数Nを大きくすれば誤差の小さな結果が得られること、しかし、総カウント数をk倍に増やしても誤差は $1/k^{1/2}$ 倍にしか減らない(つまり、総カウント数を増やすほど単位カウント数(コスト)あたりの誤差が小さくなる利得は小さくなる)ことが分かる。表-3.5に、一般的な組成の普通ポルトランドセメントクリンカーにおいて総カウント数を変化させた場合の計数誤差を示す。

また、絶対誤差を δ (%)未満にするために必要な総カウント数N(-)は式-3.2より、

$$N > [P \cdot (100 - P)] / \delta^2 \quad (\text{式-3.4})$$

となる。上式では体積百分率P(%)を50とするとN(-)は最も大きな値となるので、必要な総カウント数を安全側で得られる。一般的には3000~5000点をカウントする。

表-3.5 一般的な相組成を有する普通ポルトランドセメントクリンカーにおける総カウント数Nと計数誤差(σ :信頼区間68%)の関係*

総カウント数N (-)	標準偏差 σ (%)			
	エーライト	ビーライト	間隙相	フリーライム
100	4.9	4.0	3.8	1.0
200	3.4	2.8	2.7	0.7
500	2.2	1.8	1.7	0.4
1000	1.5	1.3	1.2	0.3
2000	1.1	0.9	0.9	0.2
5000	0.7	0.6	0.5	0.1
10000	0.5	0.4	0.4	0.1

*: エーライト60.0mass%、ビーライト20.0mass%、アルミネート9.5mass%、フライト9.5mass%、フリーライム1.0mass%(すなわち、エーライト61vol.%、ビーライト20vol.%、間隙相18vol.%、フリーライム1vol.%)を仮定し、それぞれの構成相が期待値通りに計数された場合の標準偏差

(2) 試料の不均一性

上記によれば計数誤差は総カウント数のみによって決まる。しかし、経験的には、同一オペレーターによる繰り返し測定の標準偏差は、総カウント数から期待される値(式-3.2)よりも大きい場合が多い。ここで、式-3.2は各構成相がランダムに出現することを前提としている。そのため、上記のような経験的理由は、クリンカー組織の不均一性にあると考えられる。

クリンカー組織の不均一性には大きく2つのレベルがある。ひとつは、結晶粒によって仕切られる組織の本来的な不均一性である。もし観測ポイント間の距離が結晶の大きさよりも小さいと、同一結晶粒子を2回以上数えることになり、実効的な総カウント数は小さくなってしまう。これが、第3.2.3項(5)(a)に記載した「観測ポイント間の距離はシリケート相の直径よりも大きくとること」の理由である。結晶粒そのものがもたらす組織の不均一性による実効的な総カウント数の減少は、この対策で容易に回避できるはずである。

ふたつ目は、より高次のクリンカー組織の不均一性である。すなわち、クリンカー中のビーライトにしばしば認められるネスト(クラスター)である。このような結晶粒の偏在がある組織の計数では、同一ネスト内のクリンカー構成相を連続してカウントするかたよりが生じる。これにも上記と同じように実効的な総カウント数を減らす効果がある。これを回避するためには、ネストの大きさを超えるポイント間距離をとる、総カウント数を増やす、など計数対象の断面積を大きくとる対策が考えられる。前者は現実的ではないであろう。後者に関して、山口らは、クリンカー組織の高次の不均一性に対処し実際の計数のばらつきを一定の範囲内に抑えるためには、理論的に必要なカウント数(式-3.4)のおよそ2倍が必要と報告している¹²⁾。小野の著書にも同趣旨の記述が見られる⁷⁾。

(3) 結晶の大きさ・空間分解能

次に、計数対象となる構成相の大きさと顕微鏡の空間分解能とに起因する誤差⁷⁾について考えたい。ここでいう空間分解能とは、顕微鏡が理想的に機能した場合に分解し得る限界距離のことであり、実際には常にその距離が分解されるわけではない。

光学顕微鏡の空間分解能 δ (μm) は、観察光の波長 λ (μm) に比例し、対物レンズの開口数NA(-)に反比例する。一般には対物レンズの倍率が高いほど開口数も大きくなる。

$$\delta = k \lambda / NA \quad (\text{式-3.5})$$

Rayleighによると、定数 $k = 0.61$ である。また波長 $\lambda = 0.56 \mu\text{m}$ および対物レンズの倍率 $NA = 0.65$ (40倍の場合の一般的な値) とすると、空間分解能は $\delta = 0.61 \times 0.56 / 0.65 = 0.5 \mu\text{m}$ となる。ポイントカウント法では「見えないものは計れない」道理であるから、理想的な条件であっても $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さいものはカウントされない。やや特異な例であるとは思うが、アルミニネートが特に微細な試料に対するポイントカウント法において、その定量値がXRD/Rietveld解析によるものと比べて著しく小さくなつた例もある¹³⁾。クリンカー構成相の観察においてはこのようなことが実際に起こり得ることには留意しておく必要がある。また、結晶が見えたとしても $5 \mu\text{m}$ 程度以下の結晶の帰属は難しい¹⁴⁾のが現実である。

(4) 個人差

クリンカー構成相の新しい定量方法を検討する研究においては、ポイントカウント法による定量結果を参照しつつ検討対象手法の精確さを議論するケースが少なくない。これは、ポイントカウント法による結果に対して一定の信頼が寄せられている証左であろう。その一方で、ポイントカウント法による相組成の定量ではオペレーターによる個人差(かたより)が大きいと指摘されている¹⁵⁾。確かに、観察という行為には主観が極めて入りやすく、顕微鏡や望遠鏡を用いた観察において「見えていたのに見ていなかつた」、「見えないはずなのに見えた」という類の科学史上の逸話は少なくない。

ポイントカウント法における属人的なかたより(個人差)は、クロスライン交点(または、メッシュ交点)が構成相どうしの境界線上にある場合の帰属において最も生じやすいと考えられる。交点での帰属が困難な場合には、一定のコーナーで代替して帰属を行うことになるが、実際には「帰属が難しいかどうか」という判断もまた主観的なものであるから、やはり何らかの属人的なかた

よりを生むプロセスであることには変わりはない。

構成相AおよびBの境界線近傍において、オペレーターが観察ポイントをどのように帰属させるかを模式的に表現すると、図-3.10のように描くことができよう。図における「不確実な領域」は、顕微鏡の空間分解能などによって不可避的に生じる。理想的なオペレーターは、真の境界線近傍において図-3.10(a)のように判断し、交点の一定のコーナーで代替して帰属を行うであろう。この限りにおいては、個人差は全く生じないはずである。しかし、常にこのような判断を下せるのはNietzscheの理想的人間(超人：Übermensch)だけであろう。実在する個々の人間は、大なり小なり図-3.10(b)や(c)で代表されるような一定のかたよった傾向を特定の構成相に対し持っていると想像される。このかたよりは、オペレーターの癖、試料に対する先入観、結果に対する予見などにより生じると考えられる。

このようなかたよりを極力排する対策は、ありきたりに言えば「熟練したオペレーターが虚心坦懐に事実を記録する」ということになろう。具体的には、信頼できる相組成が与えられている試料(標準試料：NISTで販売されている)を用いた練習により癖をなくすこと、試料に対する先入観や結果に対する予見を排除すること(試験を実施する動機や同じ試料に対する他者の試験結果をオペレーターに教えない)、複数のオペレーターで分担して計数すること(例えば、図-3.10の(b)と(c)の作業者が共同で計数すれば(a)の確率分布になる)、オペレーターが自分自身のカウントの経過を把握できないようにすること(カウントが終了するまではカウンターの表示部が見えないようにする；観察係と記録係を置く)などが考えられる。しかし、これらの対策の一部は、試験室によっては現実的でないと考えられる。また、いずれの対策も(何らかの効果はあると思われるが)どの程度の効果があるのかはよく分かっていない。

なお、図-3.10のような不確実さが生じる確率は、前項で記載した結晶の大きさに反比例し、顕微鏡の空間分解能に比例する。つまり、結晶の大きさが小さいほど、顕微鏡の空間分解能が大きいほど、個人差が助長されることになろう。

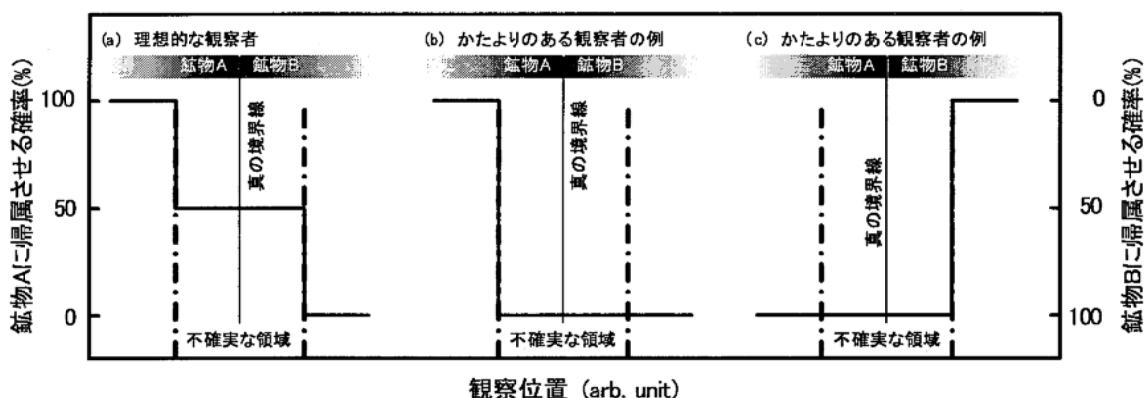


図-3.10 境界部の帰属においてかたよりが生じる場合の模式図

(5) 試料の観察状態

特定の構成相の同定が困難になっているようなエッティング状態であれば、その構成相の計数値に負誤差を生み、他の計数値に正誤差を生む可能性がある。ただし、この種の系統誤差は、観察試料の仕上がりを確認すれば容易に回避できるであろう。

3.2.5 定量に付随して得られる情報

光学顕微鏡を用いる定量では、クリンカーの構造的特徴およびクリンカー構成相の光学的・構造的特徴に関する情報が付随して得られる。そして、これらの情報からクリンカーの原料工程・焼成工程の状態やセメントの品質を推定しようとする手法がいくつかある。例えば、大きなビーライトネストが多ければ原料の粉碎不足・混合不足が疑われる、間隙の組織が粗くペリクレースの析出が認められればクリンカーの急冷が利いていない、などである。

この種の推定で最も著名なものは「小野メソッド(Ono's Method)」である。小野メソッドでは透過顕微鏡を使うため、ここまで紹介してきた反射顕微鏡による定量用試料をそのまま使うことはできないが、その知見の一部は活用できる。そこで、ここでは小野メソッドの概要を記述しておきたい。なお、より詳細な説明については小野自身の著作も含む成書^{1), 16), 17)}を参照されたい。

小野メソッドは、粒子径100 μm 以下のクリンカー粉末試料と透過顕微鏡を用い、エーライトの大きさASと複屈折率ABおよびビーライトの大きさBSと色BC(または複屈折率・ α 相の量)から材齢28dの圧縮強さ F_{28d} を予測する手法である。エーライトの大きさASはクリンカー焼成時の昇温速度と、エーライトの複屈折率ABは最高到達温度と、ビーライトの大きさBSは焼成時間と、およびビーライトの色BCは冷却速度とそれぞれ関連付けられている(表-3.6)。そして、これらの特性を4～1にランク付けし、それらのランクから圧縮強さを予測する。

表-3.6 焼成条件とエーライトおよびビーライトの微視的特徴

焼成条件	水和反応性(ランク)			
	Excellent(4)	Good(3)	Average(2)	Poor(1)
昇温速度	速い	←	→	遅い
エーライトの大きさ(AS)(μm)	15-20	20-30	30-40	40-60
最高到達温度	高い	←	→	低い
エーライトの複屈折率(AB)*	0.010-0.008	0.007-0.006	0.006-0.005	0.005-0.002
焼成時間	長い	←	→	短い
ビーライトの大きさ(BS)(μm)	25-40	20-25	15-20	5-10
冷却速度	速い	←	→	遅い
ビーライトの色(BC)	透明	ほのかな黄色	黄色	琥珀色
ビーライトの複屈折率	0.0012	0.0015	0.0017	0.0018
α 相の量	多い	中庸	少ない	なし

*: クリンカー中のMgO量が1.8%以上ならエーライトの複屈折率は0.001増加させ、1.2%未満なら0.001減少させる。また、 SO_3 量が1.25%以上なら0.001減少させる。

小野によると、エーライトの複屈折率はレターデーションと結晶の厚さから求める、としている¹⁶⁾。前者はせっこう検板を重ね、相加・相減の干渉色とカラーテーブルとを比較する。結晶の厚さは観察しているクリンカー粒の短径の3/4とする。この結晶の厚さを求める方法はあまり正確ではないが、実用上は問題ないとされている。正確な結晶厚さは、Y軸に伸長した数個の石英(複屈折値0.009)柱をクリンカーとともに樹脂に埋め込んで厚さ15 μm 程度の薄片をつくり、石英のレタ

ーデーションを測定することにより求める¹⁸⁾。また、薄片を冷凍してからクリンカー部を剥がしてマイクロメーターで実測するという方法もある。小野メソッドによるエーライトの複屈折率は0.003～0.010の範囲¹⁶⁾にあるが、厚さを正確に測ると0.003～0.007の範囲(M₁型では0.003程度、M₃型では0.004～0.007程度)となる¹⁸⁾。

上記の4つのキャラクターは以下のように焼成条件と関連付けられている。

エーライトの大きさ(AS)：昇温速度は大きいほど強さが増加する。昇温が急速になると、原料の平衡状態からのずれが大きくなる(=過飽和度が大きくなる)ため、結晶成長よりも核発生が卓越し、エーライトの大きさは小さくなる。

エーライトの複屈折率(AB)：最高到達温度が高いほど強さは増加する。到達温度が高いとエーライトへの不純物の固溶、高温変態、結晶構造の乱れなどが促進され、複屈折率に影響を及ぼす。

ビーライトの大きさ(BS)：焼成時間は長いほど強さは増加する。ビーライトは1400°C以上の再結晶による成長が支配的である。このため、ビーライトの大きさは焼成時間が長いほど大きくなる。

ビーライトの色(BC)：冷却速度は大きいほど強さは増加する。高温焼成時のビーライトに固溶しているAl₂O₃、Fe₂O₃等の不純物は、冷却時のα→α'転移によりコロイド状析出物としてビーライトから吐き出され、ビーライトの着色の原因となる。冷却が急速であるとコロイド状析出物が少なくなるためビーライトは無色透明となる。

セメント強さの予測式にはいくつかが見出され、いずれも豊浦標準砂を用いた旧JIS R 5201による圧縮強さ(単位:kgf/cm²)を予測する式となっている。そこで、最新の予測式¹⁷⁾を現行のJISにおける圧縮強さ(R 5201:1997；単位:N/mm²)に換算¹⁹⁾して表すと、以下の通りである。F_{28d}=42.8～60.5MPaの範囲での標準偏差は2.0MPaである。

$$F_{28d} = 37.871 + 0.616AS + 2.432AB + 0.401BS + 2.615BC \quad (\text{式-3.6})$$

小野によると、1～2%のフリーライムは材齢28dの圧縮強さを予測値よりも小さくさせる。また、クリンカー中のMgO量が1.8%以上なら表中のエーライトの複屈折率を0.001増加させ、1.2%未満なら0.001減少させ、SO₃量が1.25%以上なら0.001減少させることを推奨している。さらに、エーライト量、フリーライム量およびセメントの比表面積の影響は小さく、通常は修正の必要がないとも述べている。

次に計算例を示す。エーライトの大きさが50 μmで複屈折が0.0085、ビーライトの大きさが30 μmで色が薄い黄色なら、AS=1、AB=4、BS=4、BC=3となり、

$$F_{28d} = 37.871 + 0.616 \times 1 + 2.432 \times 4 + 0.401 \times 4 + 2.615 \times 3 = 57.7 \text{ (MPa)} \quad (\text{式-3.7})$$

と予想される。焼成条件に関しては(1)昇温速度が遅い、(2)最高温度は高い、(3)最高温度での保

持時間は長く、(4)急冷が効いていると判断される。

小野メソッドではクリンカー粉末試料を用いるので、研磨面作製に比べ試料調製が迅速である。そのため、日常の試験に適している。試料の判定に要する時間は試料調整を含め10~15minとされている。ただし、実際のところは、この程度の時間で上記4要因を判定するには相当な熟練が必要である。小野は、上達のためには毎日顕微鏡を覗くことが重要であるとしばしば述べている。

3.2.6 光学顕微鏡を用いる定量方法の課題

光学顕微鏡を用いる定量方法は、測定原理が単純で定量に際しての仮定・前提条件がない。このことから、ポイントカウント法ではカウント数さえ確保できれば信頼できる結果が得られると考えられている。それゆえ、クリンカー構成相の新しい定量方法を検討する研究においては、ポイントカウント法による結果を一応の真値として取り扱い、検討対象手法の精確さを議論するケースがしばしば見られる。

一方で、この方法の短所として、構成相の識別にはオペレーターの主観が入りやすいことや、オペレーターの身体的負担が重いことがよく指摘される。ポイントカウント法では1試料のカウントに3時間ないし5時間を要するのが通例である。試料の準備も含めると、1日に1試料しか定量できない。また、計数作業の間、オペレーターは終始接眼レンズを覗きながら顕微鏡とカウンターを操作するという不安定な姿勢を強いられる。これらのこと自体は定量の精確さとは理論上は直接的な関係をもたないが、気軽に実施できるような定量方法ではないことは確かである。そのため、カウント数の増加による計数誤差の軽減や個人差の解消を目指し、画像処理技術などを用いた計数の自動化を図りたいところである。

しかし、人ではなく装置が識別し得るほどに確実なエッティング方法は存在せず、光学顕微鏡を用いた構成相定量における自動識別は困難と考えられる。例えば、リニアトラバース法の自動化を目指して検討された装置として、自動走査顕微鏡(Auto Scanning Microscope; ASM)と呼ばれるものがある¹²⁾。これは、エッティングにより反射光の強度がクリンカー構成相毎に異なることを利用する。試料ステージを自動的に走査し、顕微鏡の像面に設置したスリットを通して反射光を光電管で電圧に変換して記録するものである。図-3.11にASMによる反射強度の測定例を示す。この方法を試みた山口らは、シリケート相、間隙相およびポアの反射強度の違いは識別できたが、エーライトとビーライトの識別はできなかつたと報告しており¹²⁾、クリンカー構成相の定量に応用するには至っていない。現在の光学顕微鏡やエッティング方法は、ASMが研究された当時とあまり変わらないので、この種の検討は今日においても同様の結果に終わると想像される。

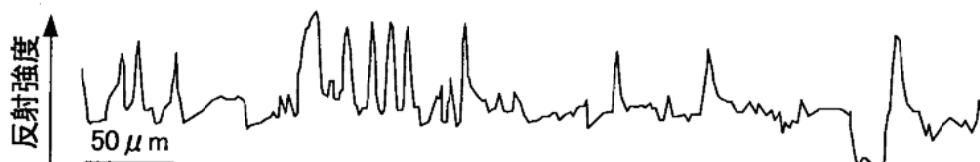


図-3.11 自動走査顕微鏡によるクリンカー反射強度の測定例(文献12)を参考に執筆者作成)

以上の事情により、ポイントカウント法は仮定・前提が少ないという理由から一応の信頼を集めおりながら、負担の重い作業であるため精確さに関する知見に進展がない、というやや矛盾した状況にある。

また、アルミネートとフェライトといった間隙部に存在する基本的なクリンカー構成相の弁別定量が容易ではないことは、この方法の最も大きな課題である。その原因としては2つ考えられる。第一に、一般に組織が微細であるため理論的な空間分解能(コンマ数 μm 以上)による制約が相対的には小さくない。このような領域では、オペレーターの属人的なカウントのかたよりも助長されやすいと想像される。光学顕微鏡でアルミネートとフェライトとを難なく弁別できるのは間隙部の組織の粗い試料を対象とした場合に限られ、常に弁別が可能なわけではない。第二に、識別にはやや特殊なエッティングが必要である。アルミネートとフェライトの識別は、シリケート相を着色するナイタルなどを用いる一般的なエッティング方法のみでも形状や存在箇所を手がかりにすれば不可能ではないものの、明確な呈色の差がないため容易ではない。そこで、ナイタルエッティング等の前後に0.1mol/LのKOH水溶液、または、水でエッティングを重ねるのが一般的である。しかしこれらのエッティング方法は、構造エッティングであるからアルミネートの存在を想像しながらカウントすることにもなりかねない。

今後のクリンカー構成相の定量ニーズは、高間隙相型セメントの品質に関する研究^{20), 21)}や、クリンカーの新しい品質管理手法に関する研究^{15), 22)-24)}に見られるように、定量対象物の細分化(アルミネート/フェライト、多形などの弁別定量)の方向に進むと予想される。しかし、光学顕微鏡を用いてそのような定量を定常的に行うのは、現時点ではほとんど現実味がない。

以上より、光学顕微鏡を用いた定量方法は、現時点で良くも悪くもほぼ完成された定量方法であると言える。今後は、これまで曖昧なままであった精確さに関する基本的な知見を充実させ、定量方法としての性質を他と比較できるように明らかにしておくことが重要と考える。

3.3 電子顕微鏡を用いる定量方法

3.3.1 電子顕微鏡を用いる定量方法の原理

物質に電子を照射すると、物質と電子は様々な相互作用を起こす。その結果として試料表面から二次電子、反射電子、特性X線の放出などが生じる(図-3.12)。このような相互作用のうちのいくつかはクリンカー構成相毎の化学組成の違いと関連付けることが可能で、クリンカー構成相の識別に用いることができる。

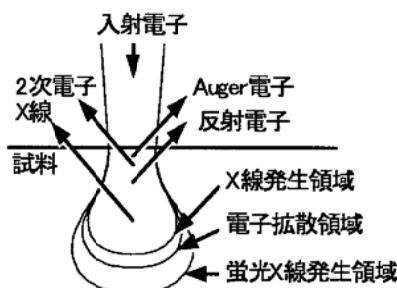


図-3.12 物質と電子の相互作用

ここでは、電子顕微鏡観察の基本原理として広く利用されている二次電子の放出について、次いで、それと比較できる形で電子顕微鏡による定量に用いられる反射電子および特性X線の放出について述べ、電子顕微鏡による構成相の定量原理を説明する。

(1) 二次電子から得られる情報

走査型電子顕微鏡(SEM)は、もともと試料表面の凹凸に関する情報を得ることを目的として開発された。物質に電子(一次電子)線束(ビーム)を照射すると、様々な相互作用によって照射面の後方(電子線束の入射とは反対の方向)に向かって様々な電子が放出される。図-3.13は、10keVのエネルギーを有する電子線束を照射した場合に試料表面から放出された電子のエネルギースペクトルの一例である²⁵⁾。領域Aは入射電子が弾性散乱されたもの(10keVのピーク)や試料の価電子帯の電子を1個励起させて物質を構成する元素固有のエネルギー損失を受けたもの(10keVよりもやや低エネルギー側にある、ぎざぎざに見えるいくつかのピーク)などから成っている。領域Bは、強度の弱い中間領域で、一次電子が散乱を繰り返す間にエネルギー損失を受けたものである。この領域にはAuger電子による物質固有の微細スペクトルが現れる。領域Cのスペクトルは、一次電子が散乱を多数繰り返した結果形成されるものであり、数eVにピークを有する。この電子のことを二次電子と呼ぶ。

通常のSEM画像(二次電子像)では、電子線を走査させて発生する二次電子を検出・增幅し、形像に利用している。二次電子は散乱を多数繰り返したことでエネルギーが低められているため、表面に脱出できるのは電子線が入射した表面のごく近傍からのものに限られる。試料の凸部では物質内での電子の拡散領域が少ないため、表面からより多くの二次電子が脱出できる。このようにして生じる二次電子の濃淡から試料表面の凹凸が形像される。

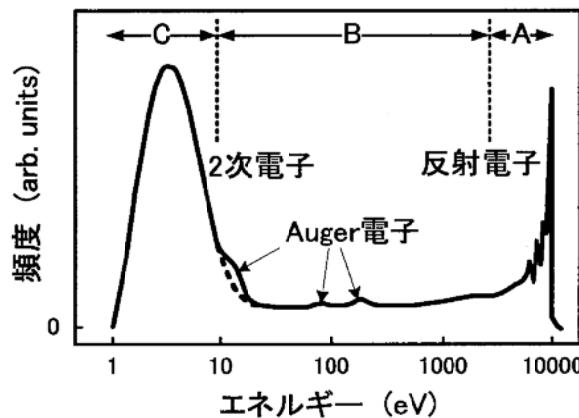


図-3.13 表面から放出された電子のエネルギースペクトルの例²⁵⁾

(2) 反射電子から得られる情報

二次電子による形像は、試料表面の凹凸を観察するのに適した観察モードである。クリンカー構成相を識別する手がかりとしては構成相の形状しか得られない。より確かな識別のためには、化学組成に着目する必要がある。このためには反射電子または特性X線を利用する。

領域Aに現れる反射電子(後方散乱電子とも呼ばれる)は、試料に入射した一次電子がほとんどエ

エネルギーを失わずに弾性散乱されるものである。電子の反射は試料の原子核との相互作用によって生じるため、原子核が大きいほど、つまり原子番号が大きい原子ほど反射電子を放出しやすい。したがって、反射電子の強度は電子線束入射領域の平均原子番号と試料の凹凸の双方に支配される。そこで、試料表面を研磨して(凹凸をなくして)反射電子像を観察すれば、観察視野における構成原子の平均原子番号の分布を可視化できる。

物質の反射電子の生じやすさは、入射電子と反射電子の数の比(後方散乱係数(または後方散乱電子効率))で表現される。原子番号がZ(-)の元素*i*の後方散乱係数 $\eta_i(-)$ は、次式で表される^{26), 27)}。

$$\eta_i = -0.256 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad (\text{式-3.8})$$

図-3.14に、式-3.8の関係を示す。後方散乱係数 η_i は、厳密には一次電子のエネルギーにも依存する。しかし、加速電圧が10~50keVの一般的な電子顕微鏡ではこのエネルギー依存性は無視できる。

構成相の後方散乱係数 $\eta_{\text{phase}}(-)$ は化合物を構成する元素の後方散乱係数 $\eta_i(-)$ と質量分率 $C_i(-)$ を乗じたものの総和である。

$$\eta_{\text{phase}} = \sum C_i \eta_i \quad (\text{式-3.9})$$

したがって、研磨試料の反射電子像における化合物の輝度の大小関係を知るためにには、構成相の後方散乱係数 η_{phase} を比較すればよい。表-3.7および表-3.8に、元素および化学量論組成のクリンカー構成相の後方散乱係数の計算例を示す。この結果から、通常のクリンカー構成相を反射電子像で観察すると、最も明るい粒子はフェライトで、以下エーライト、ビーライトおよびアルミニートが続く。図-3.15にクリンカーの研磨面の反射電子像を示す。

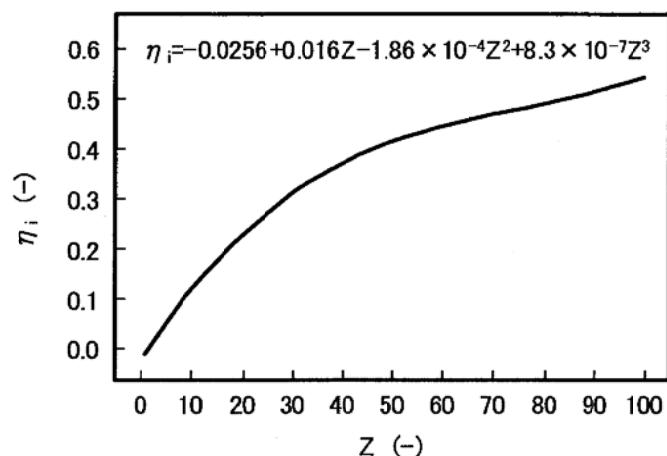


図-3.14 原子番号Zと後方散乱係数 η_i の関係

表-3.7 元素の後方散乱係数 η_i

原子番号 Z(-)	後方散乱係数 $\eta_i(-)$
₈ O	0.0909
₁₃ Al	0.153
₁₄ Si	0.164
₂₀ Ca	0.227
₂₆ Fe	0.279

表-3.8 化学量論組成のクリンカー構成相での各元素の質量分率 C_i および後方散乱係数 η_{phase}

クリンカー 構成相	質量分率 $C_i (-)$						後方散乱係数 $\eta_{\text{phase}} (-)$
	₈ O	₁₃ Al	₁₄ Si	₂₀ Ca	₂₆ Fe	total	
C_3S	0.350	0.000	0.123	0.527	0.000	1.000	0.172
C_2S	0.372	0.000	0.163	0.465	0.000	1.000	0.166
C_3A	0.355	0.200	0.000	0.445	0.000	1.000	0.164
C_4AF	0.329	0.111	0.000	0.330	0.230	1.000	0.186

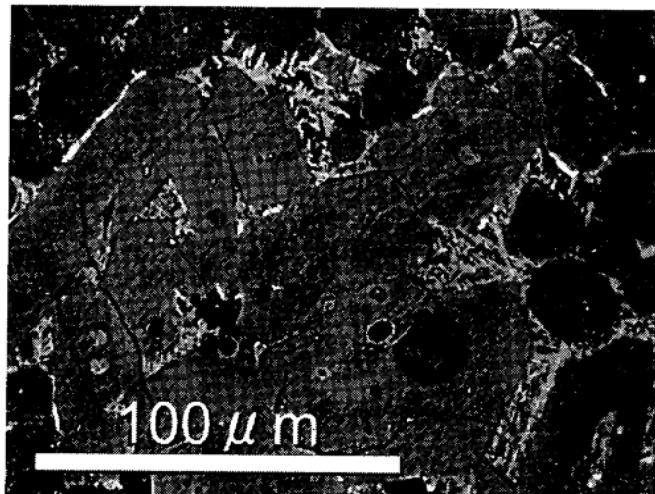


図-3.15 クリンカー研磨面の反射電子像

(3) 特性X線から得られる情報

物質に電子を照射すると、物質を構成する原子の内殻電子が励起され、外殻電子がその準位に落ち込む。このとき、そのエネルギー差が特性X線として放出される。特性X線の波長はMoseley則によって元素に固有の線スペクトルを示すので、特性X線の強度を定量すれば特定の元素濃度の定量、すなわち構成相の識別が可能となる。なお、特性X線の発生は物質にX線が入射した場合にも生じ、この場合には特に蛍光X線と称する。

特性X線を分光・検出し強度を測定する方法には2通りがある。一つは、波長分散型分光(WDS ; Wavelength-Dispersive x-ray Spectroscopy)と呼ばれるものである。電子線微小分析(EPMA ; Electron Probe MicroAnalysis)と言えばWDSのことを指す。試料から発生したX線はスリットを通じて分光結晶へ導かれ、Bragg則にしたがい回折して検出器に入る。この分光方法は分光器のSN比が大きいため精確な分析ができる。一方、軽元素からウランまでの幅広い特性X線波長に対応するためには分光結晶をいくつか必要とする。また、回折するX線から収差のないスペクトルを得るためにには、検出対象となる成分毎に凹型に湾曲した分光結晶と検出器を分光結晶の曲率と同じ円周(Rowland円)上を移動させる必要がある。このように、WDSでは1つの成分に対して1組の分光結晶と検出器を空間的に移動させるという機械的動作が必要となるので、分析には時間がかかる。

もう一つの特性X線を検出する方式は、エネルギー分散型分光(EDS ; Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy)と呼ばれるものである。試料で発生したX線を半導体検出器(SSD ; Solid-State

Detector)に直接導く。SSDは分光結晶に比べるとエネルギー分解能が大きい(悪い)ため精確さの点で劣るが、全てのエネルギー領域のスペクトルを同時に検出でき機械的動作が不要なため、測定は迅速である。一般にSSDは熱によるノイズが発生しやすいため、液体窒素で冷却する必要があるが、最近は電源で冷却を行う液体窒素が不要なSSDも販売されている。

3.3.2 一般的手順

(1) 試料調製

電子顕微鏡を用いるクリンカー構成相の定量における各相の弁別手段は、構成相毎の化学組成の違いに基づくものである。化学組成に関する情報は二次電子ではなく、反射電子および特性X線によって取得できる。これらの情報を取得するためには試料面の凹凸は不要で、むしろ信号にノイズをもたらし分析の精確さを損ねる要因となる。したがって、電子顕微鏡による構成相定量においては、光学顕微鏡観察のための試料調製と同じ器具および手順によって試料面を鏡面に仕上げる。

(2) 撃発分の除去

電子線は物質によって容易に遮蔽されてしまうので、その平均自由行程は真空中が高いほど(圧が低いほど)大きくなる。そのため、電子顕微鏡内部は高真空中を維持する必要がある。一方、硬化したばかりの樹脂や研磨後の試料は樹脂のモノマー、研磨液などの有機成分をわずかに含んでいる。これらは顕微鏡内部の真空中度を悪くし、内部を汚染させる可能性が高い。最近の電子顕微鏡では内部の汚染による装置の損傷を防ぐため、一定の真空中度に到達しないと電子線が照射できないよう自動制御されているものが多い。このような場合には、いつまで待っても真空中度が下がらないので観察が始まらない。そこで、真空中で撃発するような成分は、あらかじめ真空脱気により除去しておく。切断・研磨後の試料を真空中デシケーター中に長時間(一昼夜程度)放置するなどしておけばよい。なお、試料の汚染を避けるために、樹脂を硬化させる際に使用するデシケーターとは共用しないのが無難である。

(3) 蒸着・試料の装着

電子の照射面が非導電性であると、試料表面に電荷がたまりチャージアップを呈する。クリンカーおよび樹脂は導電性を持たないので、炭素、金、パラジウム、オスミウムなどの導電材料を薄く被覆(コーティング)して導電性を付与する。電子顕微鏡観察で最も一般的に使用されているコーティング材は金およびパラジウムであるが、微小分析を行うのに最も適したコーティング材は原子番号が小さい炭素である。また、オスミウムは(研磨面の観察では意味がないが)影の部分への回り込みが良いという性質がある。いずれにしても、通常用いているコーティング材であれば特段の問題はない。コーティングの方法にも、大きくは真空蒸着法またはスパッタコーティング法があるが、いずれでも良い。コーティングの厚さは10nmかそれ以下とするのが一般的である。

コーティングが終わったら、試料をホルダに固定する。この際には試料面からホルダまでの間に電気が流れる経路をカーボンテープや銀ペーストを用いて2箇所程度確保しておく。試料側面はコーティングされにくいため、試料上面から試料ホルダまでの間の電気の流路を確保しないとチャージアップを起こすおそれがあるからである。

(4) 試料の観察

電子顕微鏡観察は、焦点(フォーカス)さえ調整すればピントが合うというものではなく、観察前および観察中にその他の調整も行う必要がある。

(a) 非点収差(ステイグマ)

非点収差のある状態だと、ビーム断面の形状が楕円形となり、流れるようなぼやけた像しか得られず、分解能が悪くなる。入射電子をビーム全円周方向から均等に絞り込み、焦点位置で最小のスポットとなるように調整する。ステイグマとフォーカスを交互に調整して最適な状態に持っていく。

(b) 加速電圧

加速電圧が高いと、スポット径を小さくできる反面、一次電子が試料内部の広範囲で散乱しやすくなる。良好な解像度を得るためにには、できるだけ低い加速電圧で観察を行い、倍率を上げて解像度が不足するに従い加速電圧を上げる。クリンカー組織の観察を行う1000倍程度であれば、15keV程度が適当である。

(c) 作業距離(ワーク距離)

反射電子は試料表面から放射状に発生するので作業距離が長くなるほど検出器に入る電子の量が少なくなり、画像にノイズが多くなり、焦点深度は浅くなる。表面を研磨したクリンカーでは焦点深度は実はあまり関係ないが、作業距離は10~15mm程度が適当である。

(5) 定量

一般に、電子顕微鏡を用いた相組成の定量方法には大きく分けて2通りある。この違いは、定量対象が点であるか面(ピクセル数)であるかの違いであるとともに、特性X線と反射電子とのいずれに重きを置いて相組成の定量を行うかの違いでもある。

特性X線に特に着目する方法では、特性X線から求まる化学組成に基づいて観測点に存在する構成相を特定する。化学組成をできるだけ精確に知る必要がある。反射電子像は取得する必要がない。

反射電子像に重きを置く方法では、反射電子像で粒子画像を得るとともにそこから放射される特性X線により個々の粒子がどの構成相であるかを特定する。次いで、反射電子像上で着目する相とそれ以外とに二値化し、着目する相のピクセル数を数えて面積率を求める。画像処理に耐え得る鮮明な反射電子像を得ることが重要となる。

いずれの場合においても特性X線の検出にはEDSを用いるケースが多い。既述の通り、WDS(EPMA)の方が化学成分の定量結果の精確さは優れている。そのため、特に前者の方法ではWDSの方が望ましいよう思うが、測定に長時間を要するのが敬遠されているのであろう。

(a) 点の計数による方法(CCSEM)

Arjunan et al. はCCSEM(Computer Controlled SEM)と呼ばれる自動ポイントカウント装置を用いて上記の相組成の定量を行っている^{28), 29)}。この方法では、試料上のメッシュ交点における化学組成をEDSで分析した結果に基づき構成相の帰属を行う。その後の手続は光学顕微鏡によるポイン

トカウント法と同様である。各構成相に帰属されたポイント数を有効総ポイント数で除すれば各構成相の体積割合が求まる。これら一連の操作はコンピューターにより自動化されており、光学顕微鏡を用いたポイントカウント法とよく一致する結果が得られると報告されている。表-3.9²⁹⁾は、Arjunan et al. の報告²⁸⁾に関し羽原が独自の解析を行った結果である。

表-3.9(a) いくつかの方法による定量結果の相関行列(エーライト)²⁹⁾

	Bogue式	GMQUANT	XRD/Rietveld解析	ポイントカウント法
Bogue式	-	-	-	-
GMQUANT	0.5689**	-	-	-
XRD/Rietveld解析	0.4133	0.6013**	-	-
ポイントカウント法	0.5579**	0.4464*	0.5489**	-
CCSEM	0.6103**	0.4194	0.5240*	0.9261**

* : 危険率5%で無相関仮説棄却、** : 危険率1%で無相関仮説棄却

表-3.9(b) いくつかの方法による定量結果の相関行列(ビーライト)²⁹⁾

	Bogue式	GMQUANT	XRD/Rietveld解析	ポイントカウント法
Bogue式	-	-	-	-
GMQUANT	0.3747	-	-	-
XRD/Rietveld解析	0.4540*	0.3860	-	-
ポイントカウント法	0.3335	0.1934	0.4700*	-
CCSEM	0.5110*	0.1520	0.4078	0.9254**

* : 危険率5%で無相関仮説棄却、** : 危険率1%で無相関仮説棄却

表-3.9(c) いくつかの方法による定量結果の相関行列(間隙相)²⁹⁾

	Bogue式	GMQUANT	XRD/Rietveld解析	ポイントカウント法
Bogue式	-	-	-	-
GMQUANT	0.6263**	-	-	-
XRD/Rietveld解析	0.4445*	0.5740**	-	-
ポイントカウント法	0.1476	0.3439	0.1237	-
CCSEM	0.1982	0.2232	0.2083	0.7456**

* : 危険率5%で無相関仮説棄却、** : 危険率1%で無相関仮説棄却

この技術の要点は、EDSにより得られた分析結果から観測点を構成相へ帰属する手順にあると思われる。Arjunan et al. の論文ではこの点に関し、ベクトルを用いた帰属ルールを用いたと記載されているが、具体的には記載されていない。

ベクトルを用いた帰属ルールが必要となる最大の理由は、微小分析の結果がばらつくためであろう。例えば、クリンカー構成相の化学組成をEDSよりも精確さに優れたWDS(EPMA)を用いて定量する研究においてすら、得られた化学組成に対して統計的処理を施すのが通例である。微小分析における分析結果がばらつく原因のひとつとしては、クリンカー構成相の化学成分そのもの(真

値)がばらついていることが考えられる。例えば、エーライトのゾーニング、ビーライトのラメラからは、結晶粒内における化学成分の偏在を容易に想像できよう。以上のことから、電子顕微鏡を用いたクリンカー構成相定量でも単一成分の絶対濃度だけから観測点に存在するクリンカー構成相を特定するのは難しいと想像される。そこで、複数の成分を定量し、それらから「総合的に判断」して特定の構成相に帰属させる手続が必要となる。すなわち、分析対象成分の数の次元を持った化学成分ベクトルでクリンカー構成相の化学組成を規定し、その範囲のベクトルを持つ分析結果をその構成相に帰属させる必要がある。

このように、CCSEMではいかにして効率良く信頼性の高い化学分析データを得るかが特に重要となる。しかし、クリンカーを対象とした研究ではこの点に関する適切な文献が見当たらないので、ここでは松本と平島³⁰⁾による岩石におけるモード測定でのCCSEMに関する研究報告をベースとして化学分析データを得る上での留意点を述べておく。

1) X線スペクトルの同定

X線スペクトルの構成元素を自動認識機能によって処理しようとすると、ピークを誤認識する場合が少なくない。例えば、NaK線をZnL線と取り違えたり、連続X線を特性X線と認識したりする場合がある。自動認識機能は使わずに、構成鉱物に含まれる元素を予め指定し、その範囲の組み合わせで鉱物を識別するようにする。

2) 定量分析結果の補正

得られた分析値は、ZAF法による補正計算で酸化物mass%の合計が100%となるように規格化する。

3) 取り出し角の影響

取り出し角とは、電子線が入射する試料面と検出器軸方向のなす角のことである。通常は35°前後に設定されているが、この値は視野の中心における角度である。視野の中心以外の部分では設定されたなす角よりも最大で1°程度前後する。この外れ幅は、定量性を重視する上では好ましいものではない。一方で、常に分析点が視野の中心となるようにステージを移動させると、それだけ分析に長時間を要してしまい、現実的ではなくなってしまう。松本と平島は、この懸念について検討するために、3.2×2.45mmの視野において中心部と外縁部で取得したスペクトルと分析結果を比較している。得られた結果はほとんど同じであり、取り出し角の±1°程度の違いは鉱物同定を行う上では障害にならない、と報告している。

4) 取り込み時間の影響

X線の取り込み時間を長くすれば精確な分析結果が得られるが、短時間での測定は実現できなくなってしまう。例えば、取り込み時間を60sとして5000点をカウントすると、その他の動作時間を無視したとしても3.5日を要してしまう。一方、2sで5000点ならば3時間で済むが、この場合には分析結果のばらつきが大きくなり、同定が難しくなってしまう。松本と平島は取り込み時間を5sとしている。

(b) 面積の定量による方法(BEI-EDSによる定量方法)

Scrivenerは、未水和セメントを樹脂に埋め込み切断・研磨したものの反射電子像の画像処理を行い、セメント粒子とそれ以外(樹脂)の部分に二値化した画像を得るとともに、同一視野における特性X線像から個々のセメント粒子をシリケートおよび間隙相へ帰属した。そして、各相に帰属された領域のピクセル数を総有効ピクセル数で除し両者の体積割合を得た。さらに、セメント粒子の外周という粒子の表面積に関する情報を得てセメントの水和発熱速度との関連を調べている(図-3.16)³¹⁾。

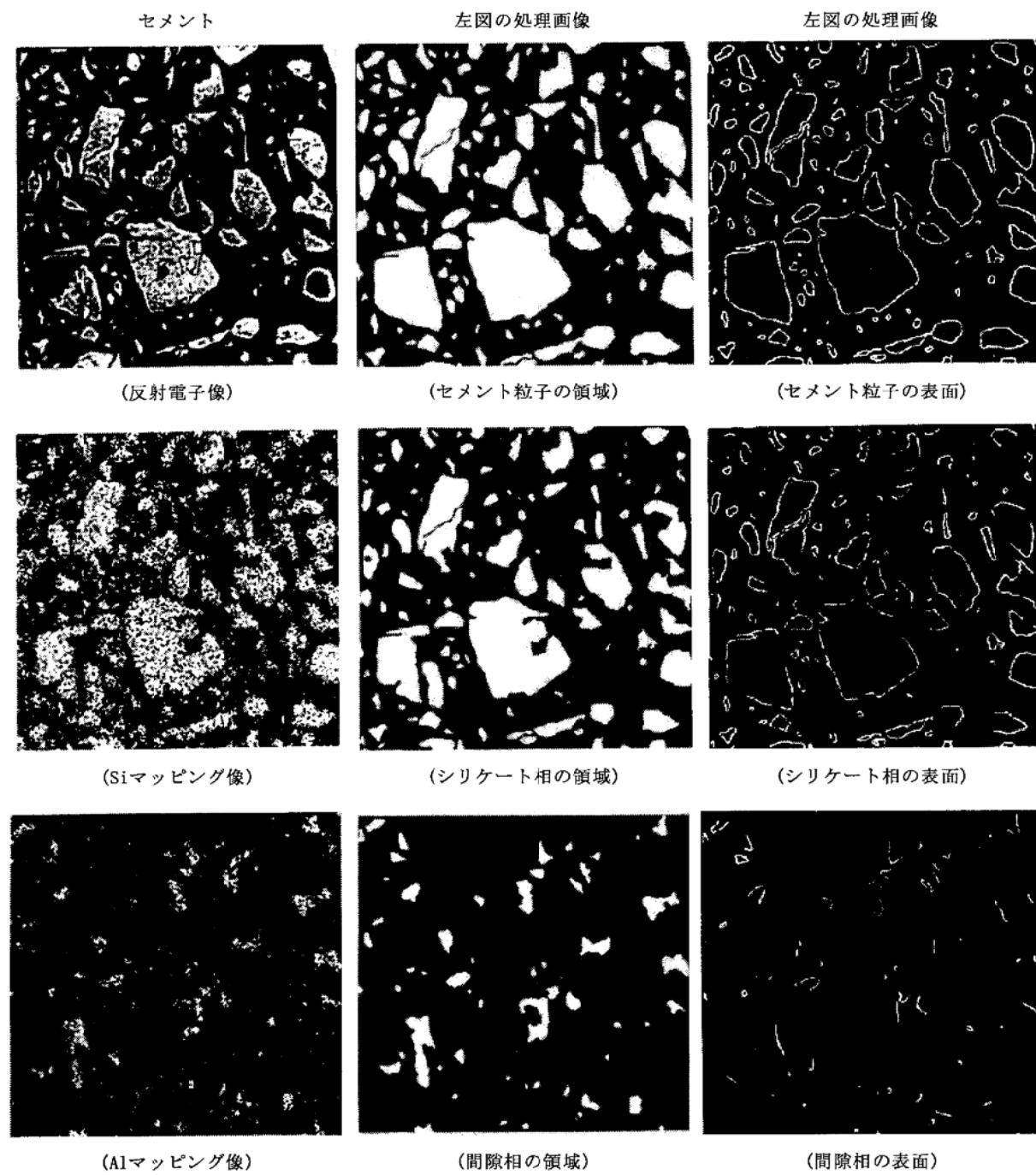


図-3.16 反射電子像および特性X線像から画像処理を行い、外周を形像させる様子³¹⁾

画像解析において個々のセメント粒子を識別するためには、試料調製においてセメント粒子を互いに接することのないように均一に分散させることが重要である。

取得した反射電子像は、画像処理によってセメント粒子とそれ以外(樹脂・空隙)のピクセルに分離する。この作業(二値化)は、抽出(segmentation)、しきい値処理(thresholding)などと呼ばれる。画像の明るさ・コントラストを調整し、グレースケール(通常は256階調)のしきい値を定めてセメント粒子とそれ以外(樹脂)に二値化する。この際には、粒子の輪郭を明確にするために画像のスムージングやシャープニングも実施する。セメントと樹脂では後方散乱係数が大きく違うので、この操作は比較的容易であろう。

なお、複数の試料・視野にわたり常に一定の明るさ・コントラストで画像を取得するためには、組成が一定の構成相または予め樹脂に埋め込んだ物質2種類のグレースケール階調が常に一定となるように調整すればよい。

以上で反射電子像中のセメント粒子を識別することは可能となるが、まだ各相への帰属はできない。そこで、図-3.16に示したScrivenerの研究³¹⁾では反射電子像と同じ視野のSiおよびAlの特性X線像を用い、シリケート相粒子と間隙相粒子とに帰属している。Stutzman³²⁾および胡桃澤ら³³⁾は、この方法を発展させて、Ca、Si、Al、Fe、Mg、SおよびKの特性X線からポルトランドセメント中のエーライト、ビーライト、アルミニネート、フェライト、ペリクレース、セッコウおよび硫酸アルカリに帰属し定量を行っている。図-3.17にStutzman³⁴⁾によるセメント粒子の各相への帰属後の様子を、図-3.18に胡桃澤ら³³⁾による各相への帰属手順を示す。

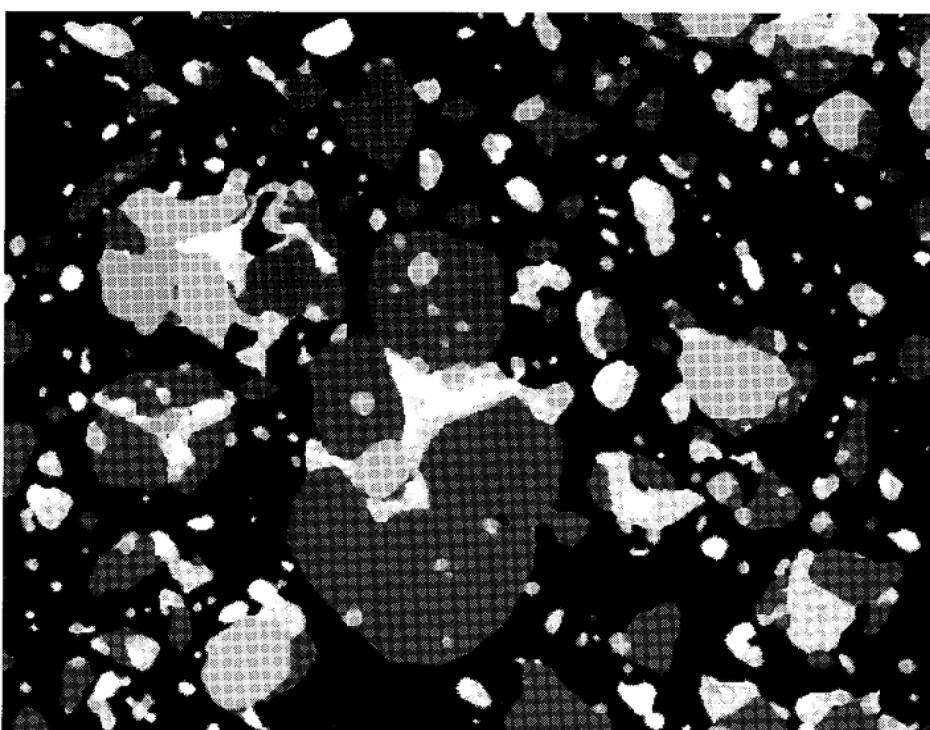


Fig. 4. Pseudo-colored scanning electron microscope image of portland cement shows the multi-phase character and particle shapes resulting from the grinding of clinker and gypsum with alite (purple), belite (tan), ferrite (white), aluminate (silver), periclase (pink), alkali sulfate (green), and gypsum (yellow). CCRL Cement 135, field width: 150 μm . Note: Colors shown only in online version.

図-3.17 セメント粒子を各相に帰属した結果³⁴⁾(原図はカラー)

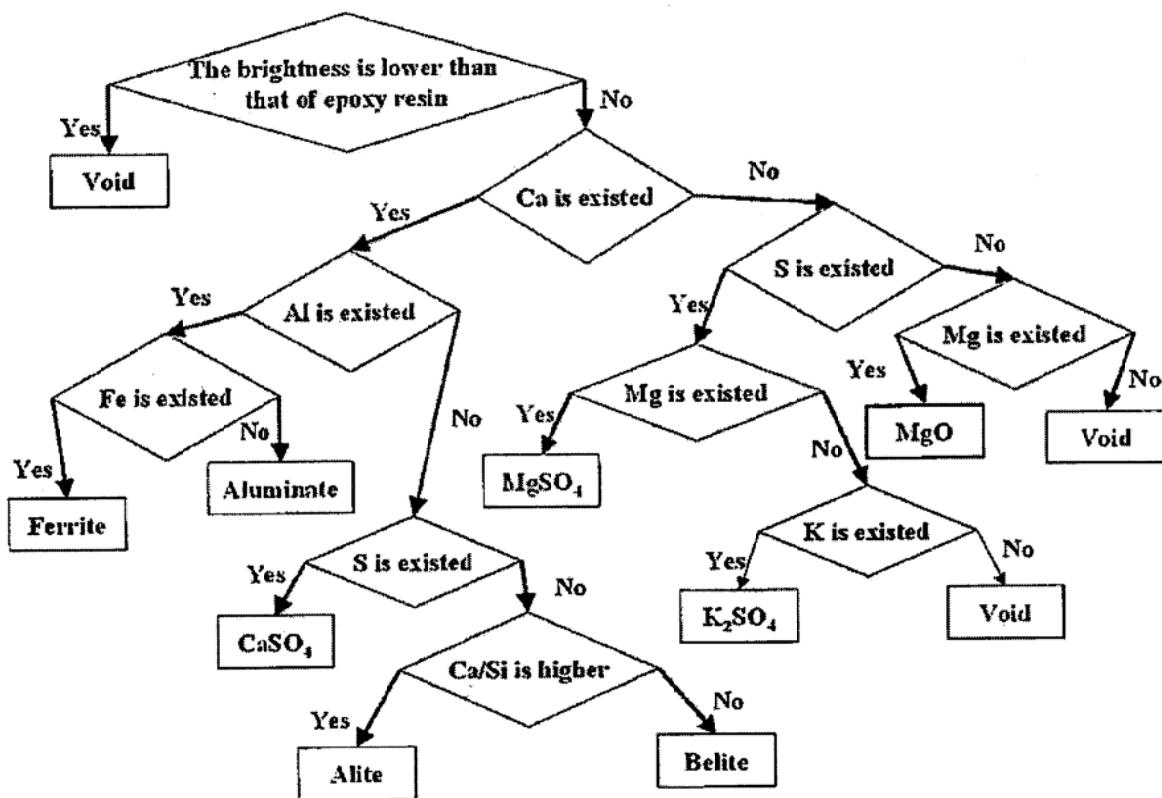


図-3.18 各相への帰属手順³³⁾

以上により得られた画像での各相に帰属された粒群のピクセル数を総有効ピクセル数で割れば、各相の体積分率(vol.%)を知ることができる。さらに、セメント粒子像のエッジ部(樹脂との境界線)を抽出すれば、各相の表面積に関する情報を得ることができる。

以上の研究例はいずれもセメントに適用したものであるが、クリンカーに対しても適用可能と判断される。クリンカーを粉碎して樹脂埋めした試料を用いれば、クリンカーという本来不均一な構造を持つ試料にともないがちな視野の代表性に関する懸念も小さくでき、大量の画像を取得・処理する必要がないという利点もある。

なお、特性X線を用いずに反射電子像だけで構成相の定量を行う場合、樹脂、フェライトおよびそれ以外(シリケートとアルミネート)の3つを抽出することはできそうだが、エーライト、ビーライトおよびアルミネートを抽出することは難しいと考えられる。ヒストグラムにおけるこれら3相の階調分布は重なり合い、しきい値を決めることが難しいためである。一例を図-3.19³⁵⁾に示す。

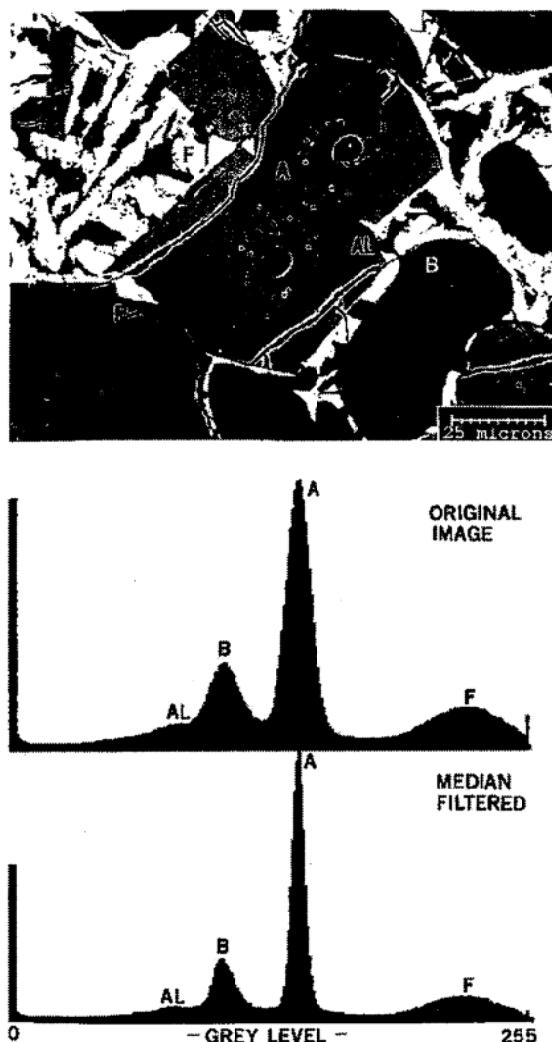


FIG. 6—Median smoothing filter reduces image noise (top), while the grey level histograms (bottom) illustrate the improved peak separation after image processing. Phases include alite (A), belite (B), ferrite (F), aluminate (AL), and porosity (P).

図-3.19 クリンカー像のグレースケールヒストグラム³⁵⁾

3.3.3 誤差要因

前節で紹介した定量方法における誤差要因は、光学顕微鏡による手法と対応する誤差要因を持つ。

(1) 視野の大きさおよび組織の不均一性

CCSEMによる定量方法におけるデータの大きさによって生じる偶然誤差は、既に第3.2.4項(1)で述べた内容と全く同一である。ここではBEI-EDSによる定量方法をクリンカーに適用した場合の偶然誤差について議論する。この議論は、同方法をセメントに適用した場合でも本質的に同じである。ただし、セメントは仕上工程で微粉碎・均一化されるため、代表試料・代表視野を得やすい性質を持っている。そのため、この議論はクリンカーに対するほどには重要ではないと言える。

クリンカーは不均一な構造を有しており、たまたまエーライトの多い顕微鏡視野もあれば、少

ない視野もある。このような、個々の視野ごとの特定構成相の面積率のばらつきは定量における偶然誤差を大きくする要因となる。そして、ポイントカウント法ではカウント数を多くすることで偶然誤差を小さくできるのと同様に、BEI-EDSによる定量方法においては解析対象となる視野の数を多くとることで偶然誤差を小さくできる。

ある構成相の計量誤差 δ (vol.%) (信頼区間 $(1 - \alpha) \times 100$ (%)) は、

$$\delta = (t_{\alpha, \phi} s) / N^{1/2} \quad (\text{式-3.10})$$

となる^{36), 37)}。ここで、Nは視野数(−)を、 $t_{\alpha, \phi}$ は自由度 $\phi = N - 1$ (−)、確率 α (−)のt値(−)を、sは各視野におけるある構成相の面積率(この場合、体積率と等しい)の標準偏差(vol.%)を表す。t分布について詳しく述べる紙数はないが、本章末にt分布表を付録しておいた(市販の表計算ソフトウェアで計算できる)。一般には無作為に抽出した視野の数が25以上であれば、正規分布表(付表ではN=∞の値)を用いてもよいであろう。

式-3.10を用いれば実際に計量したデータにおける誤差の大きさは計算できる。このことを別な言葉で表現すると、各視野におけるある構成相の面積率の標準偏差sは、実際に測定してみなければ分からぬということである。また、これは観察視野の大きさやクリンカー組織(つまり、試料そのもの)に依存する。例えば、ビーライトネットの多いクリンカーではエーライトとビーライトの標準偏差sが大きくなると予想される。一視野の大きさとともに標準偏差sを示した研究はセメント水和物に関しては認められる³⁶⁾が、クリンカーに関しては見当たらない。反対に、クリンカーでの視野毎の標準偏差は、構成相の空間的分布の均一性の指標として利用できるかもしれない。

(2) 空間分解能

ここでいう空間分解能とは、顕微鏡が理想的に機能した場合に分解し得る限界距離を指し、実際には常にその距離が分解されるわけではない。実際には、空間分解能以上の大きさのものであっても露出不足、試料の汚染、コントラスト不足、焦点はずれ等のために像は悪くなる。

空間分解能を決める要素の第一は入射電子線束径である。ただし、これは現在の技術によれば十分に小さくできる。第二の要素としては、試料表面から放出される電子の空間的な広がりがあり、これを知ることが極めて重要となる。しかし、物質中での非弾性散乱を含む多重散乱を解析的・定量的に予測するのはかなり難しい。そこで、このような電子の振る舞いを調べるためにMonte Carlo法によるシミュレーションを行う。

図-3.20²⁵⁾に二次電子に関するMonte Carloシミュレーションの結果の一例を示す。入射電子の線束径は照射電流とともに大きくなるが、このシミュレーションでは線束径はゼロとしている。二次電子の空間分布は横方向に数nmの幅を有していることが理解できる。また、深さ方向に関しては、図-3.21²⁵⁾に電子のエネルギーと平均自由行程の関係を実験的に求めた結果の例を示す。厳密にはターゲット(試料)の物質によっても異なるが、数eV程度のエネルギーしか持たない二次電子は固体試料表面から数nmより深い場所で発生しても表面にはほとんど到達できない。したがって、二次電子像は、クリンカー構造レベルの情報を得るには十分な空間分解能を有していると言える。

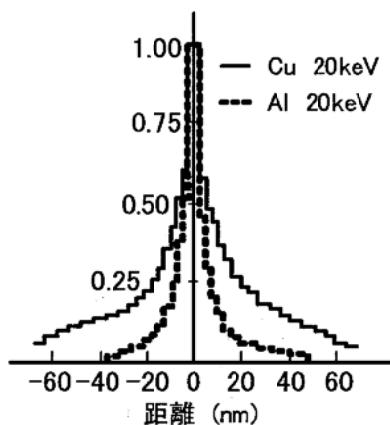


図-3.20 二次電子の物質表面での空間的広がりに関するMonte Carloシミュレーションの例²⁵⁾

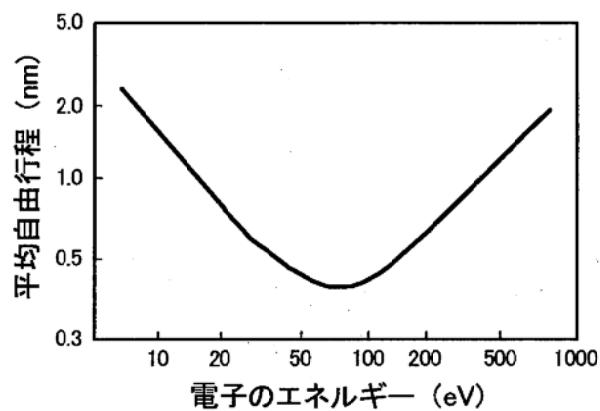


図-3.21 電子のエネルギーと固体中の平均自由行程の関係²⁵⁾

一方、クリンカー構成相の定量に用いることができる反射電子および特性X線はどうか。図-3.22²⁵⁾および図-3.23に反射電子に関するMonte Carloシミュレーションの結果の例を示す。反射電子は横および深さ方向に $2\mu\text{m}$ 程度の広がりを持っている。これが反射電子像の空間分解能の限界ということになる。シリケート相に関しては問題なく識別できるものの、間隙相に関しては各相の大きさに比して境界部のぼんやりした領域の割合が大きくなりがちである。特性X線も試料に照射された加速電子が試料中で散乱することにより発生領域が広がる。この広がりは二次電子・反射電子と同様にMonte Carloシミュレーションによって予測でき、一般には反射電子の場合よりもさらに大きい。

電子顕微鏡といえば二次電子像が主流であるため、クリンカー構成相の識別に用いることが可能な反射電子像や特性X線像についてもこれと同様な分解能が実現できるとの期待がともないがちである。しかし、実際の反射電子像や特性X線の空間分解能は光学顕微鏡とあまり大きな差がないことには注意しておく必要がある。BEI-EDSによる定量方法を検討したScrivenerも、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子は識別できなかったと報告している³¹⁾。

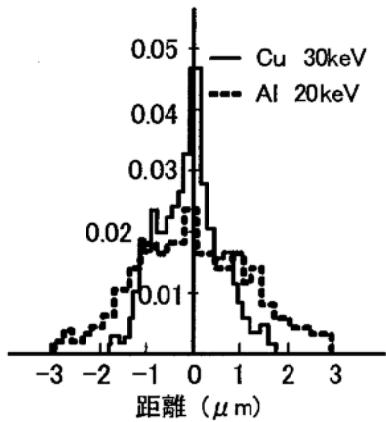


図-3.22 反射電子の物質表面での空間的広がりに関するMonte Carloシミュレーションの例(横方向)²⁵⁾

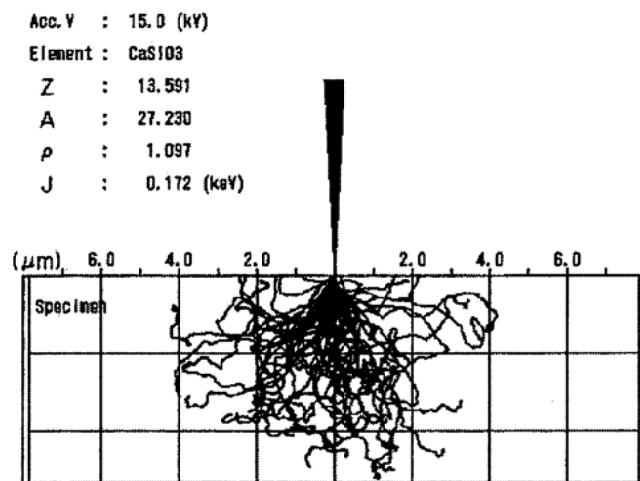


図-3.23 弹性散乱する電子のエーライト中での空間的広がりに関するMonte Carloシミュレーションの例

(3) 解析手順

CCSEMにおけるポイントの各相への帰属や画像処理による個々の領域(例えば、セメント粒子)の抽出・各相への帰属の手順が構成相の定量結果に有意な影響をもたらすことは容易に想像される。また、これらの手順の構築に際しては主観が入りやすいとも想像される。しかし、実際にどのような手順が用いられているのか、あるいは、手順によってどの程度結果が異なるのかについてはほとんど報告されていない。現段階では、個々の研究者が装置・ソフトウェア・条件・試料によってケースバイケースでこれらの手順を構築している状況と想像される。

例えば、岩石に対するCCSEM³⁰⁾やセメントに対するBEI-EDS³¹⁾による定量方法では、いずれの相にも帰属できないポイント・粒子や複数の相に帰属されてしまうポイント・粒子が報告されている。そのようなポイント・粒子は複数の相の境界部を含んでおり、中間的な信号が検出されるためと考えられる。このような曖昧なポイント・粒子ないし領域が生じてしまうのは、電子顕微鏡に分解能というものが存在する以上避けようがないことである。そして、このような領域の帰属に関しては何らかの規則を定めて取り扱う必要がある。これに関し、岩石のモード解析(CCSEM)を実施した

松本と平島は、重複鉱物スペクトルのポイントは各構成鉱物に比例配分した、と報告している³⁰⁾。岩石のような粗なテクスチャを有する試料ではこのような比較的簡単な規則でも大きな誤差には結びつかないかもしれない。しかし、クリンカーは一般に微細な鉱物と粗大な鉱物が混ざったテクスチャを有する。このような場合に上記の規則を適用してしまうと、微細な鉱物(つまり、面積に比べ境界線が長い鉱物)で重複鉱物スペクトルが生じる確率が高まるため、微細な鉱物に負の誤差を、粗大な鉱物には正の誤差をもたらすと予想される。このように、ポイントの帰属、領域の抽出・帰属、ピクセル数のカウントなどの取得データの処理ではどのような手順を取るかが極めて重要であり、そのやり方次第では全く結果が異なってしまうおそれがある。

今後この種の研究の進展を促進するためには、異なる研究者どうしが実験をトレースしたり実験結果を比較したりしやすいようにすることが重要と考えられる。このためには、実験手順の明示とともに誰もが手軽に入手できるソフトウェアを用いることが望まれる。後者のソフトウェアの例としては、米国衛生研究所(NIH)が“Image”(Macintosh用)および“ImageJ”(それ以外用)という画像解析ソフトウェアをウェブ上で無償配布している³⁸⁾。

3.3.4 定量に付随して得られる情報

現在のところ、電子顕微鏡による相組成の定量は、研究が始まって間もない段階であり、研究例は少ない。このため、定量に付随して得られる情報を活用した事例も多くはない。そこで、本項では電子顕微鏡の活用によって発展が期待されることを記述しておく。

特性X線を用いて化学組成を分析する場合には、相組成だけでなく、クリンカー構成相の化学組成に関する情報をも知ることができる。クリンカー構成相の化学的特徴は、その水和反応性やクリンカーの製造過程における熱履歴と関連していると考えられるので、こうした情報が蓄積されれば新たなクリンカーのキャラクタリゼーション技術が開発できるかもしれない。

画像解析によってセメントの相組成を求める方法では、各相の質量・体積だけでなく表面積に関する情報も同時に得ることができる。そもそもクリンカー・セメントの相組成の定量が目的とするところは、セメント中の個々の構成相がどの程度水に接することができるのか—すなわち、個々のクリンカー構成相がどの程度の表面を持っているのか—を知ることである。電子顕微鏡と画像解析を組み合わせた方法は、今日この疑問に答えることのできる最も直接的で有望な方法と考えられる。実際、電子顕微鏡を取り扱う研究者の多くは、各相の質量割合・体積割合よりも各相の表面積に关心がある^{31), 33)}。

3.3.5 電子顕微鏡を用いる定量方法の課題

既に述べたように、電子顕微鏡を用いる定量方法は、まだあまり普及していないため、帰属・抽出アルゴリズムが確立されておらず、個々の研究者が装置・ソフトウェア・条件・試料によってケースバイケースで対応している状況にあると考えられる。今後は一連の手順に関する情報を十分に公開していくことがこの分野の発展のために重要と考えられる。

反射電子像および特性X線像による空間分解能は光学顕微鏡と比較して際立って優れているとは言えず、アルミニネートとフェライトの弁別定量には相応の不確かさがともなうと考えられる。定量作業はデジタル処理であるから、アルミニネートとフェライトの含有量を何らかの形でひねり

出すことはできようが、定量値の精確さについては今後検討が必要であろう。また、測定原理からしてクリンカー構成相の多形の弁別は難しい。

以上のような問題点はある一方で、電子顕微鏡を用いた相組成の定量技術には従来の定量方法にはなかった優れた可能性がある。それは、相組成の定量と同時にクリンカー構成相毎の化学組成や表面積に関する情報を直接把握できる点である。これらの情報は既に確立されている技術によって手間暇さえいとわなければ取得可能であるが、相組成とともに簡便に知ることができるようになれば強力な研究ツールになると考えられ、今後の更なる発展が期待される。

3.4 まとめ

本章では光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いたクリンカー構成相の定量方法について原理、一般的手順および誤差要因を記述し、現状と課題を論述した。

光学顕微鏡を用いたポイントカウント法は仮定・前提がないという理由から一定の信頼を集めながら、人手に頼る方法であるためほとんど普及せず、精確さに関する知見にも大きな進展がないというやや矛盾した状況にある。

電子顕微鏡を用いたクリンカー構成相の定量方法は構成相の弁別に特性X線を用いるので微視的特徴を数値化しやすく、一定の手順さえ決めてしまえば自動化は容易と推測される。しかし、まだあまり普及していない手法であることも手伝って実施に必要な手順の確立・共通化は今後の課題である。

今後のクリンカー構成相の定量ニーズは間隙相、多形などの弁別定量の方向に進むと予想されるが、いずれの顕微鏡を用いた場合も作業の煩雑さ、空間分解能、測定原理による制約などの理由により、特別に恵まれた条件でない限りはそのようなニーズに対応することは難しいと考えられる。

一方、顕微鏡は本来観察を行うためのツールであり、この点を生かした発展が期待される。例えば、光学顕微鏡ではテクスチャの観察からクリンカーの焼成条件やセメントの品質を推定できる。電子顕微鏡では構成相の化学組成や表面積に関する情報を数値化できる。

文献

- 1) 小野吉雄：小野メソッド—ポルトランドセメントクリンカー顕微鏡観察と焼成条件の推定, pp. 53 - 56, 秩父小野田株式会社中央研究所, 佐倉 (1995)
- 2) B. Scheubel and H. J. Balser: Microskopische Untersuchungen an Zementklinkern mit Hilfe der Linearanalyse zur Bestimmung der Klinkermahlbarkeit (Microscopic Examination of Cement Clinker Using the Lenear Traverse Technique for Determination of Clinker Grindability), Zement - Kalk - Gips, Vol. 36, No. 11 pp. 624 - 627 (1983); English translated version is cited in ibid., Section B, Vol. 37, No. 1, pp. 9 - 11 (1984)
- 3) 箱島順一郎, 後藤孝治:クリンカー造粒過程についての一考察, セメント・コンクリート論文集, No. 51, pp. 14 - 19 (1997)
- 4) 箱島順一郎, 菅谷秀幸, 後藤孝治:遊離石灰と揮発性成分の挙動から考察したクリンカー造粒過程, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 68 - 73 (1998)

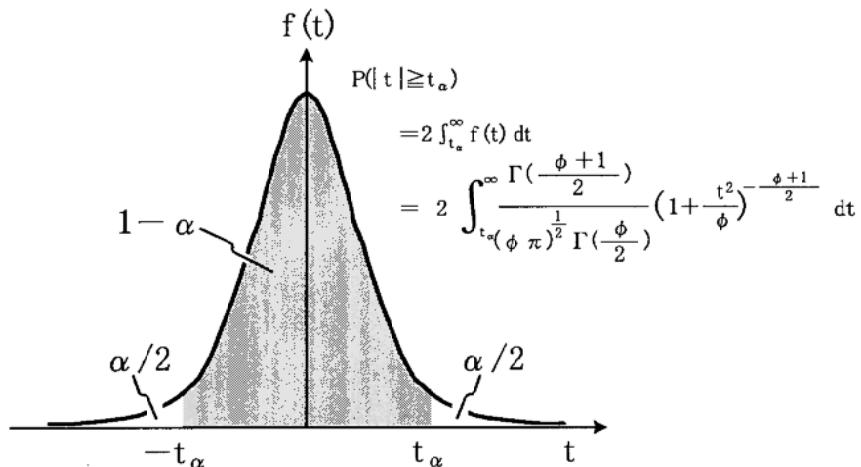
- 5) 真崎克彦, 高橋俊之, 牧 巖: クリンカーの微細組織とキルン内の造粒過程, 宇部三菱セメント研究所研究報告, No. 1, p. 1 – 6 (2000)
- 6) ASTM C 1356M-1996 (2001): Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure
- 7) 文献1), pp. 215 – 229
- 8) Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Mikroskopie des Zementklinkers Bilderatras, pp. 14 – 15, Befon-Verlag GmbH, Duesseldorf (1965)
- 9) D. H. Campbell: Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker: Second Edition, PCA SP030. 02T, R&D Serial No. 1754, pp. 11 – 17, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA (1999); ISBN-0-89312-084-7
- 10) F. Hofmaenner: Microstructure of Portland Cement Clinker, pp. 31 – 38, Holderbank Management & Consulting Ltd., Switzerland (1973)
- 11) 文献9), pp. 163 – 171
- 12) 山口悟郎ほか: ポルトランドセメントの化学分析結果と相組成および化学成分との関係, セメント技術年報, No. 21, pp. 130 – 134 (1967)
- 13) P. Stutzman and S. Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinker by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, NIST Technical Note 1441, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, Washington, US, (2002)
- 14) 中野 卓ほか: モルタルの流動性に及ぼすクリンカーの冷却速度の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 60, pp. 17 – 27 (2006)
- 15) 吉野亮悦, 荒野憲之, 西岡朝明: セメントクリンカーの相組成と製造条件の関係, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 2 – 7 (2002)
- 16) 小野吉雄: クリンカー検鏡による焼成条件および水和強さの推定, 第35回セメント製造技術シンポジウム報告集, pp. 74 – 83 (1978)
- 17) 文献9), pp. 43 – 61
- 18) 朝倉悦郎, 宇田 聰, 川端秀和: クリンカー中のアリットとC₃S固溶体の変態について, セメント技術年報, No. 38, pp. 26 – 30 (1983)
- 19) (社)セメント協会: セメントの圧縮強さ値が変わる—セメントの強さ試験方法が改正される—, セメント・コンクリート, No. 559, pp. 12 – 15 (1997)
- 20) 丸屋英二ほか: 間隙相量を増大したセメントの流動性に及ぼすC₃A量およびセッコウの影響, セメント・コンクリート論文集, No. 57, pp. 38 – 44 (2003)
- 21) 丸屋英二, 大崎雅史, 五十嵐秀明: 間隙相量を増大したセメントの流動性への少量成分の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 59, pp. 53 – 58 (2005)
- 22) 伊藤貴康, 真崎克彦, 五十嵐秀明: リートベルト法により定量したアルミニネート相とセメントの初期水和反応特性, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 29 – 35 (2002)
- 23) 伊藤貴康, 山腰享弘, 弓削祐夫: リートベルト法により得られるエーライトの量および結晶構造とセメント品質との関係, セメント・コンクリート論文集, No. 57, pp. 2 – 9 (2003)
- 24) 伊藤貴康, 弓削祐夫: 少量成分および冷却条件がビーライトの多形および強度発現性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 59, pp. 22 – 29 (2005)

- 25) 上田良二ほか編著：実験物理学講座23 電子顕微鏡, pp. 325 – 349, 共立出版(1982)
- 26) 池田 進, 中嶋 悟, 土山 明:岩石組織の画像解析—その自動化における現状と問題点—, 鉱物学雑誌, Vol. 26, No. 4, pp. 185 – 196 (1997)
- 27) H. S. Wong and N. R. Buenfeld: Monte Carlo Simulation of Electron-Solid Interactions in Cement-Based Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 6, pp. 1076 – 1082 (2006)
- 28) P. Arjunan et al.: Quantitative Phase Analysis of Portland Cement, Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, pp. 115–124 (2003)
- 29) 羽原俊祐, 上村祐一郎:「セメント」, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 寺部 茂監修:「先端の分析法—理工学からナノ・バイオまで—」, pp. 490 – 498, エヌティーエス(2004)
- 30) 松本啓作, 平島崇男:走査型電子顕微鏡を用いたモード測定, 岩石鉱物科学, Vol. 35, No. 2, pp. 97 – 108 (2006)
- 31) K. L. Scrivner: The Microstructure of Anhydrous Cement and Its Effect on Hydration, Edited by L. J. Struble and P. W. Brown: Microstructural Development During Hydration of Cement (Materials Research Society Symposia Proceedings Vol. 85), pp. 39 – 46, Pittsburgh, US (1987)
- 32) P. Stutzman: Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure, Cement and Concrete Composites, Vol. 26, No. 8, pp. 957–966 (2004)
- 33) 胡桃澤清文, P. Termkhajornkit, 名和豊春:反射電子像とエネルギー分散型X線分析により測定された元素分布像による各種セメントの構成化合物量の測定, セメント・コンクリート論文集, No. 59, pp. 38 – 44 (2005)
- 34) P. Stutzman: Contributions of NIST/NBS Researchers to the Crystallography of Construction Materials, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol. 106, No. 6, pp. 1051–1061 (2001); <http://nvl.nist.gov/pub/nistpubs/jres/106/6/j66stu.pdf>
- 35) P. E. Stutzman: Cement Clinker Characterization by Scanning Electron Microscopy, Cement, Concrete, and Aggregate, CCAGDP, Vol. 13. No. 2, pp. 109–114 (1991)
- 36) H. Zhao and D. Darwin: Quantitative Backscattered Electron Analysis of Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 695 – 706 (1992)
- 37) H. S. Wong, M. K. Head, N. R. Buenfeld: Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 6, pp. 1083 – 1090 (2006)
- 38) National Institutes of Health, US Department of Health and Human Services: <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>

付録

表-3.A1 t分布表 ($t_{\alpha, \phi}$)

自由度 ϕ	確率 $\alpha (-)$			
	0.20	0.10	0.05	0.01
1	3.078	6.314	12.706	63.657
2	1.886	2.920	4.303	9.925
3	1.638	2.353	3.182	5.841
4	1.533	2.132	2.776	4.604
5	1.476	2.015	2.571	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.707
7	1.415	1.895	2.365	3.499
8	1.397	1.860	2.306	3.355
9	1.383	1.833	2.262	3.250
10	1.372	1.812	2.228	3.169
11	1.363	1.796	2.201	3.106
12	1.356	1.782	2.179	3.055
13	1.350	1.771	2.160	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.756
30	1.310	1.697	2.042	2.750
40	1.303	1.684	2.021	2.704
50	1.299	1.676	2.009	2.678
100	1.290	1.660	1.984	2.626
∞	1.282	1.645	1.960	2.576



第4章 X線による方法

4.1 はじめに

本章ではX線回折を用いるクリンカー・セメントの構成相の定量方法を紹介する。

X線回折による定量方法は、結晶相の濃度とそのX線回折強度が比例することを利用したものである。本手法の特徴として、粉末試料を用いるので代表サンプルを得ることができる、また測定が簡便である等の利点が挙げられる。その一方で、結晶の選択配向やクリンカー鉱物への少量成分の固溶による影響で、測定データ(プロファイル)が変化するといった実験的な問題点もある。

定量方法の種類としては、単独の回折線を用いる内標準法と、Rietveld解析のように全ての回折線を用いて解析する全プロファイルフィッティング法に大別できる。これらの詳細な粉末X線回折の原理および測定に関する注意事項は、参考書^{1), 2)}などに詳細に記載されている。

本章では、X線回折を用いた定量分析について、既往の文献を参考にして測定原理と方法を取りまとめ、定量結果の一例を示すとともに本手法の課題について整理した。なお、本解説において、 2θ 値はCu-K α 線を用いた場合の数値を示している。

4.2 全般的な注意事項

4.2.1 試料調製

粉末X線回折による強度測定は、微結晶の方位が完全に無秩序であることを前提とし、滑らかな試料表面だけでX線が回折するのが理想である。試料が粗いまたは選択配向している状態では回折強度に変化が生じ、特に定量を目的とした場合には、このような回折強度の変化が定量結果に悪影響を及ぼすため、粒度や成形などの測定試料の調製条件は厳密に設定する必要がある。

(1) 粉碎・混合

回折強度の再現性を確保するために、粒度は $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度に粉碎する。粗大粒子が混在すると、特に低角領域の回折強度の精度を悪化させる。また、針状、板状結晶などの試料では、微粉碎によって、選択配向の影響を緩和することが重要である。

また、内標準物質を混合粉碎する際には、内標準物質を均一に分散させるとともに微粉碎するために、有機溶剤中でこれを行うのが望ましい。但し、微粉碎が過度に進むと、クリンカー鉱物の結晶性が低下する可能性があるので注意が必要である。

(2) 成形

平板試料ホルダーに成形する際は、平滑な測定面を、試料ホルダーの基準面に一致させる。試料表面に凹凸が存在すると、入射X線と凹部から回折したX線の一部が凸部によって吸収され、観測強度が減衰する。この効果は、低角の反射ほど大きく、線吸収係数が大きな試料ほど顕著となる。

4.2.2 測定

(1) 装置調整

正確な回折角と回折強度を得るために、零点および偏心誤差は日常的に調整する必要がある。

(2) スリット

発散スリットDS、受光スリットRSの幅を狭めると分解能は向上する。これによって測定強度は低下するが、クリンカー試料のように回折ピークの重なりが多い場合、スリット幅はできるだけ狭くするほうが望ましい。分解能の向上は、RSの幅のほうが影響は大きく、一般的にRSで分解能を規定する。通常は幅0.15mmのRSを使用する。ただし、必要以上にRSを絞り込むと回折強度に寄与する結晶子の数を減らすことになるので注意する。散乱スリットSSは、DSと同じ発散角を使用する。

(3) 計数方法

パターンフィッティング用のデータを測定する際には、一定の 2θ 間隔ごとに、一定時間だけ測定するステップスキャン方式で測定するのが望ましい。ステップ幅は、孤立した回折線の最小半値幅の1/5～1/3程度を目安とする。一般的にクリンカーの測定では、0.02deg.程度で行う。

4.3 内標準法

4.3.1 測定原理および方法

セメント構成物のように多成分系試料の場合、各成分の質量吸収係数が異なるため各結晶相の濃度とX線回折強度との関係は直線にならない³⁾。一例として、各種フェライトの濃度とX線回折強度の測定結果を示したものを見図-4.1に示す。

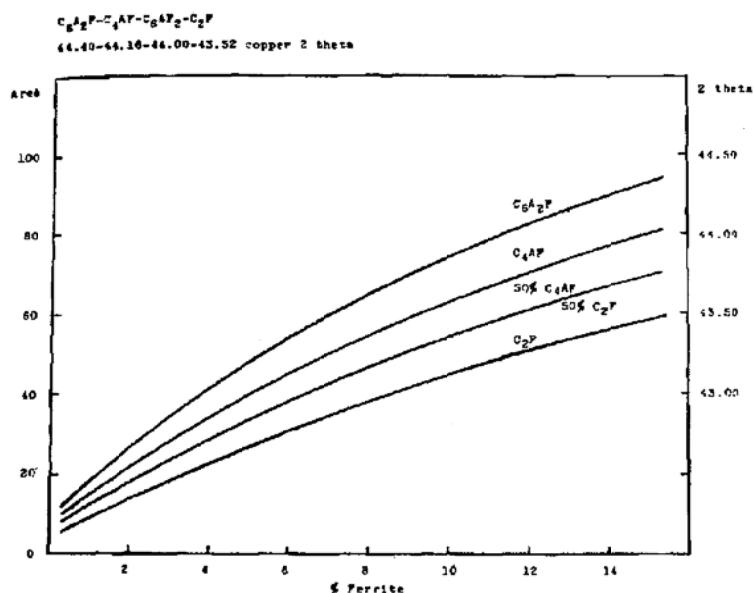


図-4.1 各種フェライトの濃度と回折X線強度の関係

このため、内標準物質を一定の濃度になるように測定試料に混合し、内標準物質と分析成分の回折強度比で検量線を作製する。すなわち、内標準物質を添加した後の試料全体の線平均吸収係数は、結晶相の相対量が変化しても、各結晶相の回折強度には同じ割合で影響する。このため回折強度比には影響しない。したがって、この回折強度比と結晶濃度は直線関係が得られる。一般的に、検量線は横軸に分析成分の濃度、縦軸に分析成分と内標準物質との回折X線の強度比をプロットして作成する。

4.3.2 内標準物質

一般に、内標準物質に適したものとして、二酸化ケイ素(石英)、二酸化チタン(ルチル)、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、 α 型三酸化二鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、 α 型三酸化二アルミニウム(コランダム)等が選ばれている。

特に、セメントおよびクリンカーの解析に適するものはコランダムであり、回折角(2θ) 60° までの範囲でセメントの主要鉱物の回折ピークと重ならない利点を有している。

表-4.1には、セメントおよびクリンカーの分野で、主に使用されている内標準物質を整理した。いずれの研究においても、定量対象鉱物の回折ピークとの重なりが少なく、且つ定量対象鉱物の最強ピーク線の近くに回折線を持つ内標準物質を使い分けしている。

表-4.1 内標準物質の一例

内標準物質		回折線 2θ (deg.)	定量対象鉱物	文献
種類	添加量			
SiO_2	6%	28.4	エーライト、ビーライト	4)
Al_2O_3	-	-	全鉱物	5)
KBr	5%	27.0	エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト	6)
MgO	5~10%	42.0	エーライト	7)
TiO_2	10%	-	クリンカー鉱物全般	8)
CeO_2	6%	28.5	エーライト、ビーライト	9)
$\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	10%	31.0	ビーライト、アルミネート、フェライト	7)

4.3.3 クリンカー鉱物の回折線

表-4.2に、クリンカー鉱物の定量に用いる回折線の一例を示す。

各クリンカー鉱物の回折線は大部分が重なり合っており、それぞれの単独回折線を得ることは難しい。

既往の文献では、エーライトは $51\sim52.5^\circ$ 付近の単独回折線を用いて定量可能であるが、ビーライト、アルミネートおよびフェライトのように含有量が少ない鉱物は、エーライトあるいはシリケート相を選択的に溶解する前処理無しでは定量が困難とされる。

また、選択溶解の前処理の際には、溶解しない内標準物質(例えばMgO・Fe₂O₃)を処理前に適量添加する工夫をした方が定量精度が向上する。

表-4.2 検量線作成に使用するクリンカー鉱物の回折線

クリンカー鉱物 多形		回折線2θ (deg.)	前処理
エーライト	M ₃ +M ₁	29.1～29.7	無し
		29.8～30.3	無し
		51.4～52.2	無し
		61.6	無し
ビーライト	β相	30.8～31.3	無し
		41.0～41.2	エーライトの選択溶解処理 (トリメチル酢酸-メタノール)
	α相	32.9	〃
アルミネート	立方晶 +	33.1～33.5	シリケート相の選択溶解処理 (サリチル酸-メタノール)
	斜方晶	21.76	シリケート相の選択溶解処理 (マレイン酸-メタノール)
	立方晶	33.3	シリケート相の選択溶解処理 (サリチル酸-メタノール)
	斜方晶	33.1	〃
フェライト		11.8～12.3	〃
		33.6～34.0	〃
		44.16	シリケート相の選択溶解処理 (マレイン酸-メタノール)

4.3.4 定量例

(1) 検量線作成用の標準試料

内標準法による検量線を作成するためには、定量対象鉱物の単一相が必要である。

表-4.3には、各クリンカー鉱物の標準試料の作製方法を整理した。

一般に、標準試料作製の際は、実機製造クリンカーに存在するクリンカー鉱物に近い結晶構造の鉱物を得るために、主要化学成分4種(CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃)以外に、安定化剤としてMgOやアルカリ(Na₂O、K₂O)を添加することが多い。

また、実際のクリンカーから各クリンカー鉱物を選択的に抽出して標準試料として使用するのも良い。この抽出方法に関しては、第5章に記載されている。但し、注意事項として、抽出した試料が目的とするクリンカー鉱物単独であることが必要である。

表-4.3 検量線作成試料(クリンカー鉱物)の代表組成

鉱物		化学組成(%)								作製方法
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
エーライト	M ₃	22.0	5.3	3.3	67.6	1.4	0.0	-	-	1500°C × 30分焼成 → 1400°Cまで2分で徐冷し空冷 ¹⁰⁾
	M ₃	24.2	1.4	0.6	72.6	1.2	-	-	-	1500°C × 4時間 ¹¹⁾
ビーライト	β	27.5	5.8	3.6	60.6	1.4	0.0	-	-	1500°C × 30分焼成 → 1400°Cまで2分で徐冷し空冷 ¹⁰⁾
	β	34.6	-	-	64.6	-	-	-	-	B ₂ O ₅ 0.8%, 1400°C × 2時間 ¹¹⁾
アルミネート	立方晶	23.0	8.1	0.9	67.0	0.6	0.1	-	-	1500°C × 30分焼成 → 1400°Cまで2分で徐冷し空冷 ¹⁰⁾
	斜方晶	-	36.7	-	59.2	-	-	4.1	-	1350°C × 6時間 ¹¹⁾
フェライト		22.9	5.1	3.6	66.3	1.5	0.1	-	-	1500°C × 30分焼成 → 1400°Cまで2分で徐冷し空冷 ¹⁰⁾
		-	21.0	32.8	46.2	-	-	-	-	1350°C × 3時間 ¹¹⁾

(2) 検量線の一例

図-4.2に、宗田ら⁶⁾によるクリンカー鉱物定量用の検量線作成の一例を示す。

宗田らは、内標準物質としてKBrを5%添加し、KBr(27.0deg.)と各クリンカー鉱物の回折線の強度比と含有量との関係から図-4.2の検量線を作成した。

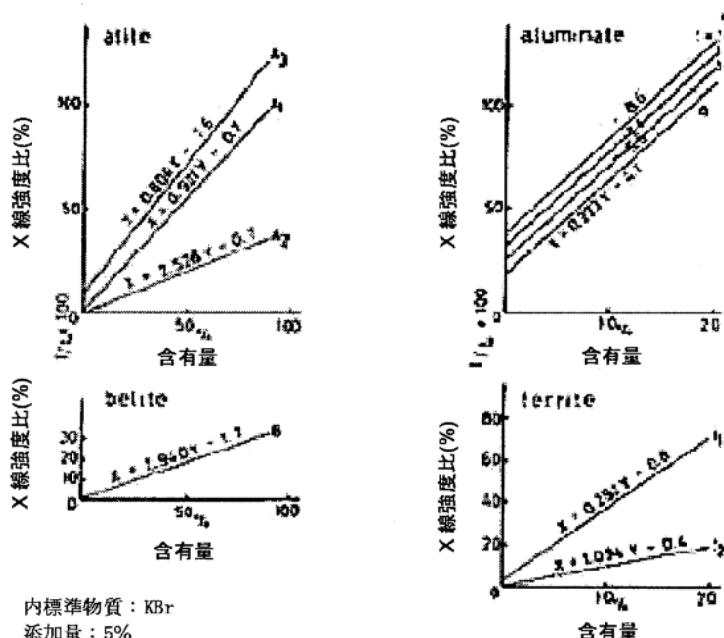


図-4.2 内標準法による検量線作成の一例⁶⁾

(3) 定量結果の一例

内標準法を利用したクリンカー鉱物の定量結果の一例⁶⁾を表-4.4に示す。

宗田らによる定量結果では、X線による定量値は、Bogue式による計算値よりもエーライトが多くビーライトが少ない。また、この傾向は、顕微鏡法の定量値と概ね同様であるが、検量線法と顕微鏡法とで10%前後の差異がみられる場合がある。

この定量値の差異要因としては、第4.3.5項に整理したX線回折の特徴が影響している可能性も考えられる。

表-4.4 内標準法によるクリンカー鉱物の定量結果(%)⁶⁾

クリンカー	方法	エーライト	ビーライト	アルミニート	フェライト
S1	X	76	5	6	7
	M	65	14	4	16
	B	68	13	8	7
S2	X	84	2	7	4
	M	80	6	3	8
	B	74	11	7	5
S3	X	66	4	3	12
	M	66	16	5	13
	B	61	19	8	8
S4	X	54	30	3	11
	M	50	36	2	11
	B	44	36	6	10
S5	X	66	12	8	6
	M	71	11	7	7
	B	58	13	6	8

【方法】 X:内標準法(X線回折), M:顕微鏡法, B:Bogue式

4.3.5 内標準法による定量の現状と課題

特定の回折ピークと、適当な内標準物質を選択し、回折ピーク重なりの影響を最小限にすれば、簡便な定量方法として有用である。ただし、定量分析の精度を低くする原因として、以下の項目がある。これらのこと考慮して、検量線作成用試料を作製する必要がある。

- ① 定量対象鉱物の单一相を作製した際、同一の結晶でも結晶性(結晶子径や格子ひずみ)が異なると、回折図形(半値幅や強度比)が異なる。
- ② 粒径が異なると回折強度の再現性が異なる。
- ③ 特定の回折ピーク強度から定量するため、選択配向による強度比の変化の影響が大きい。
- ④ 試料に含まれる鉱物と同様の回折線を生じるクリンカー鉱物の標準試料を準備し検量線を作成しないと定量値の誤差が大きくなる。

4.4 Rietveld解析による方法

4.4.1 概要

Rietveld解析は全プロファイルフィッティング法の1つであり、対象鉱物の結晶構造モデルを仮定して回折プロファイル強度を計算し、測定したX線回折パターン全体をフィッティングする

ことによって結晶構造の詳細を得る手法である。これに付随して、X線回折強度が対象鉱物の含有量に比例することを利用し、プロファイルフィッティング後に得られた解析データから多成分系試料に含まれる各鉱物の含有量比を算出することができる。

そのため、Rietveld解析は、セメントクリンカーのように様々な鉱物を含有し各鉱物の回折ピークの重なりが多くて単独の回折ピークを得ることができない場合や、選択配向や固溶成分の影響によって回折プロファイルが変化する場合に有益な定量方法として期待されている。実際に、多くの研究者がRietveld解析によるクリンカー鉱物の定量結果を報告してその有用性を論じ¹¹⁾⁻¹⁹⁾、最近ではセメントの水和解析の手法として水和物や混和材の定量などにも展開されている²⁰⁾⁻²²⁾。

しかしながら、Rietveld解析による鉱物定量はセメント分野の中で研究開発の要素技術として期待される反面、定量の正確さについて論じた報告が少なく、その定量精度に疑問を持たれてい る。

本節では、Rietveld解析によるクリンカー鉱物の定量方法について、既往の研究結果を参考に、具体的手法から定量結果の一例、問題点と課題、さらには付随して得られる情報を取りまとめた。

4.4.2 測定原理

(1) 一般的な事項

Rietveld解析による定量方法の測定原理を以下に記す。本項では概要を記載するのに止め、より詳細な説明は参考書²⁾を参照されたい。

Rietveld解析では、全回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンと出来るだけよく一致するように近似構造モデルに基づいて計算した理論回折パターンを当てはめる。すなわち、 i 番目の測定点(回折角 $2\theta_i$)に対する計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots)$
 $\equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $w_i (=1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$ (式-4.1)を最小とする1組の可変パラメータ x を非線形最小二乗法により精密化する。

$$S(x) = \sum w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (\text{式-4.1})$$

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ はBragg反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和として計算され、式-4.2のように示される。

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum m_k |F_k|^2 P_k L(\theta_i) \Phi(\angle 2\theta_{ik}) + y_b(2\theta_i) \quad (\text{式-4.2})$$

ここで、 s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させたスケールファクター(尺度因子)、 $S_R(\theta_i)$ はBragg-Brentano光学系における平板試料表面の粗さ補正因子、 A は吸収因子、 D はBragg-Brentano光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 P はBragg反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_k はBragg反射の多重度、 L は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 Φ はLorentz偏光因子、 θ_k はBragg角、 Φ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。

また、 F_k は結晶構造因子と呼ばれ、解析対象とする鉱物の基本結晶構造データ(空間群、格子

定数、原子配置、占有率、原子変位パラメータ)から計算され、各回折ピークの強度(面積)を支配する重要な因子である。

多成分を含む試料の場合、上式で計算された各鉱物の理論回折プロファイルの重ね合せが実測プロファイルと一致するように各々のパラメータ(表-4.5参照)を精密化する。そして、精密化後の解析データのうち、各鉱物のスケールファクター s および単位格子体積 V (格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ より算出)と、単位格子中の化学式数 Z および化学式量 M より、各鉱物の含有量比 X を式-4.3のように求めることができる。ここで、下付記号 i は各鉱物の通し番号を示す。

$$X = (s_i Z_i M_i V_i) / (\sum s_j Z_j M_j V_j) \quad (\text{式-4.3})$$

この方法は、全ての含有鉱物の結晶構造が明らかになっている場合にしか用いることができず、また定量対象鉱物のトータル量が100%として算出されることに注意しなくてはならない。なお、クリンカー鉱物の定量を行った研究の多くは、少量の鉱物を無視して主要4鉱物(エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト)のトータル量を100%とした結果を報告している。

未知の鉱物(例えば、硫酸アルカリ、遊離石灰、遊離マグネシア)や非晶質相が多く含まれる場合には、適当な標準物質を加えることにより、クリンカー鉱物と標準物質とのスケールファクターの比と、標準物質の添加量からクリンカー鉱物の真の含有量として求めることができる。

但し、一般的なクリンカーでは、主要鉱物以外の鉱物は数%程度と少量であるため、主要4鉱物(エーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライト)のトータル量を100%として解析しても極端な定量値の差異は生じず、品質管理等で試料間の相対的な比較をするには十分な手法であろう。

(2) 精密化パラメータ

Rietveld解析において、回折プロファイルをフィッティングするために精密化するパラメータは表-4.5に示すものがあげられる。

表-4.5 Rietveld解析において精密化するパラメータ

●全結晶相に共通のパラメータ		
①	ゼロ点シフト	Θ_s
②	バックグラウンドパラメータ	$b_0, b_1, b_2, b_3, \dots, b_g, b_{j0}$
●各結晶相固有のパラメータ		
③	スケールファクター	s
④	対称プロファイルパラメータ	U, V, W, P, X, Xe, Y, Ye 等
⑤	非対称プロファイルパラメータ	As 等
⑥	選択配向パラメータ	R
⑦	格子定数	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
⑧	原子座標	x_j, y_j, z_j
⑨	原子変位パラメータ	B_j
⑩	占有率	g_j

各パラメータの説明は以下のとおりである。

①ゼロ点シフトパラメータ、②バックグラウンドパラメータ

ゼロ点シフトパラメータとバックグラウンドパラメータは、回折プロファイル全般のピーク位置のずれとバックグラウンドを決定する。なお、バックグラウンドパラメータは式-4.2の y_b を決定し、X線回折装置や測定条件によって変わるものなので、その条件に合わせて適切な関数を選択して使用する。

③スケールファクター(尺度因子)

スケールファクターは、結晶子の数に比例するパラメータであり、結晶相がいくつか含まれる場合は、このスケールファクターの比が含有量比に比例することとなる。

④対象プロファイルパラメータ、⑤非対象プロファイルパラメータ

これらのプロファイルパラメータは、式-4.2中の $\Phi(\theta)$ を決定するもので回折ピークの広がりや非対称性を決定する。

Rietveld解析では、プロファイル関数として、対象プロファイル関数のpseudo-Voigt関数(式-4.3; Lorentz関数とGauss関数を足し合わせたもの)とPiason VII関数(式-4.4; Lorentz関数の指数部を $-m$ 乗に一般化したもの)が一般的に使用される。

これらの関数において、回折プロファイルの半価幅等の特徴を決定するのが対象プロファイルパラメータであり、選択するプロファイル関数によって使用するパラメータの種類・数が異なる。

(pseudo-Voigt関数)

$$\Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = \eta \frac{2}{\pi} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right] \quad (\text{式-4.3})$$

(Piason VII関数)

$$\Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}\Gamma(m)}{\sqrt{\pi}\Gamma(m-1/2)H_k} \left[1 + 4(2^{1/m}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-m} \quad (\text{式-4.4})$$

但し、実測の回折プロファイルでは、特に低角領域において、 2θ の減少に伴い回折プロファイルが低角側に裾を引くとともにピーク位置が低角側にシフトするといった非対称なプロファイルを呈するため、この非対称性を補正することが必要である。

非対称性の補正として、例えば、Howard et al.²³⁾のようにピーク位置と面積の異なる対称プロファイルをいくつか重ね合わせる、またはFinger et al.²⁴⁾のようにピーク位置を境として低角および高角側に異なる一次プロファイルパラメータを1組ずつ割り当てる(分割プロファイル関数)ことによって非対称プロファイルを表現する方法などがある。この非対象性を決定するパラメータが非対象プロファイルパラメータであり、選択する非対象性の補正式によって異なる。

Rietveld解析ソフトでは、これらのプロファイル関数を選択して使用できるため、X線回折装置や測定条件に合わせてフィッティングし易い関数を選択して使用するとよい。

⑥選択配向パラメータ

板状や針状の結晶の場合、試料をホルダーに詰める際に、加圧によってX線回折の測定面にある一定の面が選択的に配向する。これによる回折ピーク強度の変化を補正するのが選択配向パラメータであり、式-4.2中の P_k を決定する。Rietveld解析ソフトにはこの選択配向補正機能が含まれているものが多いが、これを過信せず出来るだけ配向を減らしてX線回折データを測定することが良いであろう。

⑦格子定数、⑧原子座標、⑨原子変位パラメータ、⑩占有率

これらは、式-4.2中の結晶構造因子 F_k を決定する重要な因子であり、Rietveld解析の中で最も注意して精密化すべきパラメータである。Rietveld解析の本来の目的(結晶構造解析)は、これらのパラメータを精密化し、鉱物の結晶構造の詳細を知ることにある。

格子定数は単位格子の各辺の長さおよび角度、原子座標は単位格子中に含まれる各原子の配置(Rietveld解析では一部の原子配置を入力し対象操作で全ての原子配置を計算する)、原子変位パラメータは熱振動等による原子の移動範囲、占有率は原子座標における原子の存在確率(1以下)を示したものである。

理論回折プロファイルの強度(面積)には、結晶構造因子を計算する原子種・数および原子座標などの結晶構造パラメータ(⑧～⑩)、バックグラウンド関数(②)およびスケールファクター(③)が影響する。また、回折ピーク位置には各結晶相の格子定数(⑦)とゼロ点シフト(①)が影響する。

なお、ピーク形状をプロファイル関数(④および⑤)によって計算し、実験的な誤差として配向や表面粗さで生じるピーク強度の偏りに対しては選択配向関数(⑥)や表面粗さ補正により、実測のプロファイルにより良く一致するように補正する。

これらを頭に置いてRietveld解析によるクリンカー鉱物の定量操作を行えば、どのパラメータを精密化することが必要か判断し易く、より効率的にフィッティング精度を向上できる。

(3) 基本結晶構造データ

クリンカー鉱物の定量に必要な格子定数、原子配置および占有率等の基本結晶構造データは、既往の研究結果で得られた結晶構造の解析データ²⁵⁾⁻⁴⁵⁾を引用する。参考のため、セメント・クリンカーの研究分野で報告されているクリンカー鉱物の基本結晶構造データを表-4.6に整理した。

定量対象鉱物の基本結晶構造(格子定数、原子座標および占有率)は、表-4.6の文献入手して自分で直接解析ソフトに入力しても良いが、最近ではICDD(International Centre for Diffraction Data; <http://www.icdd.com>)、ICSD (Inorganic Crystal Structure Database; <http://www.fiz-karlsruhe.de/stn/Databases/icsd.html>)、CRYSTMET(Metals Crystallographic data file; <http://www.tothcanada.com>)などの結晶構造データベースから解析ソフトに直接読み込むことできる。

解析の初期値として使用する結晶構造データの組合せは研究者によって異なるが、一例として、NIST 1441 Technical NOTE¹⁹⁾では次の①～⑤を使用している。クリンカーの焼成・冷却条件や含有成分によって使用する結晶構造データの組合せは変える必要があるが、初めてクリンカー鉱物の定量に取り組む場合にはこれを参考にしてみるのも良い。

① エーライト²⁵⁾：結晶系/单斜晶，空間群/Cm

F. Nishi and Y. Takeuchi, Zeitschrift für Krystallographie, Vol. 172, pp. 297 – 314 (1985)

② ビーライト³¹⁾：結晶系/单斜晶，空間群/P21/n

K. H. Jost, B. Xiemer and R. Seydel, Acta Crys., Vol. B33, pp. 1696 – 1700 (1977)

③ アルミネート(立方晶)³⁴⁾：結晶系/立方晶，空間群/P3a

P. Mondal and W.J. Jeffrey, Acta Crystallographica, Vol. B36, pp. 689 – 697 (1975)

④ アルミネート(斜方晶)³⁶⁾：

Y. Takeuchi and F. Nishi, Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 152, pp. 259 – 307 (1980)

⑤ フェライト³⁷⁾：

A.A. Colville and S. Geller, Acta Crystallographica, Vol. B27, p. 2311 (1971)

表-4.6 クリンカー鉱物の基本結晶構造データ一覧

クリンカー鉱物	多形	結晶系	空間群	文献
エーライト	M ₃ 相	单斜晶	Cm	Nishi et al. ²⁵⁾
				de la Torre et al. ²⁶⁾
			C2/m	Daimon et al. ²⁷⁾
	M ₁ 相	单斜晶	Am	de Noirlfontaine ²⁸⁾
	T ₁ 相	三方晶	P-1	Colovastikov et al. ²⁹⁾
			C1	Bigare et al. ⁴⁴⁾
ビーライト	T ₂ 相	三方晶	C1	
	T ₃ 相	三方晶	C1	
	R相	菱面体晶	R3m	Ilinets et al. ³⁰⁾
	β相	单斜晶	P21/n	Jost et al. ³¹⁾
				Mumme W.G. ^{32), 33)}
				宇田川他 ⁴⁵⁾
	α相	六方晶	P6 ₃ mmc	宇田川他 ⁴⁵⁾
	α'相	斜方晶	P21mc _m	宇田川他 ⁴⁵⁾
			Pnma	Mumme et al. ^{32), 33)}
アルミネート	立方晶	立方晶	P3a	Mondal and Jeffrey ³⁴⁾
			P2 ₁ 3	Nishi et al. ³⁵⁾
		斜方晶	Pbca	Takeuchi et al. ³⁶⁾
	斜方晶	单斜晶		Takeuchi et al. ³⁶⁾
	フェライト	斜方晶	Ibm2	Colville et al. ³⁷⁾
			Ima2	Colville et al. ³⁸⁾
			Pnma	Colville et al. ³⁸⁾

(4) Rietveld解析ソフト

Rietveld解析を行うためには、プロファイルフィッティングプログラムを含む解析ソフト⁴³⁾⁻⁵¹⁾が必要である。表-4.7に代表的なRietveld解析ソフトを整理した。各ソフトによって解析操作の違いはあるが、基本的なRietveld解析の流れは同じであろう。

科学技術庁無機材質研究所(当時)の泉博士が開発されたRIETAN⁴³⁾は、フリーソフトウェアとして日本国内で最も早い時期から多くのユーザーに利用されたソフトであり、1990年代からセメント業界においてもクリンカー鉱物の定量や結晶構造解析に利用されてきた^{11), 12), 27), 39)}。

最近では、SIROQUANT、TOPASおよびJADEなど、X線回折装置のメーカーが総合X線解析ソフトの中にRietveld解析機能を付与しているケースが多く、計算速度も向上し解析操作も簡便化されてきた。また、その他にも、研究報告の中でRietica、GSAS、QuantItなどの解析ソフトが紹介されている。

本報告では、解析ソフトの作業マニュアルを説明するのではなく、Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量の全般の流れについて取りまとめてることとしているため、下表の解析ソフト全てに対応した説明になっていない部分もあるが、この点についてはご了承いただきたい。

表-4.7 Rietveld解析ソフト

ソフト名	開発社(者)	文献
RIETAN	無機材質研究所、泉博士	43)
SIROQUANT	Sietronics社	44)
QuantIt	—	46)
GSAS(General Structural Analysis System)	—	47), 48)
Rietica	Peterson & Hunter	49)
TOPAS	Bruker社	50)
JADE	Materials Data Inc.社	51)

4.4.3 具体的な手順

(1) 全般

本項では、Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量の具体的な手順について説明する。図-4.3にはRietveld解析によるクリンカー鉱物定量のフローを示した。

Rietveld解析を利用したクリンカー鉱物定量の概略は以下のとおりである。まず、対象試料のX線回折データを取得するとともに、定性分析によって含有鉱物の特定を行い、定量対象とした鉱物の基本結晶構造データを文献等から初期値として入力する。次に、解析者はバックグラウンドやプロファイル関数を決定し、精密化するパラメータを選択して解析ソフトを実行させる。この精密化操作を繰り返し、十分な解析結果が得られたと判定できれば解析操作を終了し最終的な定量値を得る。

以下では各手順について注意事項等を詳細に述べる。

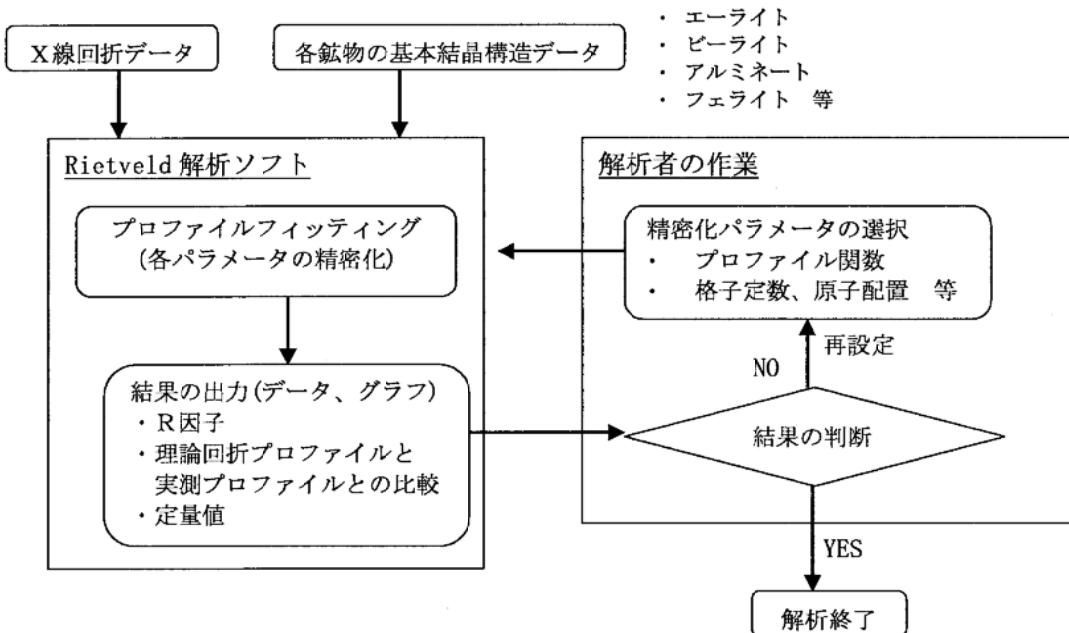


図-4.3 Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量のフロー

(2) 粉末X線回折データの測定

粉末X線回折データは以下のような条件で測定されたものが好ましい。参考までに、表-4.8に既往の文献における測定条件を整理した。

- ① 測定範囲： $2\theta = 10 \sim 70\text{deg.}$
- ② 測定方法：ステップスキャン方式（連続スキャン方式はカウント誤差が大きく好ましくない）
- ③ ステップ幅：孤立したピークの最小半値幅の $1/5 \sim 1/3$ 程度
- ④ カウント数：最大ピークで5000～10000カウント程度あれば十分
- ⑤ スリット幅： $2\theta = 32 \sim 34\text{deg.}$ 付近の主要鉱物の回折ピークが明確に区別できるよう調整

表-4.8 既往の文献におけるXRDデータの測定条件

文献	2θ 範囲(deg.)	ステップ幅(deg)	カウント時間(s)	カウント数(count)
13), 54)	10～55	0.02	1.25	—
11)	5～60	0.04	5	最大4000～6000
8)	27～70	0.02	0.5	
56)	10～70	0.03	15	最大3500程度
55)	2～90	0.02	—	最大3000程度

(3) 基本結晶構造データの入力

プロファイルフィッティングを行うのに必要な近似構造モデルとして、定量対象鉱物の基本結晶構造データを文献等から取得し、Rietveld解析ソフトに入力する。

この際、解析しようとするクリンカーあるいはセメントに含まれるクリンカー鉱物の結晶構造

に近似したものを選択することが好ましい。これまでの知見が無い場合には、NIST Technical NOTE 1441¹⁹⁾に記載されている結晶構造データ(本章末尾に付録として収録)を初期値として使用してみると良い。

基本結晶構造データの一例として、ビーライト(β 相)のデータを表-4.9に示す。いずれの解析ソフトにおいても、基本結晶構造データとしてここに示されるような空間群、格子定数、原子配置、原子変位パラメータを入力することとなる。

入力方法は使用する解析ソフトによって異なるが、例としてフリーソフトウェアであるRIETANでの入力ファイルを付録に添付した。

表-4.9 ビーライト(β 相)の基本結晶構造データ

鉱物名	ビーライト(β 相)		化学式	Ca_2SiO_4		
研究者	K. H. Jost, B. Xiemer and R. Seydel					
文献	Acta Cryst. (1977). B33, 1696-1700					
結晶系	単斜晶					
空間群	$P2_1/n$					
格子定数	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)
	5.502	6.745	9.297	90	94.59	90
原子配置	原子座標			β_{iso}	記号	
	X	Y	Z			
Ca	01	0.274	0.343	0.569	0.38	CA01
	02	0.279	0.998	0.298	0.30	CA02
Si	01	0.232	0.784	0.582	0.19	Si01
	01	0.286	0.014	0.560	0.91	001
O	02	0.020	0.749	0.692	0.67	002
	03	0.486	0.668	0.638	0.63	003
	04	0.156	0.671	0.426	0.62	004

(4) バックグラウンド関数、プロファイル関数の選択

バックグラウンド関数やプロファイル関数といった全解析相に共通のパラメータを選択する。これらは、使用する解析ソフトによって選択できる関数が異なるため、X線回折装置や測定条件に合わせて、解析ソフトに含まれる適当な関数を選択して使用すれば良い。

例えば、付録(RIETANで解析する場合)のように、バックグラウンド関数として9次多項式を、プロファイル関数としてpseudo-Voigt関数をFinger et al. の手法で非対称化したものを使用する。

(5) 選択配向補正、表面粗さ補正

選択配向補正や表面粗さ補正は、解析ソフトによって選択できるものとできないものがあるが、基本的に試料作製の際に出来るだけ選択配向や表面粗さの補正が必要ないように工夫することが好ましく、最低限の補正をRietveld解析の中で行うようとする。

(6) Rietveld解析ソフトの実行

(2)～(5)の事項が決定したら、精密化する鉱物およびそのパラメータを選択し、Rietveld解析ソフトを実行する。

具体的には、バックグラウンドパラメータ、プロファイルパラメータ、スケールファクター、各結晶相の格子定数および原子座標等の精密化を実施していくこととなる。

これらのパラメータの精密化の順序は、基本的には、バックグラウンドを精密化した後、各鉱物の結晶構造をスケールファクターと共に精密化し、最終的にプロファイルパラメータを精密化してプロファイルをより良く一致させることが良いと思われる。特に、解析ソフトとしてRIETANを使用する場合にはこの精密化の順序が重要である。

しかしながら、最近の解析ソフトでは、精密化のアルゴリズムが発展し、一度に多数のパラメータを精密化しても比較的計算がスムーズに行えるようになっており、精密化するパラメータの選択・組合せなどは解析者の判断に委ねられる。

執筆者の経験上、①バックグラウンドパラメータと②スケールファクターは必ず精密化する必要があるが、含有量の少ない鉱物の格子定数および原子座標は、精密化によって異常な値に収束することも多い。そのため、例えば既往の研究^{11), 12)}では、アルミニネート(特に斜方晶)がエーライトやビーライトの回折ピークと重なり、格子定数等が精密化によって異常な値に収束することが多いため、これらの格子定数および原子配置を固定して解析する工夫をしている。

但し、注意事項として、格子定数等の固定化を行う場合、結晶データの初期値は出来るだけ対象試料に含まれる鉱物に近似したものを使用する必要がある。一案としては、アルミニネートやフェライトの結晶構造を固定値とするのであれば、カルシウムシリケートを選択溶解した間隙相試料でRietveld解析を行った後、その解析結果を固定値として引用するのも良いと考える。なお、解析ソフトによっては、格子定数等のドリフトを制限する機能があるものもあり、このような機能を最大限活用するのも良いかもしれない。

アルミニネートに限らず遊離石灰、硫酸アルカリ、遊離マグネシア等の少量相を定量対象に加える場合も同様の工夫を加えた方が良いであろう。

(7) Rietveld解析結果の判断

Rietveld解析ソフトからR因子、理論回折プロファイルと実測プロファイルとの比較および定量値などの解析結果が出力されたら、その結果の良否を解析者が判断し、満足できる結果(図-4.3でYES)であれば解析終了、満足できない結果(NO)であれば精密化パラメータを再選択し解析を再実行する。満足する結果を得ることができるまでこれを繰り返すことが必要である。

解析結果の良否は、まずは理論プロファイルと実測プロファイルの数値的な一致度、具体的には最小二乗誤差を示すR因子とS値とで判断する。式-4.5には代表的なR因子およびS値を示した。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i - f_i(x))^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2}, \quad R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(x)|}{\sum_i y_i^2}, \quad R_e = \left(\frac{N-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2}, \quad S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (\text{式-4.5})$$

※ w_i : 統計的重み, y_i : 観測強度, $f_i(x)$: 理論回折強度, N : データ点数, P : 精密化パラメータの数

※ R_{wp} , R_p : 残差二乗和と観測強度の総和との比。※ R_e : 統計的に予想される最小のRwp。

※ S : R_{wp} と R_e との比 ($S=1$ で精密化が完全であることを示す)。

一般的に、Rietveld解析において解析結果が満足できるものと判断されるためには、S値で1.3以下が必要と言われるが、これは単結晶解析のように含有する全ての鉱物が判明している場合の目安である。クリンカーのように主要鉱物以外に少量鉱物として硫酸アルカリや遊離石灰を含み、主要鉱物の結晶構造が少量成分の固溶によって変化し、さらにはフェライトが連続固溶態であり1つの結晶構造で近似するには限界があるため、ここまでS値は望めないであろう。既往の文献でS値を記載したものは少ないが、表-4.10に示すようにRwpとして8~12%程度で解析を終了しているものが多い。

表-4.10 Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量時のR因子

文献	Rp(%)	Rwp(%)	S値
8)	—	9.5~13.65	1.5~2.0(単結晶解析)
12)	8.0~10.4	—	—
52)	8≥	9≥	—
53)	6.8~8.8	8.5~11.7	—
54)	—	8.1	—

また、解析結果の良否判断における注意事項として、次の2点が挙げられる。

1つめとして、少量の鉱物が含まれる場合、その鉱物のプロファイルの一一致度がR因子に余り反映されない場合があり、実際に目で見た理論回折プロファイルと実測プロファイルの一一致を確認することが必要である。具体的に説明すると、アルミネートやフェライトは含有量が少なく、プロファイルの一一致度が悪くても全体のR因子にエーライトやビーライトほどは影響しない。そのため、 $2\theta = 32\sim34\text{deg}$ 付近のアルミネートとフェライトの回折ピークは実際に目で見て一致度を確認した方が良い。

2つめとして、プロファイルの一一致度は良いものの、格子定数、原子配置および占有率等の結晶構造パラメータが初期値に比べて大幅に変化した、占有率が1以上になった、プロファイルが非常にブロードになったなど、明らかに結晶構造データとして誤った値に収束した場合には再度計算をやり直す必要がある。

以上のように、Rietveld解析によってクリンカー鉱物を定量する場合、解析者は、①最小二乗誤差のように数値的にみた一致度、②実際に目で見たプロファイルの一一致度、および③精密化されたパラメータの値の正当性を総合的に評価し、解析結果の妥当性を評価すべきである。

付け加えれば、Rietveld解析ではプロファイルの数値的な一致度を追及した精密化を実行するため、クリンカーのように多種多様な鉱物を多く含み、精密化するパラメータが多い場合、例え解析結果が誤ったものであっても、精密化を繰り返せばプロファイルの一一致度はいくらでも向上する。しかしながら、誤った方法で解析するとプロファイルの一一致は良くても、結晶構造だけでなく定量値でさえも誤ったものになる恐れが十分有り得る。

まとめると、Rietveld解析によってクリンカー鉱物の正しい定量値を得るためにには、ある程度の結晶学に関する知識を有するとともにクリンカー鉱物の特性を理解し、解析ソフトに頼り過ぎず、言い換えると数値だけのプロファイルの一一致度だけを信用せず、解析者自らの判断で結果の良否を判定していくことが重要である。

4.4.4 解析結果の一例

(1) 理論回折プロファイルと実測プロファイルとの一致度

図-4.4に、Rietveld解析による理論回折プロファイルと実測プロファイルとの比較例を示すが、両者はよく一致していることがわかる。この場合、R因子は10%程度、S値が3.0程度である。なお、測定例は普通ポルトランドセメントクリンカーにおけるものである。前項でも述べたがR因子だけで判定することはできない。例えば、 $2\theta = 33 \sim 34\text{deg}$ 付近のアルミニネートやフェライトのプロファイルは実際に目で見て確認する必要がある。R因子は小さくともこれらのプロファイルが余り一致していないことは多々ある。なお、参考に示した解析結果では良く一致しているようである。また、プロファイルの合わない部分には異なる鉱物が存在している可能性もあるため、この場合にはこの相を新たに追加して再度解析すればより良い結果が得られる。

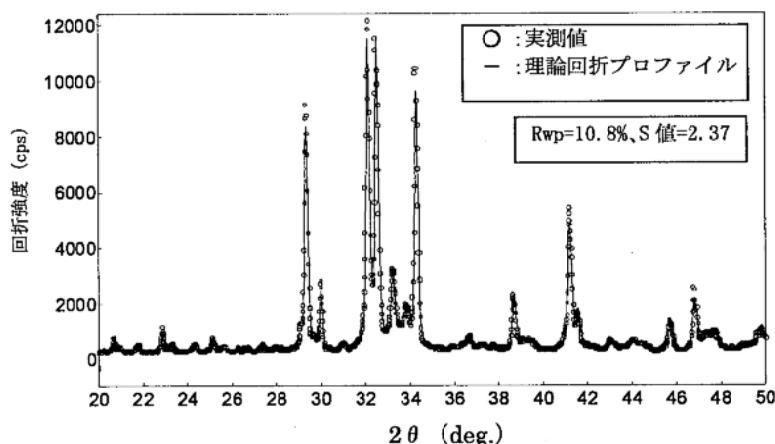


図-4.4 Rietveld法により得られた理論回折プロファイルと実測値との比較(一例)

(2) Rietveld解析による定量値と顕微鏡法による定量値との比較

本項では、Rietveld解析による定量結果の一例として、顕微鏡法による定量値およびBogue式による計算値(ノルム組成)と比較して示した。

図-4.5にRietveld解析によるクリンカー鉱物定量に関する既往の文献のうち、顕微鏡法と比較されたものについて、両者の定量値の比較を示した。

エーライトおよびビーライトについては、顕微鏡法による定量値とRietveld解析による定量値とは良く一致するようであるが、いずれの定量方法の誤差に起因するものかは明確ではないが、エーライトでは最大10%程度、ビーライトでは最大15%程度の定量値の差異がみられる場合もある。

また、間隙相については、含有量が8~28%程度とエーライトやビーライトに比べて振れ幅が小さいこともあり、顕微鏡法とRietveld解析の定量値が余り良く一致しないように見える。

以上の結果は、解析試料や解析者が異なるデータによるものであり、顕微鏡法とRietveld法との定量値の差異を完全に評価できているとは言えないが、Rietveld解析が顕微鏡法に近い定量値を得ることができる、言い換えれば真値との隔たりが小さいのは確かであろう。

定量値の差異や正確さに関する議論は、顕微鏡法およびRietveld解析とともに、同一の試料を用いて試験所(解析者)を変えた定量を行い、それぞれの定量方法による定量値のばらつきを考慮した上でなすべきであり、第二部「共同実験」に譲ることとする。

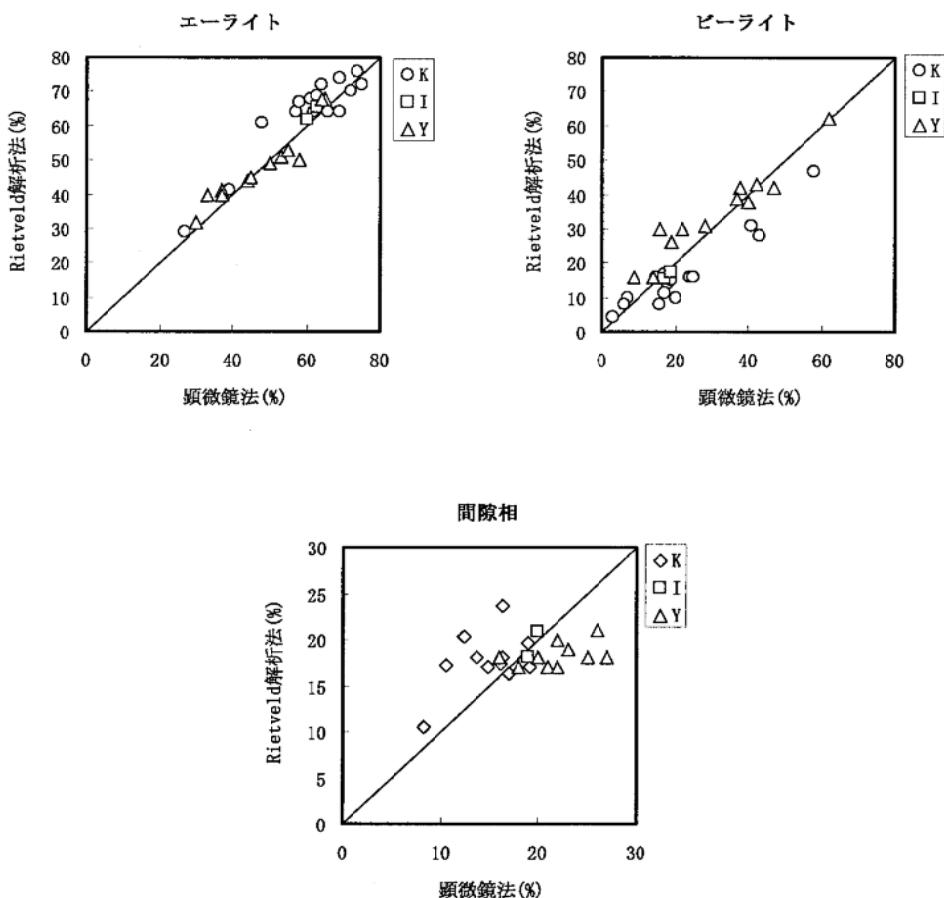


図-4.5 既往の研究における顕微鏡法とRietveld解析による定量値の比較(O: Theisen¹³⁾, □: 伊藤ら¹²⁾, △: 吉野ら¹¹⁾)

図-4.6にはRietveld解析によるクリンカー鉱物量とBogue式によるクリンカー鉱物のポテンシャルとを比較して示した。

なお、ここで、Rietveld解析による定量値はクリンカー鉱物のトータル量が100%、Bogue式によるノルム組成はトータル量が94~97%程度であることに注意すべきである。

Rietveld法による定量値は、Bogue式による計算値に比べて、エーライトがやや多く、ビーライトがやや少ない。また、アルミニネートおよびフェライトについては、Bogue式との相関関係が余りみられない傾向がある。

しかしながら、エーライトおよびビーライトについてはBogue式によるポテンシャルとRietveld解析による定量値は一定のかたよりを持って一致しており、これまでの管理手法が妥当であったことがわかる。

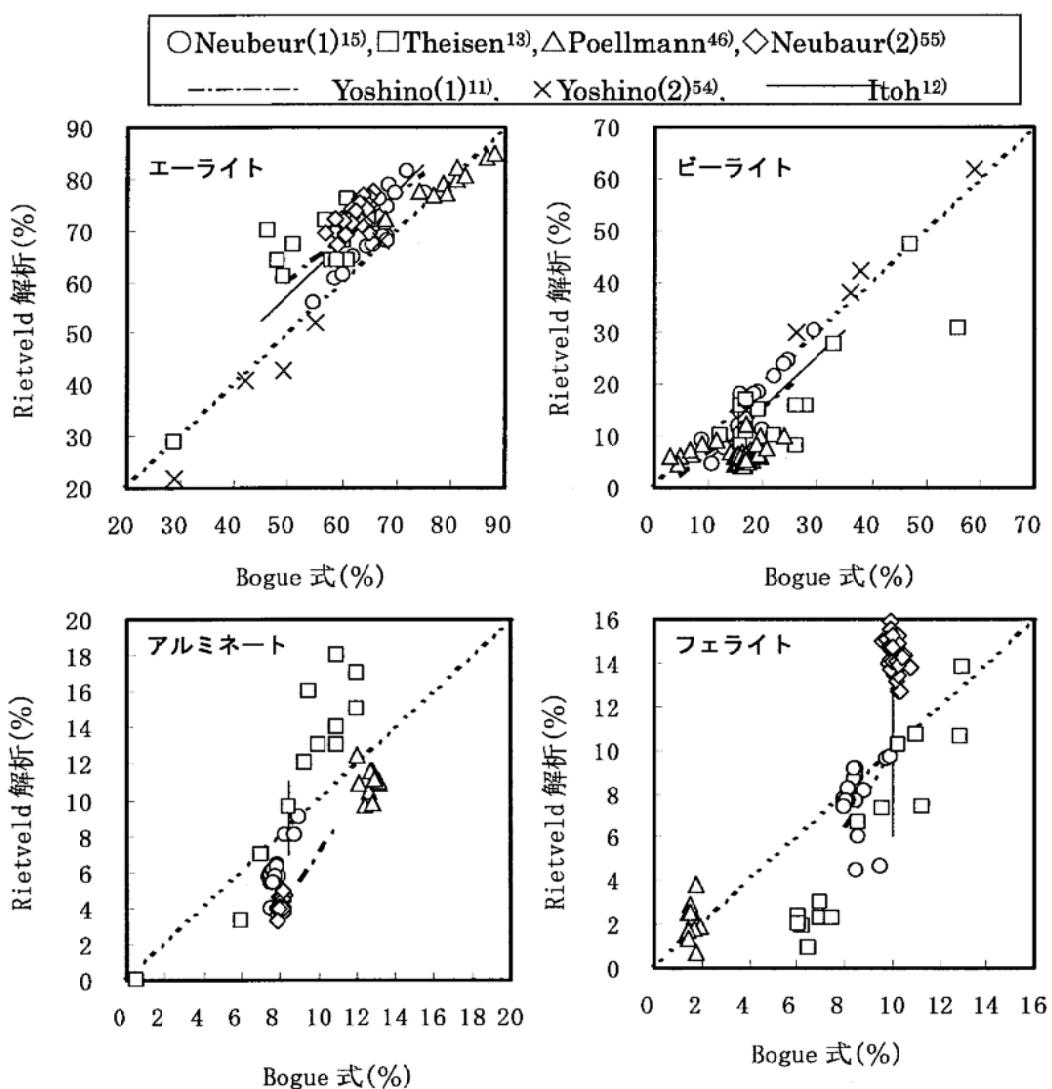


図-4.6 既往の研究におけるBogue式による計算値とRietveld解析による定量値との比較
 11)-13), 15), 46), 55), 56)

(3) Rietveld解析の繰り返し精度

表-4.11に、既往の研究結果で得られたRietveld法によるクリンカー鉱物の定量値の繰り返し精度について示す。

既往の研究結果では、繰り返し測定における標準偏差値は、エーライトで0.5~1.7%(含有量49.7~73.9%)、ビーライトで0.5~1.8%(含有量4.9~27.1%)、アルミネートで0.2~0.4%(含有量7.8~17.1%)、フェライトで0.2%(3.4~10.4%)であり、Rietveld法による繰り返し精度は比較的小さいことがわかる。

このことは、Rietveld解析による手法が、X線回折試料の作製を慎重に行い、Rietveld解析の有知識者が一定の解析操作をもって行えば、定量値のばらつきが小さい良い定量方法であることを示している。

表-4.11 Rietveld法の繰り返し測定のばらつき

鉱物	平均値(%)	最大-最小(%)	標準偏差(%)	繰り返し回数(回)	文献
エーライト	73.9	2.0	0.7	10	10)
	49.7	記載無し	1.7	記載無し	11)
	61.4	1.3	0.5	5	12)
	(範囲29~74)	—	2	—	13)
	74.2	1.1	0.5-0.7	10	52)
	64.8, 49.7	—	0.4, 0.4	5	54)
ビーライト	4.9	0.7	0.5	10	10)
	27.1	記載無し	1.8	記載無し	11)
	19.0	1.1	0.5	5	12)
	(範囲3~58)	—	1	—	13)
	4.8	0.7	0.4-0.5	10	52)
	14.8, 49.7		0.6, 0.7	5	54)
アルミニネート	17.1	1.4	0.4	10	10)
	8.1	記載無し	0.2	記載無し	11)
	7.8	0.4	0.2	5	12)
	7程度	—	0.8	—	13)
	16.9	1.0	0.2-0.3	10	52)
	4.9, 3.9		0.1, 0.3	5	54)
フェライト	3.4	0.6	0.2	10	10)
	10.4	記載無し	0.2	記載無し	11)
	9.7	0.5	0.2	5	12)
	7程度	—	0.8	—	13)
	3.4	0.6	0.1	10	52)
	8.0, 4.1		0.3, 0.6	5	54)

4.4.5 Rietveld解析による定量値の差異の要因

Rietveld解析による定量値は、測定データ、基本結晶構造データ、解析操作等の測定・解析の各段階における種々の要因によって差異を生じると考えられる。

(1) 測定データに関する要因

測定データ(X線回折プロファイルの取得)にあたっては、以下の要因に注意する必要がある。

- ① 試料粒度：サンプルの平均結晶子サイズが大き過ぎると、回折に寄与する結晶の数が少なくなり、試料を詰替えたときの回折強度の再現性が悪くなり、定量値のばらつきが大きくなる。
- ② 選択配向：粉末X線回折の泣き所は選択配向である。板状や針状の晶相を取りやすい結晶、

具体的にクリンカー鉱物ではエーライトは、多かれ少なかれ選択配向が避けられない。粉碎が不十分な場合にこの影響は顕著になる。選択配向によって、一部の回折線が高く測定されたりし、これによって定量値の差異が生じる可能性がある。Rietveld解析ではこの選択配向の補正機能がついているが過信することはできない。

- ③ 試料表面粗さ：試料表面の粗さも回折線の相対強度に強い影響を及ぼす。試料表面が粗いと試料表面で回折X線が吸収されるため、 2θ の小さな反射の強度は異常に小さくなる。
- ④ 回折強度：回折強度を高くしすぎても構造パラメータの精度は向上せず、パラメータの標準偏差がかえって不正確になってしまふと言われる。一般に、最大回折線で5000～10000カウント程度あれば十分である。
- ⑤ 測定範囲：測定範囲を狭めるとフィッティングに使用する回折線が少なくなるので、定量誤差が大きくなると考えられる。特に、クリンカー鉱物の識別には高角側に主要な回折ピークが存在するので、 2θ で10～60deg.、好ましくは10～70deg.程度の測定は必要であろう。

(2) 基本結晶構造データに関する要因

使用する基本結晶構造データによって、計算される理論回折プロファイルが若干異なることが推察される。特に、引用する基本結晶構造データの多くは単相での解析結果によるものであり、少量成分が固溶し、焼成条件等の異なる実際の解析試料のものとは異なる可能性が高い。そのため、理論回折プロファイルと実際のプロファイルとの差異がクリンカー鉱物の定量値に影響する可能性がある。

また、プロファイルの似たクリンカー鉱物を定量する場合、使用する結晶構造データの組合せによっても定量値に差異が生じる。実際に、エーライトについてはM₃相以外の少量相としてR相やT相を加えた場合に若干の定量値の差異がみられること⁵⁵⁾、またアルミニネートの結晶構造データとして斜方晶と立方晶のデータを単独あるいは組み合わせて使用した場合に定量値に差異が生じることが報告されている^{12), 14)}。

(3) 解析操作に起因する要因

定量値の差異の大きな原因の一つとして、精密化の手順が影響している可能性も高い。これは既往の研究には詳細に記されることが多くなく、解析のノウハウとして研究者独自の方法で行っている部分が多いため、論文をみただけではこの影響を知ることはできない。

特に、格子定数や原子配置などのパラメータをどこまで精密化するか、精密化パラメータの選択をどうするか、先にも述べたが少量の鉱物についてパラメータの精密化を実行するかしないかによってかなり定量値の差異が生じるであろう。

解析者に関係なく同様の定量値を得るためにには、精密化の手順、具体的には精密化するパラメータおよびその順序を固定する必要がある。

(4) 他の要因

他の要因として、解析ソフトの性能(機能)の違いも考えられる。解析ソフトの精密化アル

ゴリズムの性能によって、パラメータの収束結果が異なる可能性もある。解析ソフト間の定量値の差異を検討した論文がないため、これらについて詳細に記すことが出来ないものの気になるところではある。

4.4.6 定量に付随して得られる情報

Rietveld解析は、本来は鉱物の結晶構造を解析する手法であるため、定量値だけでなく、格子定数や原子配置等の結晶構造データを得ることができる。最近では、これらを利用して、クリンカー鉱物の反応性の評価を行う試みも検討されている。

例えば、エーライトの格子体積の変化をパラメータとして、セメントの凝結やモルタル圧縮強さとの関係を調査したり(図-4.7)⁵⁶⁾、実機キルンにおけるクリンカーの焼成状態を評価したりする試みも行われている(図-4.8)⁵⁴⁾。また、アルミニネートに関しては、クリンカー中に存在する多形(立方晶および斜方晶)の含有量や、固溶成分(MgO、アルカリ)による格子定数の変化と、水和速度に関する検討も行われている^{57), 68)}。

また、クリンカー鉱物の定量だけでなく、混合材や水和物の定量方法としての応用も検討されている。星野ら²¹⁾やH. Vaupel et al.⁵⁹⁾は、セメント中に含まれる高炉水砕スラグ等の非晶質相の定量方法へのRietveld解析の活用を報告しており、比較的良い定量精度が得られるとしている。

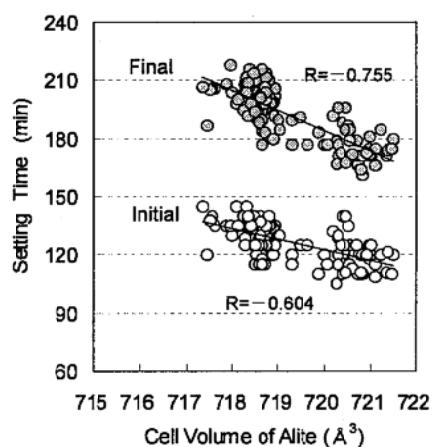


図-4.7 エーライトの格子体積と凝結時間との関係⁵⁶⁾

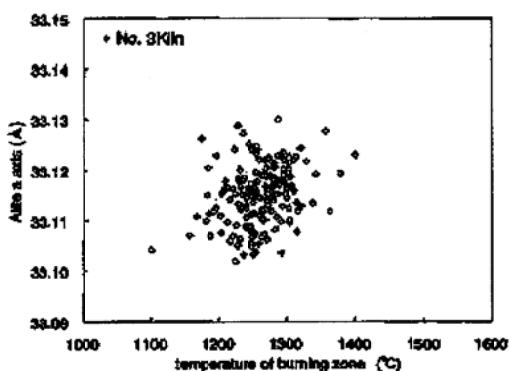


Fig. 8 Relationship between Alite a axis and temperature of burning zone at No. 3 Kiln

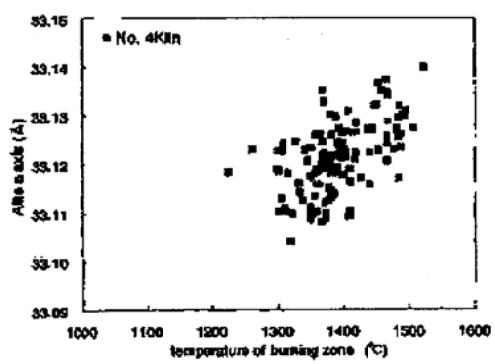


Fig. 9 Relationship between Alite a axis and temperature of burning zone at No. 4 Kiln

図-4.8 焼成温度とエーライトの格子定数との関係⁵⁴⁾

さらに、Scrivener et al.²⁰⁾は、水和したセメントペーストの水和物の定量にRietveld解析を活用している(図-4.9)。これまで水和物の定量には熱分析の手法が主に利用されており、X線回折による方法としては内標準法が一般的であったが、この方法では未反応のクリンカー鉱物の回折ピークの影響で定量精度が悪かった。Rietveld解析を利用して水和物の定量が可能であれば、クリンカー鉱物の反応率と生成水和物量の定量が同時に得られ、コンクリート等の強度発現シミュレーション等に有効なデータを取得できると考えられる。

以上のように、今後、Rietveld解析による定量方法は、セメント・クリンカーの研究において、重要な要素技術として展開していくことが期待される。

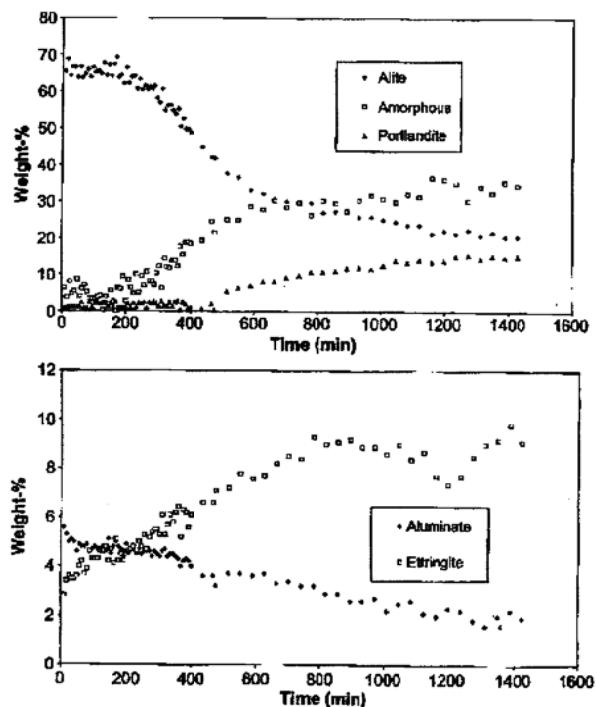


Fig. 10. Continuous measurement of phases by XRD/Rietveld.

図-4.9 Rietveld解析を利用した水和物定量結果の一例²⁰⁾

4.4.7 Rietveld解析による定量の現状と課題

本節ではRietveld解析によるクリンカー鉱物の定量に関して説明した。本方法の、現状と課題を以下に取りまとめる。

- ① Rietveld解析に必要な各結晶相の基本構造データは、既往の研究により充足している。また、近年のパソコン技術の発展により、Rietveld解析ソフトも発達し、解析時間の短縮や作業の簡便化が図られている。これらによって、今日では結晶学に関する素人でもRietveld解析を容易に行える状況にある。
- ② Rietveld解析は、X線回折プロファイルを測定する際のサンプル調製や測定条件に注意を払い、使用する基本結晶構造データおよび解析手順を一定にすれば、クリンカー鉱物量の繰り返し定量誤差が比較的小さい。
- ③ その一方で、X線回折プロファイルの一一致度を上げるために、むやみに精密化するパラメータを増やしたり、基本結晶構造データを入れ替えたりすると、クリンカー鉱物の定量値自体が大きく異なる場合がある。よく似た化学組成であるクリンカーにおいても、研究者間でクリンカー鉱物の定量値に差異が認められるのは、このような解析条件の違いが影響している可能性がある。
- ④ Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量の問題点として、精密化するパラメータが誤った値に収束していてもプロファイルフィッティングの精度は上がり、それなりの解析結果が 출력されることから、定量値の正確さの判断が難しいことが挙げられる。
- ⑤ 今後の課題として、クリンカー鉱物量の異なるクリンカーを用い、顕微鏡法をはじめとする種々の定量方法による定量値とばらつきも含めて比較し、本測定手法の定量値の正確さについて議論していくことが必要である。

4.5 その他の定量方法

4.5.1 複数の回折線を分析線に利用する方法

内標準法による定量において、単独の回折ピークを利用して定量すると、特にエーライトのように配向性を持つ鉱物の場合、定量誤差が大きくなる問題点がある。

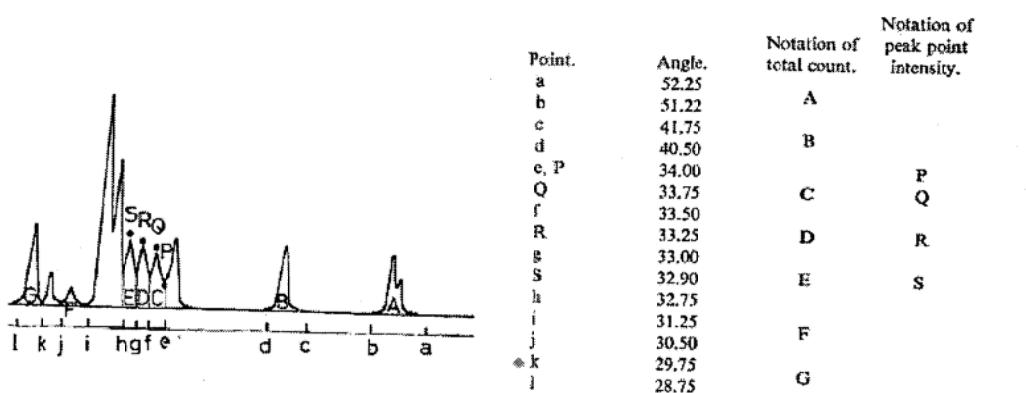
また、クリンカー鉱物各相の回折ピークの重なりの問題もあり、単独ピークの得られない鉱物の定量が難しく、前処理(選択溶解処理)が必要という問題点もあった。

Yamaguchi et al.¹⁰⁾は、これらの問題点を解決するため、複数の回折線を用いて、回折ピークの重なりを考慮したクリンカー鉱物の定量方法を検討している。

この方法では、図-4.10に示すような回折ピークの強度から、図中に示した式を用いて各クリンカー鉱物の含有量を求める。

例えば、ビーライトについては、cとdの回折ピーク(強度B)がエーライトの回折ピークと重なっていることから、エーライトの含有量を用いて強度Bを補正し、ビーライト単独ピークであるiとjの回折ピーク(強度F)と合わせて、含有量を算出する。

また、フェライトやアルミネートについては、近接するエーライトやビーライトの回折ピークの影響を考慮するため、補正係数(p, q, r, s)を用いて含有量を算出する。



$$\begin{aligned}
 \text{Alite \%} \quad \alpha &= xA/A_0 + (1-x)G/G_0 \\
 \text{Belite \%} \quad \beta &= yF/F_0 + (1-y)(B - \alpha B\alpha_0)/B\beta_0 \quad x, y \\
 &\qquad\qquad\qquad \text{as } \beta\text{-C}_2\text{S} \quad P_0, Q_0, R_0, S_0 \\
 \text{Ferrite \%} \quad \gamma &= (C - \rho p/p_0 - r'R/P_0)/C_0 \quad p, q, r, r', s' \\
 \text{Aluminate \%} \quad \delta &= (D - qQ/Q_0 - s'S/S_0 - k\beta)/D_0 \quad \text{Coefficients owing to clinker} \\
 \alpha\text{-C}_2\text{S \%} \quad \varepsilon &= (E - rR/R_0 - k'\beta)/E_0 \quad \text{Diffraction peak point intensities} \\
 A_0, B\alpha_0, B\beta_0, C_0, D_0, E_0, F_0, G_0, & \quad p, q, r, r', s' \\
 \text{Diffraction intensities of pure} & \quad \text{of pure minerals} \\
 & \quad k, k' \quad \text{Coefficients of intensity effect} \\
 & \quad \text{to neighbours} \\
 & \quad \text{Coefficients of } \beta\text{-C}_2\text{S effect}
 \end{aligned}$$

図-4.10 複数の回折線を用いる方法におけるピーク分離方法¹⁰⁾

表-4.12 複数の回折線を用いる方法によるクリンカー鉱物の定量結果(%)¹⁰⁾

クリンカー	方法	エーライト	ビーライト	アルミニネート	フェライト
Y1	B	52	26	9	8
	M	52	30	9	10
	C	51	32	7	8
	X	55	26(8)	9	9
Y2	B	42	34	10	10
	M	52	32	11	5
	C	59	23	10	6
	X	55	26(6)	11	7
Y3	B	57	24	7	10
	M	65	20	8	7
	C	61	22	6	10
	X	58	24(0)	7	11
Y4	B	63	13	9	10
	M	69	17	6	9
	C	72	10	-	-
	X	65	13	7	14
Y5	B	48	31	7	11
	M	48	32	10	10
	C	51	33	2	9
	X	49	33(0)	3	14

【方法】X:内標準法(X線回折), M:顕微鏡法, C:化学的手法, B:Bogue式

4.5.2 参照強度比法

Rietveld解析と同様の手法として、全プロファイルフィッティング法の1つに参照強度比法がある。Rietveld解析が鉱物の基本結晶構造データから回折強度を計算するのに対し、参照強度比法ではICSDカードに記載される回折ピーク強度(I)を直接用いてプロファイル全体をフィッティングし、含有量比を参照強度比(Al₂O₃に対する最強ピークの強度比)から算出する方法である。

セメント・クリンカーの分野でこの方法を用いて定量した例は見当たらないが、精密化する結晶構造パラメータも格子定数のみと少なく、比較的簡便な手法である。

しかしながら、少量成分の固溶等により各々の回折ピーク強度が変化した場合には、Rietveld解析のように結晶構造パラメータの精密化によって調整することができないため、定量値については誤差が大きくなるかもしれない。

4.6まとめ

本章では、X線を用いたクリンカー鉱物の定量方法として、主に粉末X線回折による内標準法とRietveld解析による方法について原理、具体的な手順、定量結果の一例および誤差要因などの課題を論述した。

各クリンカー鉱物の単独ピークを利用し、標準物質に対する検量線を作製する内標準法は、古くから行われてきた簡便な手法である。その反面、クリンカー鉱物の検量線作製に使用した標準試料と実際の測定試料に含まれるクリンカー鉱物の結晶構造が類似していないと、固溶成分や焼成条件によって回折強度が変化した場合には正確な定量値を得ることができないという問題点がある。

Rietveld解析は、標準物質を添加しなくてもクリンカー鉱物の含有量比を算出でき、測定試料の調整に気を配り、解析手順を同様にすれば繰り返しの測定誤差も小さいといった利点を持つ。しかしながら、初期値として引用する基本結晶構造データ、解析ソフトおよび解析手順(精密化するパラメータの選択やその順序)の違いといった、材料研究者には手がけ難い問題が定量値の差異に影響している可能性がある。但しこれらについて詳細に検討した例が少なく、文献調査だけでは明確な見解は得られない。

X線回折を利用したクリンカー鉱物の定量技術として、最近ではRietveld解析に対する期待が大きいが、定量値の正確さについて疑問を持たれているのは、上記のような材料研究者には手に負えない部分の影響が明確になっていないためであろう。

また、既往の研究報告では、使用した結晶構造データの記載はあるものの、解析手順まで詳細に記したものはない。今後は解析手順も含めて実験条件を明示することが必要である。そして、このようなことを実行した上で試験所間での共同実験等を実施し、Rietveld解析による定量値を他の定量方法の精度とともに比較・議論することが重要と考える。

文献

- 1) B. D. カリティ著、松村源太郎訳：X線回折要論(新版)，アグネ承風社 (1999)
- 2) (社)日本分析化学会X線分析研究懇談会編：粉末X線解析の実際 - リートベルト法入門 - , 朝倉書店 (2002)

- 3) J. E. Mander, L. D. Adams, F. E. Larkin: A method for the determination of Some Minor Compounds in Portland Cement and Clinker by X-ray Diffraction, *Cement and Concrete Research*, Vol. 4, No. 4, pp. 533 – 544 (1974)
- 4) 宗田義明: X線回折によるクリンカー鉱物の定量, *セメント技術年報*, No. 19, pp. 39 – 42 (1975)
- 5) G. A. de la Torre and M. A. G. Aranda: Rietveld Mineralogical Analysis of Portland Cements, *Proceedings of the Eleventh International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, pp. 135 – 144 (2001)
- 6) 宗田義明: X線回折によるクリンカー鉱物の定量, *セメント技術年報*, No. 19, pp. 39 – 42 (1975)
- 7) 中田英喜, 高橋俊之: 選択溶解法と粉末X線回折法との併用によるセメント水和率の測定, *セメント・コンクリート論文集*, No. 53, pp. 116 – 120 (1999)
- 8) T. Knudsen: Quantitative Analysis of the Compound Composition of Cement and Cement Clinker by X-Ray Diffraction, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 55, No. 12, pp. 1052 – 1054 (1976)
- 9) B. H. Howard: Preliminary Data on QXRD Analysis of Portland Cement and Clinker Using CeO₂ as the Internal Standard, *Cement Concrete Research*, Vol. 14, No. 5, pp. 729 – 740 (1984)
- 10) G. Yamaguchi and S. Takagi: Analysis Of Portland Cement Clinker, *Proceedings of the Fifth International Congress on the Chemistry of Cement*, Tokyo, Vol. 1, pp. 181 – 219 (1968)
- 11) 吉野亮悦, 住田 守: Rietveld法によるセメント鉱物の定量, *セメント・コンクリート論文集*, No. 53, pp. 84 – 89 (2002)
- 12) 伊藤貴康, 五十嵐秀明, 真崎克彦: リートベルト法によるクリンカー鉱物およびせっこうの定量, *宇部三菱セメント研究報告*, No. 4, pp. 15 – 22 (2003)
- 13) K. Theisen: Phase Composition of Clinker Measured by Microscopy Compared with Quantitative X-Ray Diffraction (Rietveld) and Bogue Results, *Proceedings of the Twenty-first International Conference of Cement Microscopy*, pp. 353 – 366 (1999)
- 14) F. Goetz-Neunhoeffer and J. Neubauer: Crystal Structure Refinement of Na-substituted C₃A by Rietveld analysis and Quantification in OPC, *Proceedings of the Twenty-first International Conference of Cement Microscopy*, p. 10 (1999)
- 15) J. Neubauer and H. Pollmann: Rietveld Calculation – A High Performance Instrument in Automatic Quality Control Systems of Clinker and Cement Production, *Proceedings of the Nineteenth International Conference on Cement Microscopy*, pp. 295 – 305 (1997)
- 16) S. Hong H-L, Fu Z-Y and Min X-M: Quantitative XRD Analysis of Cement Clinker by the Multiphase Rietveld method, *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, Vol. 18, No. 3, pp. 56 – 59 (2003)
- 17) J. Riedmiller, H. Poellmann and H. Motzett: Quantification of Calcium Sulphate Hydrates with X-ray Diffractometry Using the Rietveld Analysis, *ZKG International*, Vol. 51, No. 8, pp. 452 – 459 (1998)

- 18) J.C. Taylor and L.P. Aldridge: Full-profile Rietveld Quantitative XRD Analysis of Portland Cement: Standard XRD Profiles for the Major Phase Tricalcium Silicate ($C_3S:3CaO\cdot SiO_2$), Powder Diffraction, Vol.8, No.3, pp. 138 – 144 (1993)
- 19) P. Stutzman and S. Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, NIST Technical Note 1441, US Department of Commerce, US (2002)
- 20) K.L. Scrivener et al.: Quantitative study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods, Cement Concrete Research, Vol.34, No. 9, pp. 1541–1547 (2004)
- 21) 星野清一, 平尾 宙, 山田一夫: 非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量におけるX線回折/リートベルト法の適用, セメント・コンクリート論文集, Vol.59, pp. 14–21 (2005)
- 22) D. Stephan, S. Wistuba: Crystal Structure Refinement and Hydration Behaviour of Doped Tricalcium Aluminate, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp. 2011 – 2020 (2006)
- 23) C.J. Howard, Jour. Appl. Crystallogr., Vol.15, p. 615 (1982)
- 24) L.W. Finger et al., Jour. Appl. Crystallogr., Vol. 27, p. 892 (1994)
- 25) F. Nishi and Y. Takéuchi: Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$ – the Monoclinic Superstructure, Zeitschrift für Krystallographie, Vol.172, pp. 297 – 314 (1985)
- 26) A.G. De la Torre, S. Bruque, J. Campo and M.A.G. Aranda: The Superstructure of C_3S from Synchrotron and Neutron Powder Diffraction and Its Role in Quantitative Phase Analysis, Cement and Concrete Research, Vol.32, No. 9, pp. 1347 – 1356 (2002)
- 27) M. Daimon et al.: Proceedings of the Ninth International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, pp. 17 – 22 (1992)
- 28) M.-N de Noirlfontaine et al: Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker, 2. Modelling alite for Rietveld Analysis, an Industrial Challenge, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp. 54 – 64 (2006)
- 29) N.I. Colovastikov, R.G. Matveera and N.V. Belov: Crystal structure of the tricalcium silicate $3CaO\cdot SiO_2=C_3S$, Soviet Physics – Crystallography, Vol. 20, pp. 721 – 729 (1975)
- 30) A.M. Ilinets, Y. Malinovskii and N.N. Nevskii: Crystal Structure of the Rhombohedral Modification of Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5 , Doklady Akademii Nauk SSSR (Reports of the Academy of Sciences of the USSR), Vol.281, pp. 191 – 193 (1985)
- 31) K.H. Jost, B. Xiemer and R. Seydel: Redetermination of the Structure of β -Dicalcium Silicate, Acta Crystallographica Section B, Vol.33, pp. 1696 – 1700 (1977)
- 32) W.G. Mumme et al.: Rietveld Crystal Structure Refinements, Crystal Chemistry and Calculated Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate and Related Phases, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, Vol. 169, No. 1, pp. 35 – 68 (1995)
- 33) W. Mumme, L. Cranswick and B. Chakoumakos: Rietveld Crystal Structure Refinements from High Temperature Neutron Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, Vol. 170, No. 2, pp. 171 – 188 (1996)
- 34) P. Mondal and W.J. Jeffrey: The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, Acta

- Crystallographica, Vol.B36, pp. 689 – 697 (1975)
- 35) F. Nishi and Y. Takéuchi: The Al_6O_{18} Rings of Tetrahedral in the Structure of $\text{Ca}_{8.5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$, Acta Crystallographica, Vol.B31, pp. 1169 – 1173 (1975)
- 36) Y. Takéuchi and F. Nishi: Crystal-chemical Characterization of the $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ Solid Solution Series, Zeitschrift für Kristallographie, Vol.152, pp. 259 – 307 (1980)
- 37) A. A. Colville and S. Geller: The Crystal Structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, Acta Crystallographica, Vol.B27, p. 2311 (1971)
- 38) A. A. Colville and S. Geller: Crystal structures of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$, Acta Crystallographica, Vol.B28, pp. 3196 – 3200 (1972)
- 39) 鶴見敬章ほか:セメントクリンカー中のアルミニネート相とフェライト相の選択抽出とその結晶構造解析, 第46回セメント技術大会講演集, pp. 20 – 25 (1992)
- 40) W.G. Mumme: Crystal Structure of Tricalcium Silicate From an Portland Cement Clinker and Its Application of Quantitative XRD Analysis, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, Vol.1995, No. 4, pp. 145 – 160 (1995)
- 41) M. Bigare et al.: Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions, Journal of American Ceramic Society, Vol.50, No.11, pp. 609 – 619 (1967)
- 42) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦: セメント技術年報, Vol.31, pp. 26 – 29 (1977)
- 43) F. Izumi and T. Ikeda: Proceedings of Sixth Europe Powder Diffraction Conference on Material Science Forum, pp. 321–332 (2000)
- 44) J.C. Taylor: SIROQUANT Application Note, No. 7, Sietronics Pty LTD (1989); J.C. Taylor: Computer Programs for Standardless Quantitative Analysis of Minerals Using the Full Powder Diffraction Profile, Powder Diffraction, Vol.6, pp. 2 – 9 (1991)
- 45) B. Feret and C.F. Feret: C' emQUANT Software Mathematical Modeling in Quantitative Phase Analysis of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 10, pp. 1627–1633 (1999)
- 46) H. Pöllmann et al.: Quantitative phase analysis of cements, lime, gypsum, building and construction products by using a new software for quantification, Proceedings of the Twelfth International Conference on Cement Microscopy, Guadalajara, pp. 159 – 174 (1998)
- 47) A.C. Larson and R.B. Von Dreele: General Structural Analysis System, Los Alamos National Lab. Rep. No. LA-UR-86-748, GSAS program (1994); <http://public.lanl.gov:80/gsas/>
- 48) A.C. Larson and R.B. VonDreele: GSAS General Structure Analysis System, Operational Manual, Los Alamos National Laboratory LAUR 86-748 (2000)
- 49) B. Hunter: Rietica-A Visual Rietveld Program, Powder Diffraction Newsletter, Vol.29, p. 21 (1999)
- 50) R. Schmidt and A. Kern: Quantitative XRD Phase Analysis, World Cement, Vol.32, No. 2, pp. 35–42 (2001); <http://www.bruker-axs.de/index.php?id=topas>
- 51) <http://www.rigaku.co.jp/products/p/xdsf0001/>
- 52) H.W. Meyer, J. Neubauer and S. Malovrh: New Quality Control with Standardless Clinker Phase Determination using the Rietveld Refinement, ZKG International, Vol.51, No. 3, pp. 152–162 (1998)

- 53) A. G. de la Torre and M. A. G. Aranda: Rietveld Mineralogical Analysis of Portland Cements, Proceedings of the Eleventh International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, pp. 135–144 (2003)
- 54) 吉野亮悦, 荒野憲之, 西岡朝明: セメントクリンカーの鉱物組成と製造条件の関係, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 2–7 (2002).
- 55) V. K. Peterson, A. Roy and B. A. Hunter: Importance of Minor Phase Inclusion in the Rietveld Analysis of Cement Clinker, Proceedings of the Eleventh International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, pp. 146–150 (2001)
- 56) 伊藤貴康, 山腰享弘, 弓削祐夫: リートベルト法により得られるエーライトの量および結晶構造とセメント品質との関係, セメント・コンクリート論文集, No. 57, pp. 2 – 9 (2003).
- 57) 伊藤貴康, 真崎克彦, 五十嵐秀明: リートベルト法により定量したアルミニネート相とセメントの初期水和反応特性, セメント・コンクリート論文集, No. 56, pp. 29 – 35 (2002)
- 58) 伊藤貴康, 弓削祐夫: 少量成分および冷却条件がビーライトの多形および強度発現性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 59, pp. 22 – 29 (2005).
- 59) H. Vaupel: Determination of the Glassy Fraction in Slag Cements by X-ray Diffractometry, ZKG International, Vol. 55, No. 6, pp. 96–101 (2002)
- 60) T. Fullmann and G. Walenta: The Quantitative Rietveld Phase Analysis in Industrial Application, ZKG International, Vol. 53, No. 5, pp. 45–53 (2003)

付録

エーライトの基本結晶構造データ

Phase: Alite Formula: Ca_3SiO_5 ICDD: 42-551
 Reference: F. Nishi, Y. Takeuchi and I. Maki, "Tricalcium Silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The Monoclinic Superstructure," Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 172, pp. 297–314 (1985)
 Z: 36 Space Group: Cm Density: 2.935 g cm⁻³

Cell Parameters

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)	Vol. (Å ³)
33.3594	7.0800	18.6823	94.231	4299

Atomic Parameters

Atom	x	y	z	name	U_{iso}
Ca	0.0050	0.0000	0.0073	CA01	0.023
Ca	0.6673	0.0000	0.1746	CA02	0.023
Ca	0.3216	0.0000	0.3318	CA03	0.023
Ca	-0.0056	0.0000	0.5008	CA04	0.023
Ca	0.6636	0.0000	0.6705	CA05	0.023
Ca	0.3365	0.0000	0.8283	CA06	0.023
Ca	0.5942	0.0000	-0.0651	CA07	0.023

Ca	0.2590	0.0000	0.0908	CA08	0.023
Ca	-0.0805	0.0000	0.2656	CA09	0.023
Ca	0.5865	0.0000	0.4380	CA10	0.023
Ca	0.2568	0.0000	0.5982	CA11	0.023
Ca	-0.0742	0.0000	0.7693	CA12	0.023
Ca	0.7385	0.0000	-0.0997	CA13	0.023
Ca	0.3991	0.0000	0.0749	CA14	0.023
Ca	0.0640	0.0000	0.2465	CA15	0.023
Ca	0.7279	0.0000	0.4026	CA16	0.023
Ca	0.3994	0.0000	0.5693	CA17	0.023
Ca	0.0670	0.0000	0.7420	CA18	0.023
Ca	-0.0819	0.2833	-0.0858	CA19	0.023
Ca	0.5825	0.2538	0.0949	Ca20	0.023
Ca	0.2435	0.2503	0.2485	Ca21	0.023
Ca	-0.0913	0.2558	0.4202	Ca22	0.023
Ca	0.5764	0.2562	0.5897	Ca23	0.023
Ca	0.2452	0.2419	0.7499	Ca24	0.023
Ca	0.0052	0.2341	-0.1545	Ca25	0.023
Ca	0.6737	0.2312	0.0109	Ca26	0.023
Ca	0.3360	0.2321	0.1792	Ca27	0.023
Ca	-0.0014	0.2410	0.3453	Ca28	0.023
Ca	0.6659	0.2290	0.5122	Ca29	0.023
Ca	0.3355	0.2379	0.6788	Ca30	0.023
Ca	0.8300	0.2735	-0.0109	Ca31	0.023
Ca	0.4873	0.2512	0.1583	Ca32	0.023
Ca	0.1515	0.2702	0.3312	Ca33	0.023
Ca	0.8196	0.2641	0.4896	Ca34	0.023
Ca	0.4917	0.2808	0.6577	Ca35	0.023
Ca	0.1606	0.2712	0.8240	Ca36	0.023
Si	0.0833	0.0000	0.4288	Si1	0.007
Si	0.2384	0.0000	-0.0838	Si2	0.007
Si	0.4292	0.0000	0.7460	Si3	0.007
Si	0.5699	0.0000	0.7506	Si4	0.007
Si	-0.0943	0.0000	0.0741	Si5	0.007
Si	-0.1015	0.0000	0.5918	Si6	0.007
Si	0.0966	0.0000	-0.0851	Si7	0.007
Si	0.1637	0.0000	0.1591	Si8	0.007
Si	0.1628	0.0000	0.6629	Si9	0.007
Si	0.2340	0.0000	0.4118	Si10	0.007
Si	0.4214	0.0000	0.2509	Si11	0.007
Si	0.5008	0.0000	0.0039	Si12	0.007
Si	0.4975	0.0000	0.5004	Si13	0.007
Si	0.5682	0.0000	0.2442	Si14	0.007

Si	0.7600	0.0000	0.0882	Si15	0.007
Si	0.7563	0.0000	0.5803	Si16	0.007
Si	-0.1748	0.0000	0.3338	Si17	0.007
Si	-0.1693	0.0000	-0.1575	Si18	0.007
0	0.9900	0.0000	0.2450	01a	0.022
0	0.9880	0.0000	0.2450	01b	0.022
0	0.0380	0.0000	0.1190	02a	0.022
0	0.0520	0.0000	0.1240	02b	0.022
0	0.0300	0.0000	0.5990	03a	0.022
0	0.0380	0.0000	0.6100	03b	0.022
0	-0.0040	0.0000	0.7530	04a	0.022
0	-0.0050	0.0000	0.7540	04b	0.022
0	0.3720	0.0000	-0.0770	05a	0.022
0	0.3730	0.0000	-0.0470	05b	0.022
0	0.3290	0.0000	0.0750	06a	0.022
0	0.3310	0.0000	0.0770	06b	0.022
0	0.2890	0.0000	0.2110	07a	0.022
0	0.2890	0.0000	0.2230	07b	0.022
0	0.3620	0.0000	0.4410	08a	0.022
0	0.3620	0.0000	0.4420	08b	0.022
0	0.3250	0.0000	0.5830	09a	0.022
0	0.3340	0.0000	0.5950	09b	0.022
0	0.2820	0.0000	0.7240	010a	0.022
0	0.2930	0.0000	0.7320	010b	0.022
0	0.6660	0.0000	-0.0930	011a	0.022
0	0.6750	0.0000	-0.0810	011b	0.022
0	0.6270	0.0000	0.0490	012a	0.022
0	0.6340	0.0000	0.0670	012b	0.022
0	0.7060	0.0000	0.2850	013a	0.022
0	0.7040	0.0000	0.2900	013b	0.022
0	0.6480	0.0000	0.4210	014a	0.022
0	0.6550	0.0000	0.4140	014b	0.022
0	0.6080	0.0000	0.5640	015a	0.022
0	0.6220	0.0000	0.5670	015b	0.022
0	0.7050	0.0000	0.7630	016a	0.022
0	0.7090	0.0000	0.7710	016b	0.022
0	0.9490	0.0000	0.3760	017a	0.022
0	0.9570	0.0000	0.4010	017b	0.022
0	0.9600	0.0000	0.8970	018a	0.022
0	0.9650	0.0000	0.9070	018b	0.022
0	0.1110	0.0000	0.3570	D11	0.018
0	0.0350	0.0000	0.4080	D12	0.018
0	0.0960	0.1870	0.4740	D13	0.018

0	0.2150	0.0000	-0.0110	U24	0.018
0	0.2860	0.0000	-0.0630	U25	0.018
0	0.2260	0.1840	-0.1330	U26	0.018
0	0.4500	0.0000	0.6680	D31	0.018
0	0.3790	0.0000	0.7300	D32	0.018
0	0.4430	0.1830	0.7910	D33	0.018
0	0.5490	0.0000	0.8300	U44	0.018
0	0.6160	0.0000	0.7670	U45	0.018
0	0.5550	0.1880	0.7040	U46	0.018
0	-0.1180	0.0000	0.1490	U54	0.018
0	-0.0440	0.0000	0.0930	U55	0.018
0	-0.1070	0.1870	0.0270	U56	0.018
0	-0.1230	0.0000	0.6690	U64	0.018
0	-0.0540	0.0000	0.6080	U65	0.018
0	-0.1170	0.1860	0.5420	U66	0.018
0	0.1190	0.0000	-0.1610	D71	0.018
0	0.0480	0.0000	-0.1030	D72	0.018
0	0.1100	0.1890	-0.0380	D73	0.018
0	0.0740	0.0000	-0.0090	U74	0.018
0	0.0550	0.0000	-0.1380	U75	0.018
0	0.1250	0.1890	-0.0730	U76	0.018
0	0.1410	0.0500	0.0800	G81	0.018
0	0.1340	-0.1230	0.2080	G82	0.018
0	0.2050	-0.1230	0.1510	G83	0.018
0	0.1760	0.1970	0.2020	G84	0.018
0	0.1850	0.0000	0.5870	D91	0.018
0	0.1140	0.0000	0.6450	D92	0.018
0	0.1760	0.1890	0.7100	D93	0.018
0	0.1400	0.0000	0.7390	U94	0.018
0	0.2120	0.0000	0.6810	U95	0.018
0	0.1410	0.1890	0.6270	U96	0.018
0	0.1400	0.0500	0.5840	G91	0.018
0	0.1330	-0.1230	0.7120	G92	0.018
0	0.2040	-0.1230	0.6550	G93	0.018
0	0.1750	0.1970	0.7060	G94	0.018
0	0.2550	0.0000	0.3350	D101	0.018
0	0.2680	0.0000	0.4800	D102	0.018
0	0.2060	0.1890	0.4150	D103	0.018
0	0.2120	0.0000	0.4870	D104	0.018
0	0.2830	0.0000	0.4300	D105	0.018
0	0.2210	0.1890	0.3650	D106	0.018
0	0.4440	0.0000	0.1750	D111	0.018
0	0.3720	0.0000	0.2330	D112	0.018

0	0.4350	0.1891	0.2980	D113	0.018
0	0.3990	0.0000	0.3270	U114	0.018
0	0.3820	0.0000	0.1930	U115	0.018
0	0.4500	0.1890	0.2570	U116	0.018
0	0.4780	0.0000	0.0080	U124	0.018
0	0.5500	0.0000	0.2200	U125	0.018
0	0.4870	0.1890	-0.0430	U126	0.018
0	0.4780	0.0500	-0.0750	G121	0.018
0	0.4660	-0.1230	0.0400	G122	0.018
0	0.5420	-0.1230	-0.0040	G123	0.018
0	0.5130	0.1970	0.0470	G124	0.018
0	0.5200	0.0000	0.4250	D131	0.018
0	0.4480	0.0000	0.4830	D132	0.018
0	0.5110	0.1890	0.5470	D133	0.018
0	0.5200	0.0500	0.5800	G131	0.018
0	0.5260	-0.1280	0.4510	G132	0.018
0	0.4560	0.1230	0.5080	G133	0.018
0	0.4810	0.1970	0.4630	G134	0.018
0	0.5910	0.0000	0.1690	D141	0.018
0	0.6020	0.0000	0.3120	D142	0.018
0	0.5400	0.1890	0.2480	D143	0.018
0	0.5460	0.0000	0.3200	U144	0.018
0	0.6170	0.0000	0.2620	U145	0.018
0	0.5550	0.1890	0.1970	U146	0.018
0	0.7820	0.0000	0.0130	D151	0.018
0	0.7110	0.0000	0.0700	D152	0.018
0	0.7730	0.1890	0.1350	D153	0.018
0	0.7380	0.0000	0.1640	U154	0.018
0	0.7260	0.0000	0.0200	U155	0.018
0	0.7880	0.1890	0.0850	U156	0.018
0	0.7880	0.0000	0.5050	D161	0.018
0	0.7070	0.0000	0.5650	D162	0.018
0	0.7690	0.1910	0.6260	D163	0.018
0	0.7340	0.0000	0.6560	U164	0.018
0	0.7170	0.0000	0.5220	U165	0.018
0	0.7870	0.1800	0.5940	U166	0.018
0	-0.1970	0.0000	0.4090	U174	0.018
0	-0.1260	0.0000	0.3520	U175	0.018
0	-0.1880	0.1890	0.2870	U176	0.018
0	-0.1970	0.0500	0.2550	G171	0.018
0	-0.2040	-0.1230	0.3830	G172	0.018
0	-0.1340	-0.1230	0.3260	G173	0.018
0	-0.1630	0.1970	0.3770	G174	0.018

0	-0.1520	0.0500	0.4130	G175	0.018
0	-0.1450	-0.1230	0.2850	G176	0.018
0	-0.2160	-0.1230	0.3420	G177	0.018
0	-0.1870	0.1970	0.2910	G178	0.018
0	-0.1920	0.0000	-0.0820	U184	0.018
0	-0.1200	0.0000	-0.1400	U185	0.018
0	-0.1830	0.1890	-0.2040	U186	0.018
0	-0.1920	0.0500	-0.2370	G181	0.018
0	-0.1990	-0.1230	-0.1080	G182	0.018
0	-0.1280	-0.1230	-0.1650	G183	0.018
0	-0.1580	0.2100	-0.1250	G184	0.018

ピーライト(β相)の基本結晶構造データ

Phase: β-Dicalcium Silicate (larnite) Formula: Ca_2SiO_4 ICDD: 33-302

Reference: K. H. Jost, B. Ziemer and R. Seydel, "Redetermination of the Structure of β-Dicalcium Silicate," Acta Crystallographica, Vol. B33, pp. 1696-1700 (1977).

Z: 4

Space Group: P2₁/n

Density: 3.326 g cm⁻³

Cell Parameters

a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg.)	Vol. (Å ³)
5.502	6.745	9.297	94.59	343.9

Atomic Parameters

Atom	x	y	z	U _{iso}
Ca(1)	0.2738	0.3428	0.5694	0.004813
Ca(2)	0.2798	0.9976	0.2981	0.003800
Si	0.2324	0.7841	0.5817	0.002406
O(1)	0.2864	0.0135	0.5599	0.011525
O(2)	0.0202	0.7492	0.6919	0.008486
O(3)	0.4859	0.6682	0.6381	0.007979
O(4)	0.1558	0.6710	0.4264	0.007852

アルミネート(立方晶)の基本結晶構造データ

Phase: Tricalcium Aluminate Formula: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ICDD: 38-1429

Reference: P. Mondal and J. W. Jeffery, "The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$," Acta Crystallographica, Vol. B31, p. 689 (1975),

Z: 24

Space Group: Pa3

Density: 3.027 g cm⁻³

Cell Parameters

a(Å)	Vol. (Å ³)
15.263	3556

Atomic Parameters

	x	y	z
Ca(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca(2)	0.5000	0.0000	0.0000
Ca(3)	0.2561	0.2561	0.2561
Ca(4)	0.3750	0.3750	0.3750
Ca(5)	0.1386	0.3763	0.1272
Ca(6)	0.3800	0.3838	0.1209
Al(1)	0.2526	0.0133	0.0197
Al(2)	0.2444	0.2335	0.0046
O(1)	0.2777	0.1241	0.0103
O(2)	0.4835	0.1315	0.2536
O(3)	0.2664	0.2841	0.1049
O(4)	0.2350	0.4047	0.2921
O(5)	0.3491	-0.0385	-0.0174
O(6)	0.1500	-0.0104	-0.0242

※文献19)ではCa(6)のデータが欠落しているので注意されたい

Vibrational Parameters

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₃₂	U ₃₁	U ₂₁
Ca(1)	0.0060	0.0060	0.0060	0.0280	0.0280	0.0280
Ca(2)	0.0084	0.0084	0.0084	0.0001	-0.0001	0.0001
Ca(3)	0.0079	0.0079	0.0079	0.0013	0.0013	0.0013
Ca(4)	0.0117	0.0117	0.0117	0.0027	0.0027	0.0027
Ca(5)	0.0079	0.0090	0.0223	-0.0010	0.0051	0.0026
Ca(6)	0.0060	0.0092	0.0096	-0.0011	0.0023	0.0011
Al(1)	0.0056	0.0058	0.0080	-0.0022	-0.0003	-0.0011
Al(2)	0.0078	0.0059	0.0065	-0.0011	0.0015	0.0009
O(1)	0.0170	0.0097	0.0176	-0.0002	-0.0025	-0.0390
O(2)	0.1380	0.0086	0.0188	-0.0039	0.0014	-0.0013
O(3)	0.0083	0.0159	0.0147	0.0044	-0.0062	-0.0081
O(4)	0.0142	0.0094	0.0191	-0.0011	0.0770	0.0054
O(5)	0.0090	0.0159	0.0147	0.0044	-0.0062	-0.0081
O(6)	0.0066	0.0154	0.0142	0.0062	0.0047	0.0010

アルミニート(斜方晶)の基本結晶構造データ

Phase: Tricalcium Aluminate, Orthorhombic Formula: Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆ ICDD: 32-150

Reference: Yoshio Takeuchi and Fumito Nishi, "Crystal-chemical Characterization of the 3CaO·Al₂O₃-Na₂O Solid-solution Series," Zeitschrift fur Kristallographie, Vol.152, pp. 259-307 (1980)

Z: 4

Space Group: Pbca

Density: 2.555 g cm⁻³

Cell Parameters (Å)

a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg.)	Vol. (Å ³)
10.879	10.845	15.106	94.59	3564.5x0.5

Atomic Parameters

	x	y	z	U _{iso}	Occupancy
Ca1	0.00260	0.00230	0.51866	0.013425	1.0
Ca2	-0.00300	0.01680	0.24027	0.010639	1.0
Ca3	0.00873	0.26471	0.13216	0.010639	1.0
Ca4	0.25522	0.27092	0.25253	0.141850	1.0
Ca5	0.26315	0.24684	0.49821	0.013045	.696Ca, .304Na
Na	0.00260	-0.01560	-0.00730	0.035716	1.0
A11	-0.00430	-0.21416	0.11621	0.006966	.888Al, .061Fe, .051Si
A12	0.23742	-0.00420	0.11250	0.007219	.868Al, .072Fe, .060Si
A13	0.24050	0.00420	-0.10879	0.007979	.831Al, .092Fe, .077Si
01	-0.14470	-0.13520	0.11010	0.020391	1.0
02	0.11420	-0.10520	0.13130	0.022924	1.0
03	0.28570	-0.02580	0.00170	0.015578	1.0
04	-0.01250	-0.28660	0.21780	0.023177	1.0
05	0.02150	-0.29420	0.01800	0.017985	1.0
06	0.35710	-0.07150	0.17160	0.016845	1.0
07	0.19040	0.14770	0.13140	0.017605	1.0
08	0.16380	-0.12810	-0.14440	0.015198	1.0
09	0.37220	0.06720	-0.15800	0.016085	1.0

フェライトの基本結晶構造データ

Phase: Brownmillerite (C₄AF)

Formula: Ca₂FeAl₁₀₅

ICDD: 30-226

Reference: A. A. Colville and S. Geller, "The Crystal Structure of Brownmillerite, Ca₂FeAl₁₀₅," Acta Crystallographica, Vol. B27, pp. 2311 (1971)

Z: 4

Space Group: Ibm2

Density: 3.683 g cm⁻³

Cell Parameters

a(Å)	b(Å)	c(Å)	Vol. (Å ³)
5.584	14.60	5.374	438.12

Atomic Parameters

	x	y	z	Occ.
Ca	0.0273	0.1087	0.4920	1.00
Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.76
Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.24
Al	0.9283	0.2500	0.9533	0.76
Fe	0.9283	0.2500	0.9533	0.24

0	0.2523	0.9861	0.2491	1.00
0	0.0680	0.1439	0.0246	1.00
0	0.8607	0.2500	0.6193	1.00

Vibrational Parameters

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ca	0.004500	0.000800	0.007900	0.001000	-0.000200	0.000000
Fe	0.001500	0.011000	0.002900	0.000000	0.000000	0.000000
Al	0.001500	0.011000	0.002900	0.000000	0.000000	0.000000
Al	0.001200	0.000400	0.002500	0.000000	-0.000700	0.000000
Fe	0.001200	0.000400	0.002500	0.000000	-0.000700	0.000000
O	0.002700	0.001100	0.006900	-0.000500	-0.000200	-0.000600
O	0.005500	0.001200	0.002200	0.000600	-0.001600	0.000200
O	0.003600	0.000200	0.007400	0.000000	-0.000700	0.000000

"Crystal Structure Data Courtesy of ICSD FIZ Karlsruhe provided Via STN International, the Scientific & Technical Information Network"

Rietveld解析ソフトRIETAN/結晶構造入力ファイル(一例)

Clinker

NBEAM = 1 : 特性X線を用いる実験室X線回折.
 NMODE = 0 : リートベルト解析.
 NPRINT = 0 : 最小限のプリンタ出力.
 TNAME = 'Cu' : 特性X線の種類 ('Cr', 'Fe', 'Co', 'Cu', 'Mo', 'Ag', 'Cb').
 R12 = 0.497000 : 強度(K α 2) / 強度(K α 1).
 CTHM1 = 0.804900 : モル比無し CTHM = 1.0.
 NSURFR = 0 : Surface roughnessは補正しない.
 NTRAN = 0 : プラック-ブレンター型光学系(固定幅発散スリット).
 # 試料に含まれる化学種.
 'Ca2+' 'Si4+' 'O-' 'Al3+' 'Fe3+' 'Na+' /

試料に含まれる結晶相に関するデータ入力 {

PHNAME0 = 'M3-Alite'
 VNS0 = 'I-8-2' : 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号).
 LSPSYMO = 0: 空間群に関する情報はデータベースファイルspgr/i/spgraから読み込む.
 LPAIR0 = 0: Bijvoet対(hkl & -h-k-l)を発生させない.
 INDIV0 = 1: 等方性・異方性熱原子変位パラメータを各サイトに割り当てる(Q = 0に固定).
 NPROR0 = 3: March-Dollase関数により選択配向を補正する.
 IHPO = -1 : \

IKPO = 0 : --> 選択配向ベクトル hp, kp, lp.
 ILPO = 1 : /
 LSUMO = 1: March-Dollase関数をいくつかの指指数の反射について計算し, 平均をとる.
 IHAO = -1 : \
 IKAO = 0 : --> 異方的プロファイル広がりの中心方向の逆格子ベクトル ha, ka, la.
 ILAO = 1 : /\

 PHNAME1 = 'β-Belite'
 VNS1 = 'A-14-2' : 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号).
 LSPSYM1 = 0: 空間群に関する情報はデータベース・ファイルspgri/spgraから読み込む.
 LPAIR1 = 0: Bijvoet対 (hkl & -h-k-l) を発生させない.
 INDIV1 = 1: 等方性・異方性熱原子変位パラメータを各サイトに割り当てる (Q = 0に固定).
 NPROR1 = 3: March-Dollase関数により選択配向を補正する.
 IHP1 = 1 : \
 IKP1 = 0 : --> 選択配向ベクトル hp, kp, lp.
 ILP1 = 3 : /\
 LSUM1 = 1: March-Dollase関数をいくつかの指指数の反射について計算し, 平均をとる.
 IHAI = 1 : \
 IKA1 = 0 : --> 異方的プロファイル広がりの中心方向の逆格子ベクトル ha, ka, la.
 ILA1 = 3 : /\

 PHNAME2 = 'c-Aluminate' : 相の名前 (英数字で25文字以内).
 VNS2 = 'I-205-1' : 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号).
 LSPSYM2 = 0: 空間群に関する情報はデータベース・ファイルspgri/spgraから読み込む.
 LPAIR2 = 0: Bijvoet対 (hkl & -h-k-l) を発生させない.
 INDIV2 = 1: 等方性・異方性熱原子変位パラメータを各サイトに割り当てる (Q = 0に固定).
 NPROR2 = 3: March-Dollase関数により選択配向を補正する.
 IHP2 = 1 : \
 IKP2 = 0 : --> 選択配向ベクトル hp, kp, lp.
 ILP2 = 0 : /\
 LSUM2 = 1: March-Dollase関数をいくつかの指指数の反射について計算し, 平均をとる.
 IHAI2 = 1 : \
 IKA2 = 0 : --> 異方的プロファイル広がりの中心方向の逆格子ベクトル ha, ka, la.
 ILA2 = 0 : /\

 PHNAME3 = 'o-Aluminate'
 VNS3 = 'A-61-1' : 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号).
 LSPSYM3 = 0: 空間群に関する情報はデータベース・ファイルspgri/spgraから読み込む.
 LPAIR3 = 0: Bijvoet対 (hkl & -h-k-l) を発生させない.
 INDIV3 = 1: 等方性・異方性熱原子変位パラメータを各サイトに割り当てる (Q = 0に固定).

NPROR3 = 3: March-Dollase関数により選択配向を補正する。
 IHP3 = 1 : \
 IKP3 = 0 : --> 選択配向ベクトル hp, kp, lp.
 ILP3 = 0 : /
 LSUM3 = 0: March-Dollase関数を一組の反射に対してだけ計算する。
 IHA3 = 1 : \
 IKA3 = 0 : --> 異方的プロファイル広がりの中心方向の逆格子ベクトル ha, ka, la.
 ILA3 = 0 : /

PHNAME4 = 'Ferrite' : 相の名前 (英数字で25文字以内).
 VNS4 = 'I-46-1' : 'A' or 'I')-(空間群の番号)-(設定番号).
 LSPSYM4 = 0: 空間群に関する情報はデータベース・ファイルspgrispgraから読み込む.
 LPAIR4 = 0: Bijvoet対 (hkl & -h-k-l) を発生させない.
 INDIV4 = 1: 等方性・異方性熱原子変位パラメータを各サイトに割り当てる (Q = 0に固定).
 NPROR4 = 3: March-Dollase関数により選択配向を補正する.
 IHP4 = 1 : \
 IKP4 = 0 : --> 選択配向ベクトル hp, kp, lp.
 ILP4 = 0 : /
 LSUM4 = 0: March-Dollase関数を一組の反射に対してだけ計算する.
 IHA4 = 1 : \
 IKA4 = 0 : --> 異方的プロファイル広がりの中心方向の逆格子ベクトル ha, ka, la.
 ILA4 = 0 : /

} これで結晶相に関するデータの入力はおしまい

NPFN = 0: TCHのpseudo-Voigt関数
 NASYM = 0: Finger非対称化

ここからラベル、回折強度を計算するためのパラメーター、精密化の指標IDの入力がスタート {

パラメータの数だけ指標IDを各行の最後に指定する。
 # ID(I) = 0: パラメータ-A(I)を固定する.
 # ID(I) = 1: パラメータ-A(I)を精密化する.
 # ピーク位置シフト・パラメーター.
 SHIFT 5.39237 -5.28367 0.934976 0.0 1110
 # Surface-roughnessパラメーター.
 ROUGH 0.0 0.0 0.0 0.0 0000
 # ハックルラウンド・パラメーター、bj (j = 0~11).
 BKGD 232.57 26.7478 -8.45127E1 7.17537 54.3064 -7.16036E1
 -3.5868E1 27.1112 33.8851 26.7399 0.0 0.0 111111111100

```

# M3-Alite
# 尺度因子, s.
SCALE0 3.67952E-7 1
# ガウス関数の半値幅パラメータ, U, V, W, P.
GAUSS0 7.28818E-2 -3.13076E-2 9.16132E-3 0.0 0000
# ローレンツ関数の半値幅パラメータ, X, Xe, Y, Ye.
LORENTZ0 -8.01559E-4 0.0 1.55982E-2 0.0 0000
# 非対称パラメータ rs, rd, four dummies.
ASYMO 3.41209E-7 1.00097E-3 0.0 0.0 0.0 0.0 000000
# 選択配向パラメータ, r, dummy9 (March-Dollase関数); p1, p2 (Sasa-Uda関数).
PREF0 0.91115 0.0 00
# 格子定数 a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 共通の等方性原子変位パラメータ Q.
CELLQ0 33.3594 7.08 18.6823 90.0 94.231 90.0 0.0 1110100
# ラベル/化学種名, 占有率, 分率座標, 等方性原子変位パラメータ, ID: g, x, y, z, B.
Ca1/Ca2+ 1.000 0.0050 0.0000 0.0073 1.80 00000
Ca2/Ca2+ 1.000 0.6673 0.0000 0.1746 1.80 00000
Ca3/Ca2+ 1.000 0.3216 0.0000 0.3318 1.80 00000
Ca4/Ca2+ 1.000 -0.0056 0.0000 0.5008 1.80 00000
Ca5/Ca2+ 1.000 0.6636 0.0000 0.6705 1.80 00000
Ca6/Ca2+ 1.000 0.3365 0.0000 0.8283 1.80 00000
Ca7/Ca2+ 1.000 0.5942 0.0000 -0.0651 1.80 00000
Ca8/Ca2+ 1.000 0.2590 0.0000 0.0908 1.80 00000
Ca9/Ca2+ 1.000 -0.0805 0.0000 0.2656 1.80 00000
Ca10/Ca2+ 1.000 0.5865 0.0000 0.4380 1.80 00000
Ca11/Ca2+ 1.000 0.2568 0.0000 0.5982 1.80 00000
Ca12/Ca2+ 1.000 -0.0742 0.0000 0.7693 1.80 00000
Ca13/Ca2+ 1.000 0.7385 0.0000 -0.0997 1.80 00000
Ca14/Ca2+ 1.000 0.3991 0.0000 0.0749 1.80 00000
Ca15/Ca2+ 1.000 0.0640 0.0000 0.2465 1.80 00000
Ca16/Ca2+ 1.000 0.7279 0.0000 0.4026 1.80 00000
Ca17/Ca2+ 1.000 0.3994 0.0000 0.5693 1.80 00000
Ca18/Ca2+ 1.000 0.0670 0.0000 0.7420 1.80 00000
Ca19/Ca2+ 1.000 -0.0819 0.2833 -0.0858 1.80 00000
Ca20/Ca2+ 1.000 0.5825 0.2538 0.0949 1.80 00000
Ca21/Ca2+ 1.000 0.2435 0.2503 0.2485 1.80 00000
Ca22/Ca2+ 1.000 -0.0913 0.2558 0.4202 1.80 00000
Ca23/Ca2+ 1.000 0.5764 0.2562 0.5897 1.80 00000
Ca24/Ca2+ 1.000 0.2452 0.2419 0.7499 1.80 00000
Ca25/Ca2+ 1.000 0.0052 0.2341 -0.1545 1.80 00000

```

Ca26/Ca2+	1.000	0.6737	0.2312	0.0109	1.80	00000
Ca27/Ca2+	1.000	0.3360	0.2321	0.1792	1.80	00000
Ca28/Ca2+	1.000	-0.0014	0.2410	0.3453	1.80	00000
Ca29/Ca2+	1.000	0.6659	0.2290	0.5122	1.80	00000
Ca30/Ca2+	1.000	0.3355	0.2379	0.6788	1.80	00000
Ca31/Ca2+	1.000	0.8300	0.2735	-0.0109	1.80	00000
Ca32/Ca2+	1.000	0.4873	0.2512	0.1583	1.80	00000
Ca33/Ca2+	1.000	0.1515	0.2702	0.3312	1.80	00000
Ca34/Ca2+	1.000	0.8196	0.2641	0.4896	1.80	00000
Ca35/Ca2+	1.000	0.4917	0.2808	0.6577	1.80	00000
Ca36/Ca2+	1.000	0.1676	0.2712	0.8240	1.80	00000
Si1/Si4+	1.000	0.0833	0.0000	0.4288	0.55	00000
Si2/Si4+	1.000	0.2384	0.0000	-0.0838	0.55	00000
Si3/Si4+	1.000	0.4292	0.0000	0.7460	0.55	00000
Si4/Si4+	1.000	0.5699	0.0000	0.7506	0.55	00000
Si5/Si4+	1.000	-0.0943	0.0000	0.0741	0.55	00000
Si6/Si4+	1.000	-0.1015	0.0000	0.5918	0.55	00000
Si7/Si4+	1.000	0.0966	0.0000	-0.0851	0.55	00000
Si8/Si4+	1.000	0.1637	0.0000	0.1591	0.55	00000
Si9/Si4+	1.000	0.1628	0.0000	0.6629	0.55	00000
Si10/Si4+	1.000	0.2340	0.0000	0.4118	0.55	00000
Si11/Si4+	1.000	0.4214	0.0000	0.2509	0.55	00000
Si12/Si4+	1.000	0.5008	0.0000	0.0039	0.55	00000
Si13/Si4+	1.000	0.4975	0.0000	0.5004	0.55	00000
Si14/Si4+	1.000	0.5682	0.0000	0.2442	0.55	00000
Si15/Si4+	1.000	0.7600	0.0000	0.0882	0.55	00000
Si16/Si4+	1.000	0.7563	0.0000	0.5803	0.55	00000
Si17/Si4+	1.000	-0.1748	0.0000	0.3338	0.55	00000
Si18/Si4+	1.000	-0.1693	0.0000	-0.1575	0.55	00000
01/0-	0.500	0.9900	0.0000	0.2450	1.74	00000
02/0-	0.500	0.9880	0.0000	0.2450	1.74	00000
03/0-	0.500	0.0380	0.0000	0.1190	1.74	00000
04/0-	0.500	0.0520	0.0000	0.1240	1.74	00000
05/0-	0.500	0.0300	0.0000	0.5990	1.74	00000
06/0-	0.500	0.0380	0.0000	0.6100	1.74	00000
07/0-	0.500	-0.0040	0.0000	0.7530	1.74	00000
08/0-	0.500	-0.0050	0.0000	0.7540	1.74	00000
09/0-	0.500	0.3720	0.0000	-0.0770	1.74	00000
010/0-	0.500	0.3730	0.0000	-0.0470	1.74	00000
011/0-	0.500	0.3290	0.0000	0.0750	1.74	00000

012/0-	0.500	0.3310	0.0000	0.0770	1.74	00000
013/0-	0.500	0.2890	0.0000	0.2110	1.74	00000
014/0-	0.500	0.2890	0.0000	0.2230	1.74	00000
015/0-	0.500	0.3620	0.0000	0.4410	1.74	00000
016/0-	0.500	0.3620	0.0000	0.4420	1.74	00000
017/0-	0.500	0.3250	0.0000	0.5830	1.74	00000
018/0-	0.500	0.3340	0.0000	0.5950	1.74	00000
019/0-	0.500	0.2820	0.0000	0.7240	1.74	00000
020/0-	0.500	0.2930	0.0000	0.7320	1.74	00000
021/0-	0.500	0.6660	0.0000	-0.0930	1.74	00000
022/0-	0.500	0.6750	0.0000	-0.0810	1.74	00000
023/0-	0.500	0.6270	0.0000	0.0490	1.74	00000
024/0-	0.500	0.6340	0.0000	0.0670	1.74	00000
025/0-	0.500	0.7060	0.0000	0.2850	1.74	00000
026/0-	0.500	0.7040	0.0000	0.2900	1.74	00000
027/0-	0.500	0.6480	0.0000	0.4210	1.74	00000
028/0-	0.500	0.6550	0.0000	0.4140	1.74	00000
029/0-	0.500	0.6080	0.0000	0.5640	1.74	00000
030/0-	0.500	0.6220	0.0000	0.5670	1.74	00000
031/0-	0.500	0.7050	0.0000	0.7630	1.74	00000
032/0-	0.500	0.7090	0.0000	0.7710	1.74	00000
033/0-	0.500	0.9490	0.0000	0.3760	1.74	00000
034/0-	0.500	0.9570	0.0000	0.4010	1.74	00000
035/0-	0.500	0.9600	0.0000	0.8970	1.74	00000
036/0-	0.500	0.9650	0.0000	0.9070	1.74	00000
037/0-	1.000	0.1110	0.0000	0.3570	1.42	00000
038/0-	1.000	0.0350	0.0000	0.4080	1.42	00000
039/0-	1.000	0.0960	0.1870	0.4740	1.42	00000
040/0-	1.000	0.2150	0.0000	-0.0110	1.42	00000
041/0-	1.000	0.2860	0.0000	-0.0630	1.42	00000
042/0-	1.000	0.2260	0.1840	-0.1330	1.42	00000
043/0-	1.000	0.4500	0.0000	0.6680	1.42	00000
044/0-	1.000	0.3790	0.0000	0.7300	1.42	00000
045/0-	1.000	0.4430	0.1830	0.7910	1.42	00000
046/0-	1.000	0.5490	0.0000	0.8300	1.42	00000
047/0-	1.000	0.6160	0.0000	0.7670	1.42	00000
048/0-	1.000	0.5550	0.1880	0.7040	1.42	00000
049/0-	1.000	-0.1180	0.0000	0.1490	1.42	00000
050/0-	1.000	-0.0440	0.0000	0.0930	1.42	00000
051/0-	1.000	-0.1070	0.1870	0.0270	1.42	00000

052/0-	1.000	-0.1230	0.0000	0.6690	1.42	00000
053/0-	1.000	-0.0540	0.0000	0.6080	1.42	00000
054/0-	1.000	-0.1170	0.1860	0.5420	1.42	00000
055/0-	0.680	0.1190	0.0000	-0.1610	1.42	00000
056/0-	0.680	0.0480	0.0000	-0.1030	1.42	00000
057/0-	0.680	0.1100	0.1890	-0.0380	1.42	00000
058/0-	0.320	0.0740	0.0000	-0.0090	1.42	00000
059/0-	0.320	0.0550	0.0000	-0.1380	1.42	00000
060/0-	0.320	0.1250	0.1890	-0.0730	1.42	00000
061/0-	0.500	0.1410	0.0500	0.0800	1.42	00000
062/0-	0.500	0.1340	-0.1230	0.2080	1.42	00000
063/0-	0.500	0.2050	-0.1230	0.1510	1.42	00000
064/0-	0.500	0.1760	0.1970	0.2020	1.42	00000
065/0-	0.590	0.1850	0.0000	0.5870	1.42	00000
066/0-	0.590	0.1140	0.0000	0.6450	1.42	00000
067/0-	0.590	0.1760	0.1890	0.7100	1.42	00000
068/0-	0.320	0.1400	0.0000	0.7390	1.42	00000
069/0-	0.320	0.2120	0.0000	0.6810	1.42	00000
070/0-	0.320	0.1410	0.1890	0.6270	1.42	00000
071/0-	0.045	0.1400	0.0500	0.5840	1.42	00000
072/0-	0.045	0.1330	-0.1230	0.7120	1.42	00000
073/0-	0.045	0.2040	-0.1230	0.6550	1.42	00000
074/0-	0.045	0.1750	0.1970	0.7060	1.42	00000
075/0-	0.590	0.2550	0.0000	0.3350	1.42	00000
076/0-	0.590	0.2680	0.0000	0.4800	1.42	00000
077/0-	0.590	0.2060	0.1890	0.4150	1.42	00000
078/0-	0.410	0.2120	0.0000	0.4870	1.42	00000
079/0-	0.410	0.2830	0.0000	0.4300	1.42	00000
080/0-	0.410	0.2210	0.1890	0.3650	1.42	00000
081/0-	0.570	0.4440	0.0000	0.1750	1.42	00000
082/0-	0.570	0.3720	0.0000	0.2330	1.42	00000
083/0-	0.570	0.4350	0.1891	0.2980	1.42	00000
084/0-	0.430	0.3990	0.0000	0.3270	1.42	00000
085/0-	0.430	0.3820	0.0000	0.1930	1.42	00000
086/0-	0.430	0.4500	0.1890	0.2570	1.42	00000
087/0-	0.430	0.4780	0.0000	0.0080	1.42	00000
088/0-	0.430	0.5500	0.0000	0.2200	1.42	00000
089/0-	0.430	0.4870	0.1890	-0.0430	1.42	00000
090/0-	0.285	0.4780	0.0500	-0.0750	1.42	00000
091/0-	0.285	0.4660	-0.1230	0.0400	1.42	00000

092/0-	0.285	0.5420	-0.1230	-0.0040	1.42	00000
093/0-	0.285	0.5130	0.1970	0.0470	1.42	00000
094/0-	0.370	0.5200	0.0000	0.4250	1.42	00000
095/0-	0.370	0.4480	0.0000	0.4830	1.42	00000
096/0-	0.370	0.5110	0.1890	0.5470	1.42	00000
097/0-	0.315	0.5200	0.0500	0.5800	1.42	00000
098/0-	0.315	0.5260	-0.1280	0.4510	1.42	00000
099/0-	0.315	0.4560	0.1230	0.5080	1.42	00000
0100/0-	0.315	0.4810	0.1970	0.4630	1.42	00000
0101/0-	0.370	0.5910	0.0000	0.1690	1.42	00000
0102/0-	0.370	0.6020	0.0000	0.3120	1.42	00000
0103/0-	0.370	0.5400	0.1890	0.2480	1.42	00000
0104/0-	0.630	0.5460	0.0000	0.3200	1.42	00000
0105/0-	0.630	0.6170	0.0000	0.2620	1.42	00000
0106/0-	0.630	0.5550	0.1890	0.1970	1.42	00000
0107/0-	0.220	0.7820	0.0000	0.0130	1.42	00000
0108/0-	0.220	0.7110	0.0000	0.0700	1.42	00000
0109/0-	0.220	0.7730	0.1890	0.1350	1.42	00000
0110/0-	0.780	0.7380	0.0000	0.1640	1.42	00000
0111/0-	0.780	0.7260	0.0000	0.0200	1.42	00000
0112/0-	0.780	0.7880	0.1890	0.0850	1.42	00000
0113/0-	0.930	0.7880	0.0000	0.5050	1.42	00000
0114/0-	0.930	0.7070	0.0000	0.5650	1.42	00000
0115/0-	0.930	0.7690	0.1910	0.6260	1.42	00000
0116/0-	0.070	0.7340	0.0000	0.6560	1.42	00000
0117/0-	0.070	0.7170	0.0000	0.5220	1.42	00000
0118/0-	0.070	0.7870	0.1800	0.5940	1.42	00000
0119/0-	0.070	-0.1970	0.0000	0.4090	1.42	00000
0120/0-	0.070	-0.1260	0.0000	0.3520	1.42	00000
0121/0-	0.070	-0.1880	0.1890	0.2870	1.42	00000
0122/0-	0.232	-0.1970	0.0500	0.2550	1.42	00000
0123/0-	0.232	-0.2040	-0.1230	0.3830	1.42	00000
0124/0-	0.232	-0.1340	-0.1230	0.3260	1.42	00000
0125/0-	0.232	-0.1630	0.1970	0.3770	1.42	00000
0126/0-	0.232	-0.1520	0.0500	0.4130	1.42	00000
0127/0-	0.232	-0.1450	-0.1230	0.2850	1.42	00000
0128/0-	0.232	-0.2160	-0.1230	0.3420	1.42	00000
0129/0-	0.232	-0.1870	0.1970	0.2910	1.42	00000
0130/0-	0.780	-0.1920	0.0000	-0.0820	1.42	00000
0131/0-	0.780	-0.1200	0.0000	-0.1400	1.42	00000

0132/0-	0.780	-0.1830	0.1890	-0.2040	1.42	00000	
0133/0-	0.110	-0.1920	0.0500	-0.2370	1.42	00000	
0134/0-	0.110	-0.1990	-0.1230	-0.1080	1.42	00000	
0135/0-	0.110	-0.1280	-0.1230	-0.1650	1.42	00000	
0136/0-	0.110	-0.1580	0.2100	-0.1250	1.42	00000	
 # β -Belite							
SCALE1	1.42091E-5	1					
GAUSS1	0.24893	-8.88319E-2	2.59991E-2	0.0	0000		
LORENTZ1	-3.22242E-2	0.0	0.287499	0.0	0000		
ASYM1	1.99667E-6	1.00919E-3	0.0	0.0	0.0	0.0 000000	
PREF1	0.962101	0.0	00				
CELLQ1	5.502	6.745	9.297	90.0	94.59	90.0	0.0 1110100
Ca37/Ca2+	1.000	0.2738	0.3428		0.5694	0.38	00000
Ca38/Ca2+	1.000	0.2798	0.9976		0.2981	0.30	00000
Si19/Si4+	1.000	0.2324	0.7841		0.5817	0.19	00000
0137/0-	1.000	0.2864	0.0135		0.5599	0.91	00000
0138/0-	1.000	0.0202	0.7492		0.6919	0.67	00000
0139/0-	1.000	0.4859	0.6682		0.6381	0.63	00000
0140/0-	1.000	0.1558	0.6710		0.4264	0.62	00000
 # c-Aluminate							
SCALE2	1.27988E-7	1					
GAUSS2	7.36603E-2	-9.19728E-3	1.82779E-2	0.0	0000		
LORENTZ2	8.50321E-2	0.0	2.44194E-2	0.0	0000		
ASYM2	1.7548E-5	1.01348E-3	0.0	0.0	0.0	0.0 000000	
PREF2	1.2894	0.0	00				
CELLQ2	15.263	15.263	15.263	90.0	90.0	90.0	0.0 1000000
Ca39/Ca2+	1.000	0.5000	0.0000		0.0000	0.663	00000
Ca40/Ca2+	1.000	0.0000	0.0000		0.0000	0.474	00000
Ca41/Ca2+	1.000	0.2561	0.2561		0.2561	0.624	00000
Ca42/Ca2+	1.000	0.3750	0.3750		0.3750	0.924	00000
Ca43/Ca2+	1.000	0.1386	0.3763		0.1272	1.032	00000
Ca44/Ca2+	1.000	0.3800	0.3838		0.1209	0.653	00000
Al1/Al3+	1.000	0.2526	0.0133		0.0197	0.511	00000
Al2/Al3+	1.000	0.2444	0.2335		0.0046	0.532	00000
0141/0-	1.000	0.2777	0.1241		0.0103	1.166	00000
0142/0-	1.000	0.4835	0.1315		0.2536	4.353	00000
0143/0-	1.000	0.2664	0.2841		0.1049	1.024	00000
0144/0-	1.000	0.2350	0.4047		0.2921	1.124	00000

0145/0-	1.000	0.3491	-0.0385	-0.0174	1.042	00000
0146/0-	1.000	0.1500	-0.0104	-0.0242	0.953	00000

#o-Aluminate

SCALE3	3.66976E-8	1						
GAUSS3	2.18937E-6	2.9247E-7	3.71978E-3	0.0	0000			
LORENTZ3	2.9436E-6	0.0	1.04843E-5	0.0	0000			
ASYM3	-3.67439E-5	1.01522E-3	0.0	0.0	0.0	0.0	000000	
PREF3	0.788634	0.0	00					
CELLQ3	10.879	10.845	15.106	90.0	90.0	90.0	0.0	1110000
Ca45/Ca2+	1.000	0.0026	0.0023	0.5186	1.06	00000		
Ca46/Ca2+	1.000	-0.0030	0.0168	0.2402	0.84	00000		
Ca47/Ca2+	1.000	0.0087	0.2647	0.1321	0.84	00000		
Ca48/Ca2+	1.000	0.2552	0.2709	0.2525	1.12	00000		
Ca49/Ca2+	0.696	0.2631	0.2468	0.4982	1.03	00000		
Na1/Na+	0.304	0.2631	0.2468	0.4982	1.03	00000		
Na2/Na+	1.000	0.0026	-0.0156	-0.0073	2.82	00000		
Al3/Al3+	0.888	-0.0043	-0.21416	0.11621	0.55	00000		
Fe3/Fe3+	0.061	-0.0043	-0.21416	0.1162	0.55	00000		
Si20/Si4+	0.051	-0.0043	-0.21416	0.1162	0.55	00000		
Al4/Al3+	0.868	0.2374	-0.0042	0.1125	0.57	00000		
Fe4/Fe3+	0.072	0.2374	-0.0042	0.1125	0.57	00000		
Si21/Si4+	0.060	0.2374	-0.0042	0.1125	0.57	00000		
Al5/Al3+	0.831	0.2405	0.0042	-0.10879	0.63	00000		
Fe5/Fe3+	0.092	0.2405	0.0042	-0.10879	0.63	00000		
Si22/Si4+	0.077	0.2405	0.0042	-0.10879	0.63	00000		
0147/0-	1.000	-0.1447	-0.1352	0.1101	1.61	00000		
0148/0-	1.000	0.1142	-0.1052	0.1313	1.81	00000		
0149/0-	1.000	0.2857	-0.0258	0.0017	1.23	00000		
0150/0-	1.000	-0.0125	-0.2866	0.2178	1.83	00000		
0151/0-	1.000	0.0215	-0.2942	0.0180	1.42	00000		
0152/0-	1.000	0.3571	-0.0715	0.1716	1.33	00000		
0153/0-	1.000	0.1904	0.1477	0.1314	1.39	00000		
0154/0-	1.000	0.1638	-0.1281	-0.1444	1.20	00000		
0155/0-	1.000	0.3722	0.0672	-0.1580	1.27	00000		

Ferrite

SCALE4	2.04787E-6	1				
GAUSS4	5.88582E-3	-1.30386E-2	2.57729E-2	0.0	0000	
LORENTZ4	5.22177E-4	0.0	2.28393E-2	0.0	0000	

ASYM4	3.69117E-6	1.00647E-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	000000
PREF4	1.00526	0.0	00					
CELLQ4	14.600	5.584	5.374	90.0	90.0	90.0	0.0	1110000
Ca50/Ca2+	1.000	0.1087	0.0273	-0.4920	0.347	00000		
Al11/Al3+	0.240	0.0000	0.0000	0.0000	0.405	00000		
Al12/Al3+	0.760	0.2500	0.9283	-0.9533	0.108	00000		
Fe11/Fe3+	0.760	0.0000	0.0000	0.0000	0.405	00000		
Fe12/Fe3+	0.240	0.2500	0.9283	-0.9533	0.108	00000		
O156/O-	1.000	0.9861	0.2523	-0.2491	0.282	00000		
O157/O-	1.000	0.1439	0.0680	-0.0246	0.234	00000		
O158/O-	1.000	0.2500	0.8607	-0.6193	0.295	00000		

} ラベル、回折強度を計算するためのパラメータ、IDの入力はこれでおしまい。

NCUT = 0: 部分プロファイル緩和を適用する反射のプロファイル計算範囲はRIETANが決める。
 NEXC = 1: 一部の測定点を除いてパラメータを精密化する。

If NMODE <> 1 and NEXC = 1 then

除外する測定範囲 {

5.02 9.98

70.02 80.00

}

end if

If NMODE <> 1 then

NRANGE = 0: パッケージラウンド・パラメータを精密化する。

end if

If NMODE <> 1 then

NPAT = 5: リートペルト解析パターンをプロットするためのIgorテキスト・ファイルを作成。

end if

If NMODE <> 1 and NPAT = 5 then

IWIDTH = 650 : グラフの横幅。

IHEIGHT = 350 : グラフの高さ。

IYMIN = 0 : y軸の最小値 (ゼロだと省略値)。

IYMAX = 0 : y軸の最大値 (ゼロだと省略値)。

LBG = 0: パッケージラウンドをプロットしない。

残差曲線の種類

LDEL = 0: 実測強度-計算強度をプロット。

IOFFSETD = -300 : 残差曲線のオフセット。

```

IPSIZE = 3 : 縦棒(ピーグ位置)の長さ.
IFSIZE = 16 : 軸に付く数値のサイズ.
ILSIZE = 18 : 軸に対するラベルのサイズ.
INDREF = 0: XREF, YREFは書き出さない.
IOFFSET1 = -50
IOFFSET2 = -100
IOFFSET3 = -150
IOFFSET4 = -200
IOFFSET5 = -250
IOFFSET6 = -300
IOFFSET7 = -350
/
end if

# PC : プロファイルを計算する2θ領域を決定するための定数.
if NPRFN = 0 then
  PC1 = 0.0010000 : ピーグ強度*PCの強度になるまでの回折点を計算領域とする.
end if
if NMODE <> 1 then
  NLESQ = 0: 最小二乗法として修正Marquardt法を使用する.
  NESD = 0: 精密化したパラメータの標準偏差を通常の方法で計算する.
end if
if NLESQ <= 1 then
  NAUTO = 0: すべての可変パラメーターを一挙に精密化する.
  # ふつうはNAUTO = 2とし、収束に近づいたらNAUTO = 0にする.

  NCYCL = 20: 精密化の反復回数の最大値.
  CONV = 0.001: 収束判定のために使う小さい正の数.
  NCONV = 6: 収束判定のために使うサイクル数.

  NC = 0: 幾何学的構造パラメーターに非線形のrestraintを付加せずに精密化する.
  TK = 650.0: ハーナンディー・パラメーター.
  FINC = 2.0: TKを増やす際、現在のTKにかける因子.
end if
NUPDT = 0: このファイル中の可変パラメーター (ID = 1, 2)は更新しない.
NFR = 0: Fourier-D合成用のファイルfilename.hklは作成しない.
NMEM = 0: MEM解析用のファイルfilename.memは作成しない.
NDA = 0: ORFEE用のファイルfilename.xyzは作成しない.

```

RIETAN-2000を使用して得た解析結果を発表する際には、つぎの文献を必ず引用する
F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.

泉 富士夫
物質・材料研究機構 物質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1
電話: 0298-51-3354 (内線511)
FAX: 0298-52-7449
E-mail: IZUMI.Fujio@nims.go.jp

*Quit

第5章 化学的・物理的処理による方法

5.1 はじめに

本章では化学的・物理的処理によるクリンカーおよびセメントの構成相の定量方法を紹介する。既往の文献をもとに、これまでに検討されてきた手法をクリンカーおよびセメントの構成相毎に紹介する。そのうち特に定量性の高いとされるもの、もしくは手順が確立されるなどにより実績の高いものに関しては、その具体的な手順及び精確さに関する情報も記載する。

クリンカー鉱物等を抽出する化学的処理に関しては、様々な方法が提案および検討されている。これらのうち大部分は、特定の構成相に着目し、然るべき溶媒・溶解条件等を用いて選択的に溶解させることによって、目的となる物質を抽出する。ゆえに、これらは選択溶解法とも呼ばれている。対象物質毎に複数の方法が提案されており、定量性および操作の簡易性等がそれぞれ検討されている。定量性の高い方法に関しては、直接、鉱物量の定量方法として用いられるが、定量性の低いものに関しては、粉末X線回折用の標準試料作製のための濃縮方法などとして用いられている。第5.2節および第5.3節では、シリケート相および間隙相を抽出する選択溶解法についてそれぞれ記述する。

選択溶解法が化学的処理であるのに対し、クリンカー鉱物間の密度や粒子径といった物理的な差異に着目してクリンカー鉱物を抽出する方法も検討されている。これらは、クリンカー鉱物を抽出する物理的方法として第5.4節で紹介する。

クリンカー中にはクリンカー鉱物以外にフリーライム、ペリクレース、アルカリ硫酸塩などが存在する。これらを定量する方法も化学的処理による方法として本章で取り扱う。フリーライム、ペリクレースおよびアルカリ硫酸塩を定量する方法を、それぞれ第5.5節、第5.6節および第5.7節で紹介する。

さらに、セメントを構成する重要な材料としてセッコウ、高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ、石灰石及びジェチレングリコール等の粉碎助剤がある。これらについては第5.8節から第5.11節で説明する。

5.2 シリケート相を抽出するための選択溶解法

5.2.1 概要

クリンカー鉱物は鉱物毎に「塩基度」に違いがある。そのため、有機酸やアルカリ性無機塩などの酸またはアルカリの濃度を調整した溶液はクリンカー鉱物を選択的に溶解することができる。

具体的には、アルカリ性の溶液を用いた場合、クリンカー鉱物は

フェライト → アルミニネート → ビーライト → エーライト

の順番に溶解する。そこで、一般的にはシリケート相を抽出するために間隙相をアルカリ性の溶液により溶解する。これがシリケート相を抽出する選択溶解法の原理である。

表-5.1に、既往の文献に記載されているシリケート相を抽出するための選択溶解法を示す。なお、各種選択溶解法には決まった名称が定められていないため、この報告書では試薬と溶媒をハイフンで結び、方法名として記載した。

表-5.1 シリケート相を抽出する選択溶解法

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f. CaO	f. MgO	その他
KOH-サッカロース処理	●	●	○	○	—	—	○セッコウ
サリチル酸-メチルエチルケトン処理	○	●	●	●	—	—	—
トリメチル酢酸-メタノール処理	○	●	●	●	—	—	—

○：溶解する、●：溶解しない、—：記載なし

間隙相を選択的に溶解してシリケート相を抽出する方法としては、水酸化カリウム-サッカロース処理が一般的に行われている。その他には、サリチル酸-メチルエチルケトン処理やトリメチル酢酸-メタノール処理によりエーライトを溶解した後に、水酸化カリウム-サッカロース処理により間隙相を溶解し、ビーライトを抽出する方法がある。また、エーライトを溶解した後にサリチル酸-メタノール処理(第5.3.2項参照)によりビーライトを溶解し、その溶解量をビーライト量として定量する方法もある。

なお、選択溶解における溶解の程度の判断として粉末X線回折がしばしば用いられている。しかし、粉末X線回折においてピークが認められない場合でも判断を必要とする鉱物が残存している場合があるため、定量値にはその分の誤差が内在することを認識しておく必要がある。

5.2.2 水酸化カリウム-サッカロース処理

(1) 概要

水酸化カリウム(KOH)-サッカロース処理は、KOH-サッカロース溶液に間隙相が溶解することを利用してシリケート相を選択的に抽出できる方法として、W.A.Gutteridge¹⁾により1979年に報告された。しかし、試料により間隙相の溶解条件が違うため、定量性を求める場合には試料ごとに最適条件を決める必要がある。また、セメントを溶解する場合には間隙相とともにセッコウも溶解する。サッカロースはスクロース、ショ糖とも呼ばれ、グルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)から構成された二糖類(組成式: C₁₂H₂₂O₁₁)である。KOH-サッカロース処理は水酸化カリウムの水溶液を用いて選択溶解を行うため、サッカロースは選択溶解処理によりシリケート相の水和を抑制することを目的に遮延剤として用いられている。水酸化カリウムは強アルカリであり、さらにこの方法では一般に85~95°C程度に加熱を行うため、実験に際しては安全に十分注意する必要がある。

(2) 実施例(Gutteridge¹⁾)

水酸化カリウム30gとサッカロース30gを100mLの水に溶かす。その溶液を95°Cに加熱して選択溶解溶液とし、そこにセメント9gを加え、1分間スターラーで攪拌した後にろ過を行う。さらに選択溶解の残分を水50mLで、続いてメタノール100mLで洗浄し、60°Cで乾燥して間隙相を除去することによりシリケート相を抽出する。選択溶解前後の粉末X線回折図を図-5.1に示す。

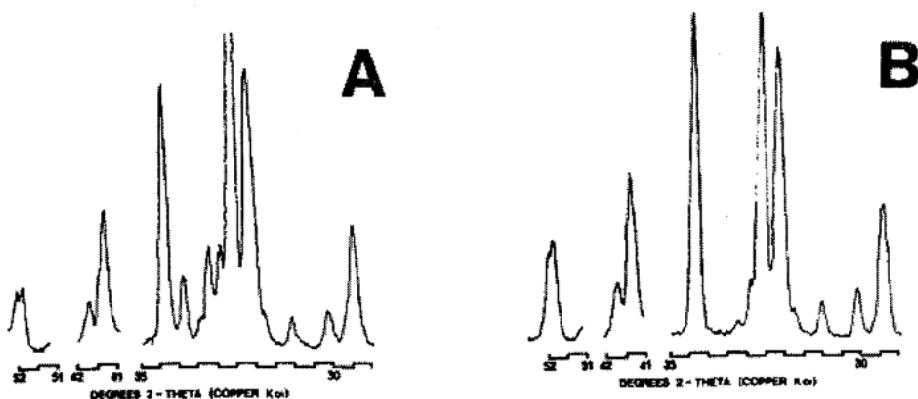


図-5.1 選択溶解前後の粉末X線回折図(A:溶解前、B:溶解後)¹⁾

(3) 実施例(Sainiら²⁾)

水酸化カリウムとサッカロースの8%温水溶液30mLを85°Cに加熱し、0.9gのクリンカー試料を加え、スターラーで5分間攪拌する。なお、温水溶液は水酸化カリウムとサッカロースを各々2.4g量り取り、30mLの水に溶解して調製したと考えられる。さらに遠心分離機を用いて溶液部分を取り除いた後、10mLの無水アルコールを用いて約20秒で溶解残分の水和を停止し、吸引ろ過(Whatmann#50、JIS規格定量ろ紙硬質4種相当)を行う。水50mLとメタノール100mLで洗浄し、60°Cで2時間乾燥して、シリケート相を抽出する。なお、遠心分離を行う理由は、粘性の高い溶液のろ過に要する時間を短縮するためと考えられる。

(4) 実施例(平野ら³⁾)

普通ポルトランドセメントを試料(試料量は未記載)とし、水酸化カリウム30gにサッカロース30gを加えた溶液(溶媒量は未記載)によりセメントから間隙相およびセッコウを溶解してシリケート相を分離する。その際に、間隙相およびセッコウが除去される最適な処理条件を未溶解物の粉末X線回折および顕微鏡観察により決定している。

(5) 実施例(NIST Technical Note1441⁴⁾)

水酸化カリウム7.5gとサッカロース7.5gを75mLの蒸留水に溶かし、選択溶解溶液を調製する。クリンカー粉末またはセメント2.25gを95°Cの選択溶解溶液に入れ、1分間スターラーで攪拌する。0.45 μmのフィルターとブフナー漏斗を用いて溶液をろ過し、水12mL、続けてメタノール25mLを用いて残分を洗浄し、100°Cで乾燥した後、真空デシケーター中で保存する。

(6) 一般的手順

以上の実施例を比較すると(表-5.2参照)、選択溶解条件が最も緩いのはSainiらの方法と考えられる。そこで、この方法を基本として執筆者が考案した手順フロー図を図-5.2に示す。この手順フロー図では安定した実験操作になるように、実用上考慮すべき点を付け加えた。試料中にシリケート相が80%程度含まれるとするとシリケート相が2.4g程度の残分として残ることとなり、粉末X線回折の実施が十分可能である。ただし、この方法はシリケート相の濃縮を目的としているため、定量の目的では使用できない。

表-5.2 KOH-サッカロース処理における選択溶解条件の比較(試料量を9gに統一);()内は原典における記載値

	試料量	KOH量	サッカロース量	水量
Gutteridge	9g	30g	30g	100mL
Saini	9g (0.9g)	24g (2.4g)	24g (2.4g)	300mL (30mL)
NIST	9g (2.25g)	30g (7.5g)	30g (7.5g)	300mL (75mL)

	溶液温度	溶解時間	水和停止処理	洗浄用の水量	洗浄用のメタノール量	乾燥温度
Gutteridge	95°C	1分間	無	50mL	100mL	60°C
Saini	85°C	5分間	有	500mL (50mL)	1000mL (100mL)	60°C
NIST	95°C	1分間	無	48mL (12mL)	100mL (25mL)	100°C

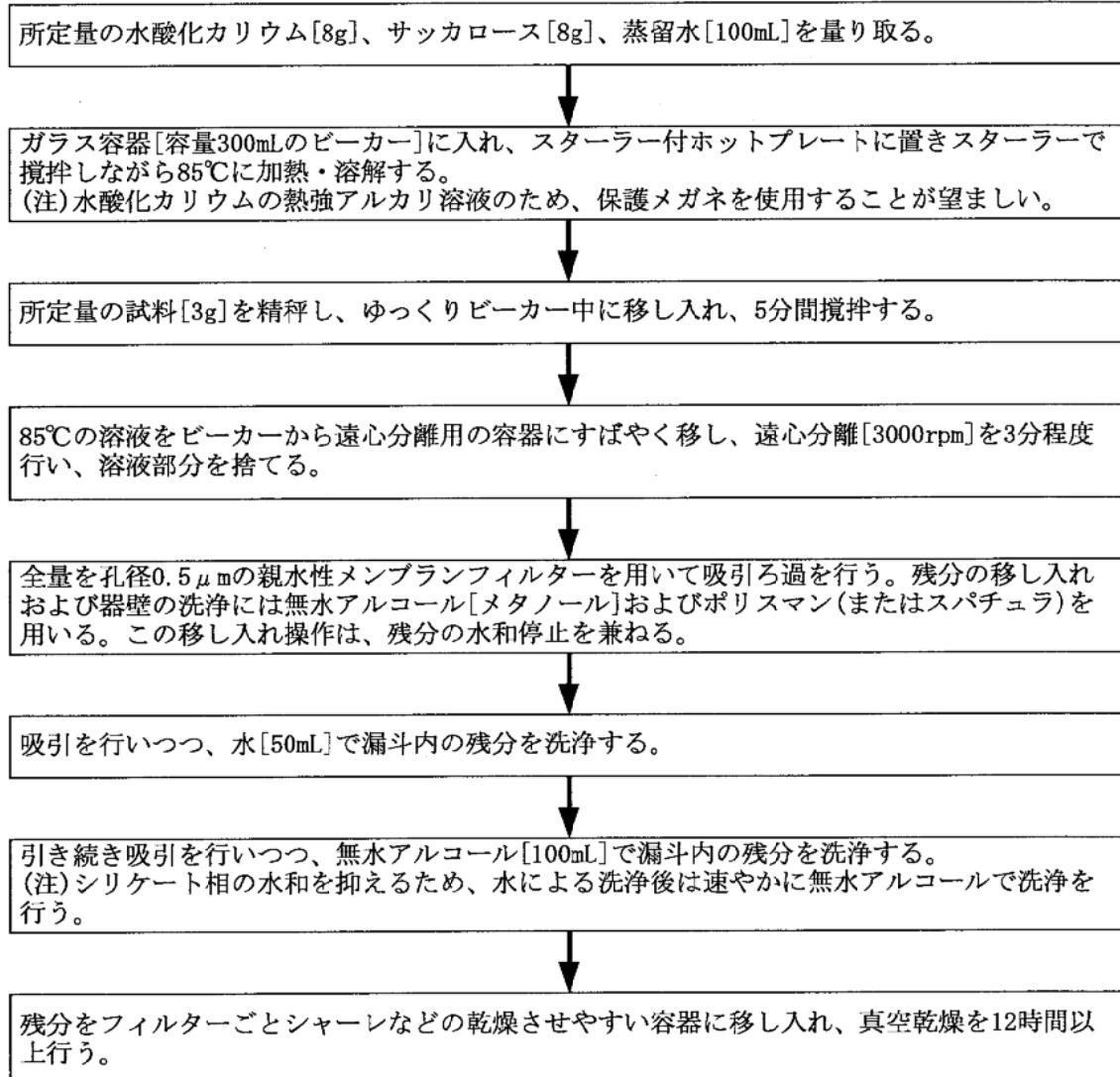


図-5.2 KOH-サッカロース処理のフロー；[]内の仕様は一例

5.2.3 サリチル酸-メチルエチルケトン処理

(1) 概要

サリチル酸-メチルエチルケトン処理は、サリチル酸-メチルエチルケトン溶液によりエーライトを選択的に溶解できる方法として、高島⁵⁾により1972年に報告された。また、この方法とサリチル酸-メタノール処理を併用し、溶解したビーライト量を測定することにより、エーライトとビーライトを定量することが可能であると報告している。しかし、厳密な定量方法として用いるためには更なる検討が必要であると考えられる。なお、これらの方法は粉末X線回折によりエーライトが除去される最適な条件を試料ごとに見つける必要がある。高島は選択溶解した残分の化学分析値でシリカ分が多いことを指摘し、その原因是シリカの一部が不溶性のサリチル酸塩になるか、不定形シリカになるためと推定している。メチルエチルケトンはケトン類に分類される有機溶媒で、示性式は $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ で、特徴的な臭気がある。引火性が高いため使用に際しては、安全に十分注意する必要がある。

(2) 実施例(高島⁵⁾)

市販セメントを試料とし、試料1gとメチルエチルケトン100mLと一定量のサリチル酸を量り取り、20°Cの恒温室で20時間攪拌し、選択溶解を行った残分をろ過し、メチルエチルケトンで洗浄後、乾燥を行う。その後にサリチル酸法を併用すると、ビーライト量を定量することが可能である。サリチル酸の添加量と選択溶解残分量との関係を図-5.3に、その溶解過程の粉末X線回折図を図-5.4に示す。

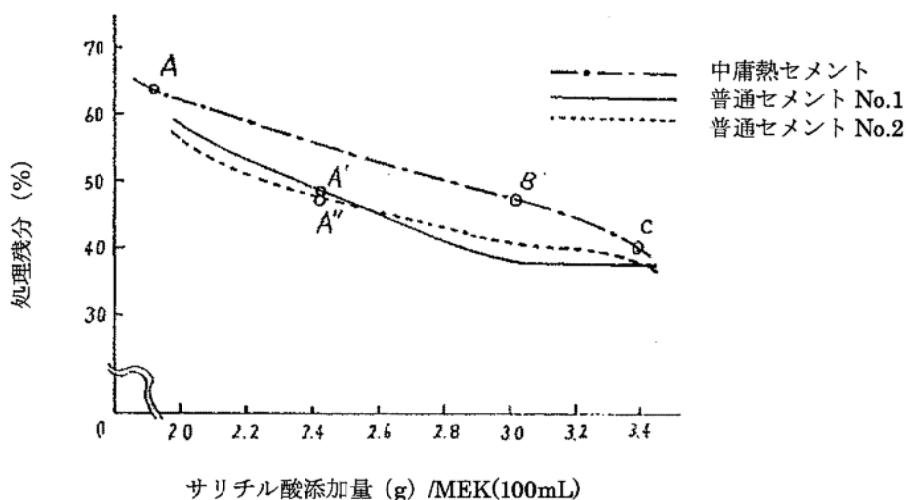


図-5.3 サリチル酸の添加量と処理残分量の関係⁵⁾

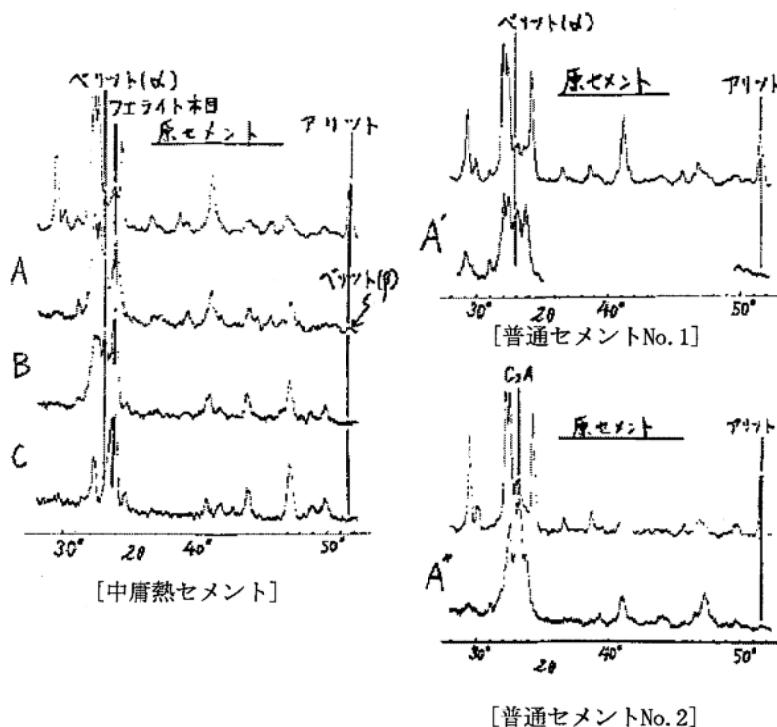


図-5.4 選択溶解前後の粉末X線回折図⁵⁾

5.2.4 トリメチル酢酸-メタノール処理

(1) 概要

トリメチル酢酸-メタノール処理は、トリメチル酢酸-メタノール溶液によりエーライトを溶解する方法として、平岩ら⁶⁾により1997年に報告された。この方法とKOH-サッカロース処理を併用すると間隙相が溶解するため、ビーライトを定量することが可能である。また、トリメチル酢酸-メタノール溶液に水酸化カリウムを加えpH調整を行ってエーライトを溶解する方法が、中田ら⁷⁾によって1999年に報告された。なお、いずれの方法も粉末X線回折によりエーライトが除去される最適な条件を試料ごとに見つける必要がある。トリメチル酢酸は $(CH_3)_3CCOOH$ の示性式で示される。

(2) 実施例(平岩ら⁶⁾)

メタノール150mLにトリメチル酢酸2~4gを溶解し、その中にクリンカー試料を0.5g入れて、1~6時間攪拌する。報告では選択溶解を顕微鏡観察によりエーライトがなくなるまで行っている。さらにガラスフィルターで吸引ろ過を行い、メタノールで洗浄後110°Cで乾燥し、ビーライトおよび間隙相を抽出する。次に、水酸化カリウム3gとサッカロース3gを蒸留水30mLに溶かし、加熱して95°Cの溶液とする。その中に残分を約1gを入れて1~2分間攪拌し、間隙相を選択溶解してビーライトを抽出する。分離したビーライトの粉末X線回折図を図-5.5に示す。

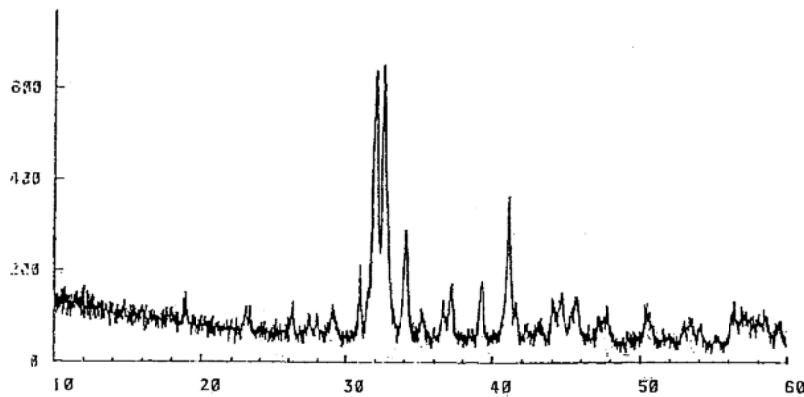


図-5.5 分離したビーライトの粉末X線回折図⁶⁾

(3) 実施例(中田ら⁷⁾)

トリメチル酢酸を溶かしたメタノール溶液に水酸化カリウムを加えて溶液のpHを6~7に調整し、40°Cでの3時間の攪拌と吸引ろ過を1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことにより、セメント鉱物中のエーライトだけを溶解する(試料量、溶媒、溶質などの条件は未記載)。最終的に得られた残分を200°Cで乾燥し、ビーライトおよび間隙相を抽出する。この方法ではトリメチル酢酸の量とサイクル数は、エーライトが完全に溶解しビーライトが溶解しない条件を試料ごとに粉末X線回折で確認して決定している。得られた残分の粉末X線回折図を図-5.6に示す。

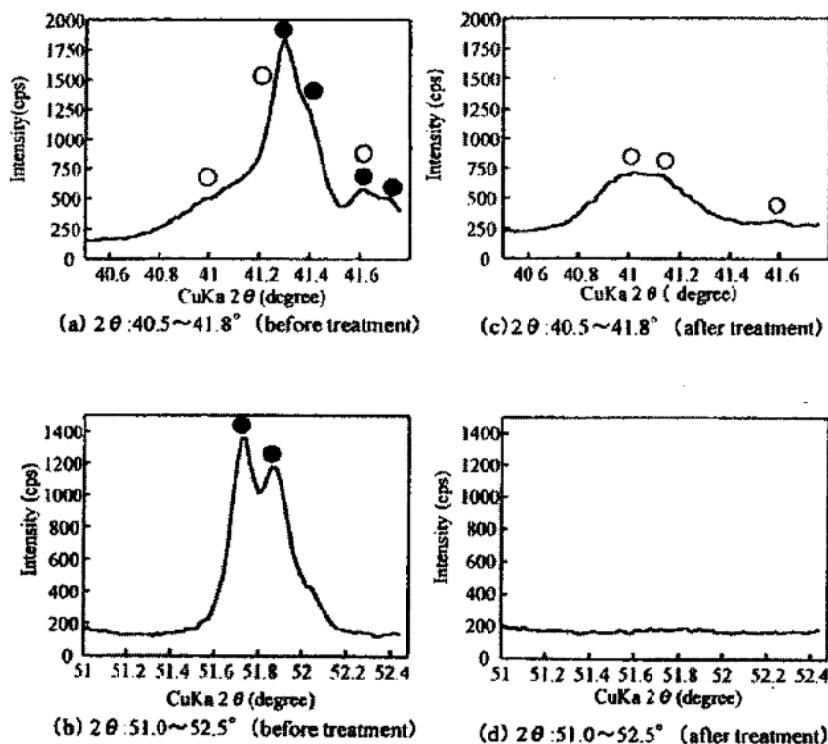


図-5.6 選択溶解前後の粉末X線回折図(a, b:溶解前、c, d:溶解後; ●:エーライト、○:ビーライト)⁷⁾

5.2.5 現状と課題

間隙相を選択的に溶解しシリケート相を抽出する方法は、主にKOH-サッカロース処理を用いることが多い。しかし、KOHを溶解するために水を、水和を抑制するためにサッカロースを用いながらの選択溶解であること、85~95℃程度の高温溶液を使用して1~5分程度で選択溶解を行うために溶液の平衡を想定できること、粉末X線回折により抽出の状況を確認しなければならないことなどから、安定的な選択溶解法とはなっていない。また、各種クリンカー構成相に対しての残分量の確認データ、選択溶解液中の水酸化カリウムの濃度、溶解温度、溶解時間、固液比などを変化させた時の選択溶解条件の詳細なデータもないことから、定量性を議論することはできない状況である。同様にサリチル酸-メチルエチルケトン処理、トリメチル酢酸-メタノール処理も、統一的な溶解条件が確立されておらず、シリケート相を抽出するための選択溶解法は濃縮手法の一つと考えられる。

5.3 間隙相を抽出するための選択溶解法

5.3.1 概要

間隙相を抽出する選択溶解法も、シリケート相を抽出する選択溶解法と同じく、クリンカー鉱物の塩基度の違いを利用している。間隙相を抽出するためにはシリケート相を酸性の溶液により溶解する。具体的には、酸性の溶液を用いた場合には、クリンカー鉱物は

エーライト → ビーライト → アルミネート → フェライト

の順番に溶解する。

表-5.3に、既往の文献に記載されている間隙相を抽出するための選択溶解法を整理した。

表-5.3 間隙相を抽出する選択溶解法

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f. CaO	f. MgO	その他
サリチル酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	●ガラス
サリチル酸-アセトン-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	-
ピクリン酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	○ガラス
マレイン酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	-
サリチル酸-メタノール処理の残分を選択溶解	硝酸-メタノール処理			○	●	-	●
	1N酢酸処理			○	●	-	
	温水処理			○	●	-	-
	塩酸-エタノール処理			○	○	-	●*1

○：溶解する、●：溶解しない、-：記載なし；*1：カルシウムフルオロアルミネート

シリケート相を選択的に溶解して間隙相を抽出する方法はサリチル酸-メタノール処理、サリチル酸-アセトン-メタノール処理が一般的に行われている。サリチル酸による選択溶解法はシリケート相が溶解した後、サリチル酸の量を増やしてもある濃度までは次の溶解が始まらないことが高島および近藤らの実験により報告されており、定量を目的とする場合には有用であることが知られている。また、有機酸としてサリチル酸の代わりにピクリン酸やマレイン酸を用いる方法も

知られている。さらに、サリチル酸の選択溶解により間隙相を残分として得た後、1N 酢酸処理や塩酸-エタノール処理でアルミニネートを溶解してフェライトを得る方法もある。また、選択溶解溶液を用いる選択溶解法の他に、アルミニネートとフェライトの反応速度の差を利用し、反応速度の速いアルミニネートを沸騰水中で水和させ、反応速度の遅いフェライトを抽出する方法もある。

なお、選択溶解法を粉末X線回折と併用して定量を行う場合、一般的に粉末X線回折では含有率が小さい時にはピークとして認められないことが多い。このため、定量値にはその分の誤差が内在することを認識しておく必要がある。

5.3.2 サリチル酸-メタノール処理

(1) 概要

サリチル酸-メタノール処理は、サリチル酸-メタノール溶液によりシリケート相を溶解して間隙相を選択的に抽出できる方法として、高島ら⁸⁾により1958年から1959年にかけて報告された。この方法はサリチル酸の量を変化させながらシリケート相を溶解した時に、ある一定のサリチル酸濃度の範囲では安定的にシリケート相を選択溶解できるため、間隙相の定量に用いられることが多い。なお、サリチル酸(別名: 2-ヒドロキシ安息香酸)はベンゼン環にカルボキシル基とヒドロキシル基を併せ持ち、 $C_6H_4(OH)COOH$ の示性式で示される物質である。

(2) サリチル酸の添加量および溶解時間と選択溶解の残分量の関係

高島ら⁸⁾の報告によれば、ポルトランドセメントを試料として使用した場合、サリチル酸の添加量を2~10gまで変化させたメタノール溶液20mLに試料0.5gを溶解した結果、サリチル酸2~10gの範囲では残分量が変わらないとしている(図-5.7)。また、溶解時間(攪拌時間)を変えた時の残分量の違いは30分から3時間まではほぼ同じであるとしている(表-5.4)。

表-5.4攪拌時間と残分量の関係⁸⁾

攪拌時間	残分率(%)
15分	21.20
30分	18.56
1時間	18.58
3時間	18.60
1時間攪拌して1日放置	18.60

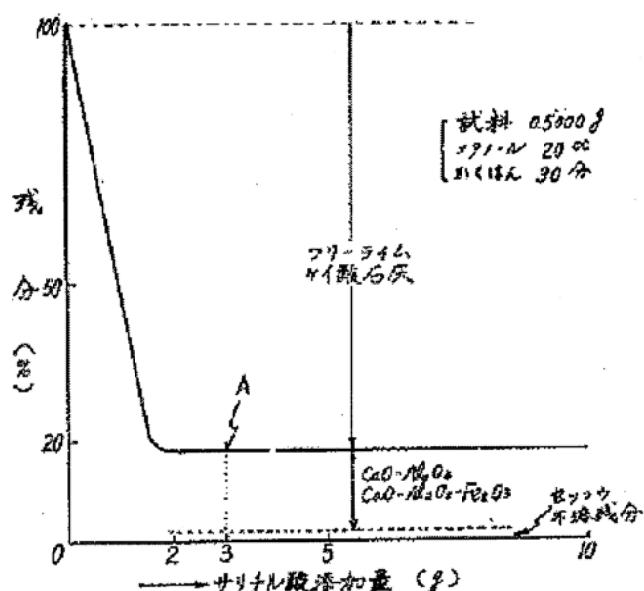


図-5.7 サリチル酸の添加量と残分量の関係⁸⁾

鶴見ら⁹⁾の報告によれば、試料として普通セメントクリンカーを用い、高島らの6倍量の溶解条件として、試料3g、サリチル酸18g、メタノール120mLで選択溶解の実験を行った結果、選択溶解時間が3時間から7時間では僅かながら微減傾向があり、選択溶解時間が4時間の時には32deg. (CuK α)付近にシリケート相のピーク(●)が見られ、6時間ではピークがなくなったと報告している。溶解時間と選択溶解残分量の関係を図-5.8に、4時間と6時間の粉末X線回折図を図-5.9に示す。

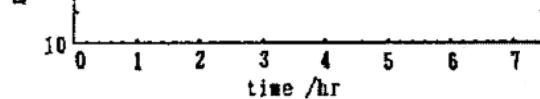


図-5.8 選択溶解時間と残分量の関係⁹⁾

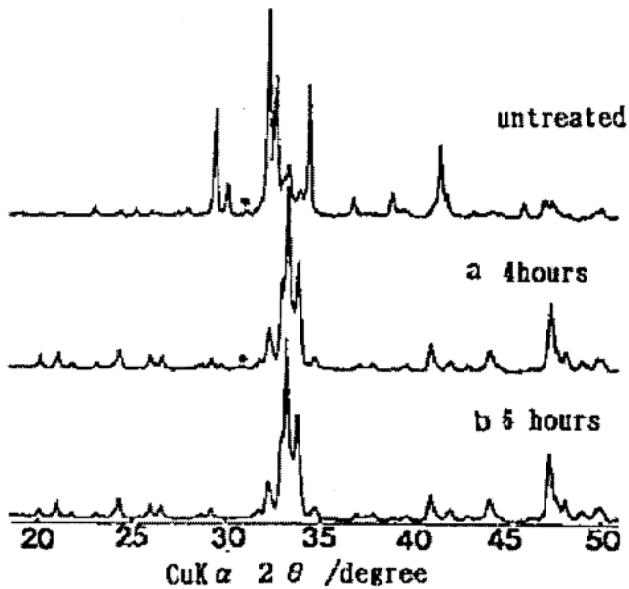


図-5.9 溶解時間の異なる粉末X線回折図⁹⁾

(3) 合成した間隙相の選択溶解

高島ら⁸⁾は、純薬合成したC₃AおよびC₄AFを選択溶解した時の残分量を報告している。実験方法は純薬合成し、微粉碎したC₃AまたはC₄AFを0.5g量り取り、サリチル酸3g、メタノール20mLを加え、30分間強く攪拌した後、ろ紙(5種B)でろ過しメタノールで洗浄した。更に乾燥した後強熱し、冷却した残分量を測定した。C₃AおよびC₄AFの選択溶解残分量を表-5.5に示す。この処理条件では純薬合成したC₃AおよびC₄AFは溶解しないことが分かる。

表-5.5 純薬合成したC₃AとC₄AFのサリチル酸-メタノール処理残分(%)⁸⁾

試料	強熱減量	フリーライム	処理残分
C ₃ A	0.2	2.3	97.2
C ₄ AF	0.1	1.1	98.4

(4) 粒度分けした試料の選択溶解の残分量

箱島ら¹⁰⁾は採取日の異なる工場クリンカー2種を篩により10分級した試料についてサリチル酸-メタノール処理による選択溶解を行い、各粒群の選択溶解の残分量を図-5.10のとおり報告している。図よりクリンカーの粒度ごとに、間隙相の残分率が異なることが分かる。そのため、クリンカー試料を粒度分けして代表サンプルを調製する場合には、粒度ごとにクリンカー鉱物量が異なる

ることに留意する必要がある。また、内田らは¹¹⁾試製クリンカーを粉碎後に粒度分けした試料のサリチル酸-メタノール処理による選択溶解の残分量を図-5.11のとおり報告している。一般にクリンカー鉱物ごとに被粉碎性が異なり、ビーライト、エーライト、間隙相の順に被粉碎性は良くなると考えられている。そのため、最初に間隙相が粉碎されることが多いため小径側に間隙相が多く存在し、シリケート相の間を埋めていた間隙相が少なくなることより大径側では間隙相が少なくなる傾向があると思われる。

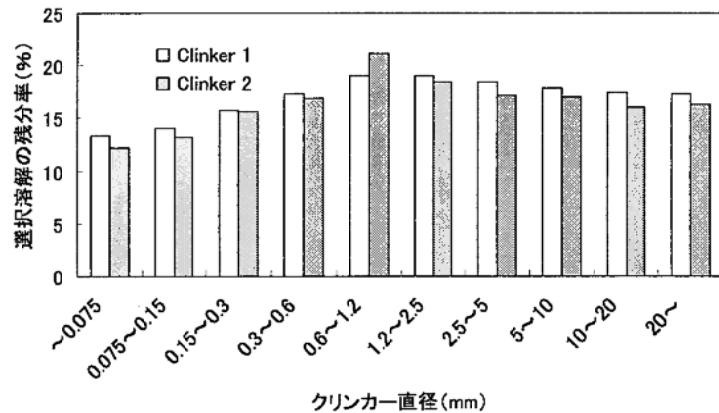


図-5.10 粒度分けしたクリンカーの選択溶解の残分率¹⁰⁾
(文献中の表より作図)

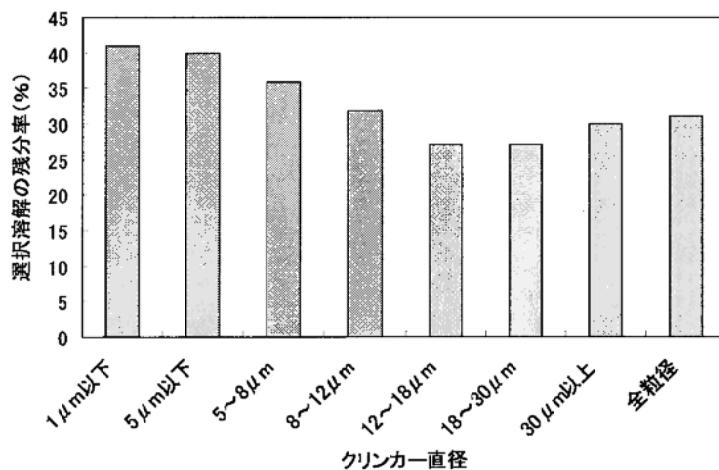


図-5.11 粒度分けしたクリンカーの選択溶解の残分率¹¹⁾ (文献中の表より作図)

(5) 実施例(高島ら⁸⁾ほか)

高島ら⁸⁾の方法では、試料0.5gを量り取り、サリチル酸3gをメタノール20mLに溶解した溶液に入れ、30分間攪拌を行い、5種Bのろ紙を用いてろ過を行う。

この高島らの方法を参考に他の研究者らが選択溶解の条件を修正して用いている場合がある。また、高島らの実験でも選択溶解条件が一部修正されている経緯がある。表-5.6に各論文に記載されている実験条件を一覧表として示す。

表-5.6 選択溶解条件

試料量(g)	サリチル酸(mL)	メタノール(mL)	攪拌時間	静置時間	ろ過方法	乾燥温度	目的	文献
0.5	3	20	0.5h	-	5B	-	分離	8)
10	60	400	3h	1昼夜	-	-	濃縮	12)
5	30	200	3h				分離	13)
1	7	40	1h	3d	-	-	分離	14)
1	7	40	0.5h	-	-	-	濃縮	15)
1	5	40	1h	-	4種	-	分離	16)
3	18	120	4-6h	-	吸引ろ過	70°C	分離	9)
-	-	-	2h	-	-	50°C	分離	7)
5	20	300	2h	15min	0.45 μm	100°C	分離	4)

(6) 実施例(NIST Technical Note 1441⁴⁾)

サリチル酸20gを300mLのメタノールに入れ、サリチル酸メタノール溶液を調製する。その中に5gのセメントまたはクリンカーを入れ約2時間攪拌を行う。15分間静置し、0.45 μmフィルターとブフナー漏斗を用いて吸引する。メタノールで残分を洗い、100°Cで乾燥し、真空デシケーター中に保存する。

この報告書ではサリチル酸-メタノール処理は定量性があると認識されている。残分の質量を測定するとともに定量粉末X線回折(QXRD)によるクリンカー鉱物の含有率の測定を実施している。

(7) 適用例(山口ら¹⁷⁾)

図-5.12に選択溶解した残分の粉末X線回折図を示す。この図より、選択溶解を行ってもアルカリ硫酸塩が残分として残ることが示唆される。

(8) 適用例(Varmaら¹⁸⁾)

Varmaら¹⁸⁾は市販のポルトランドセメントクリンカーの5種類をサリチル酸-メタノール処理により選択溶解を行い、得られた残分を粉末X回折と赤外分光分析を行いアルミネートの多形について観察を行っている。選択溶解の残分の粉末X線回折図を図-5.13に示す。

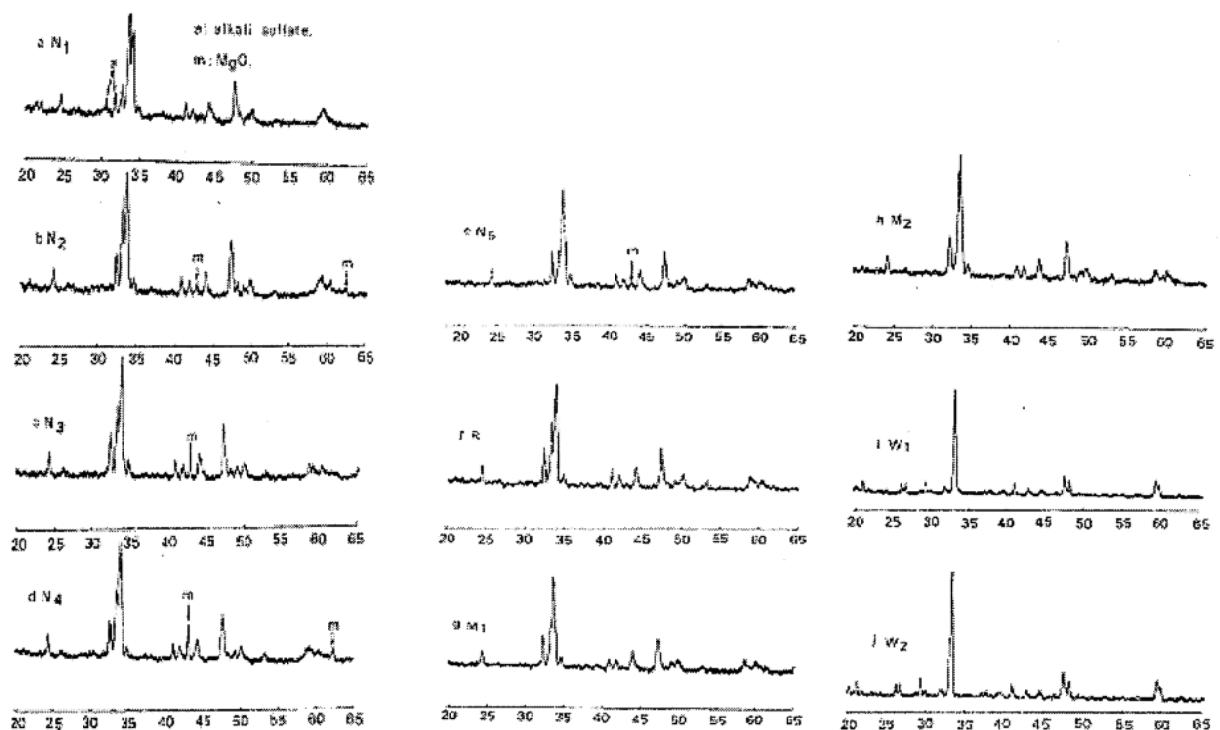


図-5.12 各種クリンカーの選択溶解の残分の粉末X線回折図¹⁷⁾

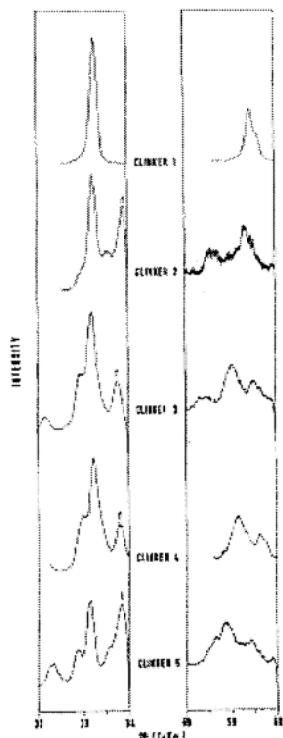


図-5.13 各種クリンカーの選択溶解の残分(アルミニネート)の粉末X線回折図(f:フェライト)¹⁸⁾

5.3.3 サリチル酸-アセトン-メタノール処理

(1) 概要

サリチル酸-アセトン-メタノール処理は、サリチル酸-アセトン-メタノール溶液によりシリケート相を溶解して間隙相を選択的に抽出できる方法として、高島ら¹⁹⁾により1958年に報告された。サリチル酸-メタノール法と同様に、この方法は一定のサリチル酸濃度の範囲で安定的にシリケート相を選択溶解できる。このため、間隙相の定量に用いられる。また、近藤ら²⁰⁾は水砕スラグの定量にこの方法を使用した際、クリンカー鉱物などの選択溶解の残分率の基本データを報告している。

(2) 各種の有機酸と有機溶媒を用いた場合の選択溶解の残分率

高島ら¹⁹⁾は、2種類の市販セメント(A、B)を用い有機酸としてサリチル酸、ピクリン酸、2,4ジニトロフェノール、有機溶媒としてトルエン、アセトン、MeK、メタノールによる選択溶解の実験を報告している。表-5.7に試薬と溶媒の条件を、表-5.8に図-5.14と図-5.15に対応する試薬添加量と記号を、表-5.9に図-5.14(a)と図-5.15(a)に対応する溶媒配合比を、図-5.14(b)と図-5.15(b)に試薬の種類および量と溶媒の種類および配合比を変えた時の選択溶解の残分率を示す。図-5.14(b)と図-5.15(b)に試薬の種類とその添加量を変えた時の選択溶解の残分率を示す。

表-5.7 試薬と溶媒の条件¹⁹⁾

記号	試薬	溶媒
Dnp-Ac 100	2,4ジニトロフェノール	アセトン
P-Mek 95	ピクリン酸	Mek-アセトン混液(95+5)
P-Mek 50	ピクリン酸	Mek-アセトン混液(50+50)
P-Ac 100 ^{*1}	ピクリン酸	アセトン
S-Ac 70	サリチル酸	アセトン-メタノール(70+30)

*1: 図中ではP-Mekと記載されている

表-5.8 図-5.14と図-5.15に対応する試薬添加量と記号¹⁹⁾

試薬	添加量(g)	記号
2,4ジニトロフェノール	0.5	DnP-0.5
	0.5	P-0.5
	0.75	P-0.75
	1	P-1
	2	P-2
	10	P-10
ピクリン酸	0.4	S-0.4
	0.6	S-0.6
	0.8	S-0.8
	1	S-1
	1.5	S-1.5
サリチル酸		

表-5.9 図-5.14(a)と図-5.15(a)の各記号に対応する溶媒配合比¹⁹⁾

溶媒	①	②	③	④	⑤	⑥
トルエン	100	95	90	80	50	0
アセトン	0	5	10	20	50	100
メタノール	0	0	0	0	0	5

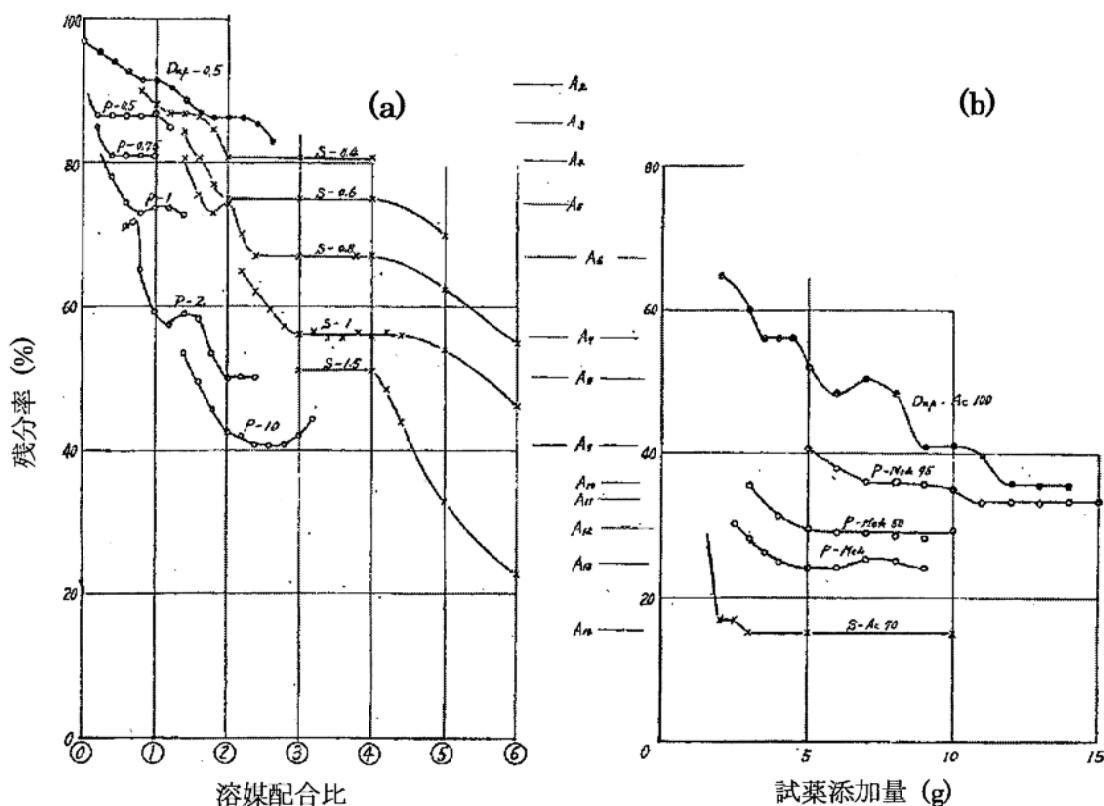


図-5.14 溶媒配合比および試薬添加量と残分率の関係¹⁹⁾ ; (a) : 試薬の種類および量と溶媒の種類および配合比を変えた時の選択溶解の残分率、(b) : 試薬の種類とその添加量を変えた時の選択溶解の残分率

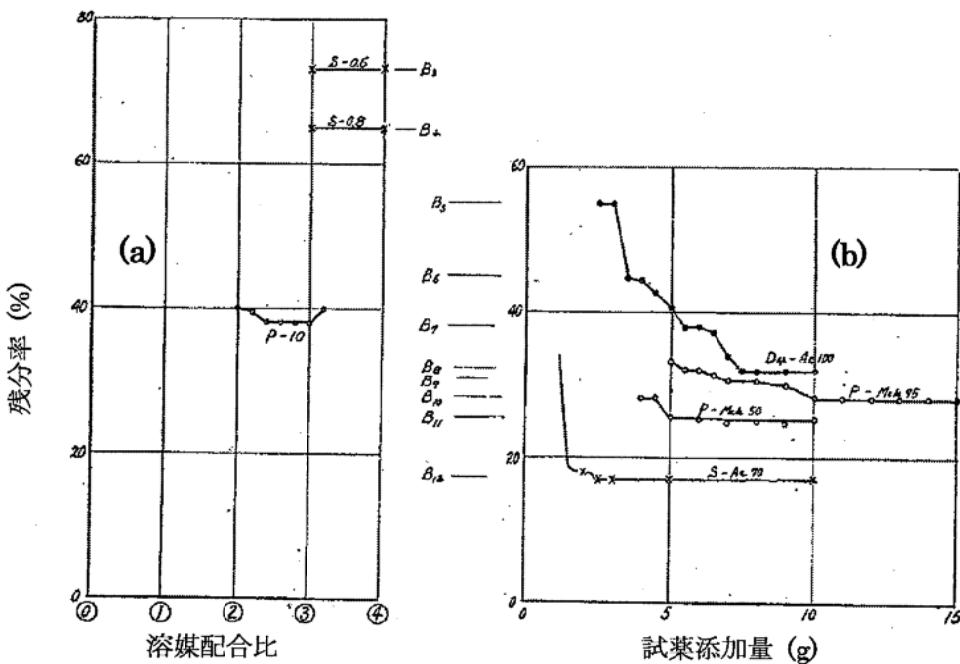


図-5.15 溶媒配合比および試薬添加量と残分率の関係¹⁹⁾；(a)：試薬の種類および量と溶媒の種類および配合比を変えた時の選択溶解の残分率、(b)：試薬の種類とその添加量を変えた時の選択溶解の残分率

(3) 溶解過程の溶液中の化学成分

高島らは、図-5.14および図-5.15の選択溶解曲線に多くの階段状の部分(ステップ)が認められることから、各ステップの選択溶解条件で大量の残分を回収し、それらの粉末X線回折と化学分析から各ステップで溶け残ったクリンカー鉱物と溶解した成分を調べている。表-5.10にその結果を示す。

表-5.10 選択溶解曲線上の階段部分のクリンカー鉱物の同定と各階段間で溶解した化学成分¹⁹⁾

図-5.14と図-5.15の 対応するステップ		粉末X線回折による クリンカー鉱物の同定				各ステップで溶解した 化学成分の分析値(%)		
試料A	試料B	エーライト	ビーライト	アルミニート	フェライト	化学成分	試料A	試料B
元-A5	元-B3					CaO	24.5	25.5
A5-A6	B3-B5	有 (~A5, B4)	有 (~A8, B6)			CaO	5.3	14.4
A6-A9	B5-B7	無 (A6, B5~)		有	有	SiO ₂	1.5	4.4
A9-A12	B7-B9					Al ₂ O ₃	0.4	0.5
A12-A13	B9-B11					CaO	25.0	14.7
A13-A14	B11-B12		無 (A9, B7~)			Fe ₂ O ₃	0.7	0.3
						SiO ₂	12.0	7.5
						CaO+SiO ₂ *	4.3	5.4
						SiO ₂	8.7	8.3

*CaOとSiO₂の含量としての数値

表-5.10より、シリケート相の選択溶解はカルシウム分、シリカ分の順番で溶解していることが分かる。また、粉末X線回折でビーライトのピークが消失した後にも、シリケート相に起因するシリカ分が溶解しており、粉末X線回折だけで選択溶解の残分を同定することは難しいことが示唆される。なお、溶解条件として試料0.5gに対して①ピクリン酸10g、トルエン+アセトン(85:15)50mLと②サリチル酸5g、アセトン-メタノール(70+30)50mLの場合のみ、2種類のセメントで同一の鉱物または同一の鉱物の一部(化学成分)が溶解した共通の条件であるとしている。

(4) 溶媒の種類の影響

高島ら¹⁹⁾は、有機溶媒としてトルエン、アセトンおよびメタノールを使用し、その割合を変化させた実験を行っている。図-5.14(a)と図-5.15(a)より、同一の有機酸および溶媒の量に対して有機溶媒の比率を変えることにより、トルエン、アセトン、メタノールの順で選択溶解の残分量が少なくなることから、メタノール、アセトン、トルエンの順番で酸を強くする効果があることが示唆される。

(5) 純薬合成した試料の選択溶解の残分量

近藤ら²⁰⁾は、サリチル酸-アセトン-メタノール法による各クリンカー鉱物などをそれぞれ選択溶解し、選択溶解の残分率を表-5.11のように報告している。

表-5.11 各クリンカー鉱物の選択溶解残分率²⁰⁾

Sample	Loss on Ignition (%)	Insoluble (%)	Remarks
C ₃ S	0.23	4.1	1.3~5.8 μ in radius
β-C ₂ S(Cr-stabilized)	0.13	17.8	In fineness similar to Portland cement
C ₃ A	—	98.6	Blaine 4300cm ² /g
C ₄ AF	—	92.3	Blaine 4230cm ² /g
CaO	—	0.9	CaCO ₃ was decomposed at 1000°C
MgO(fused)	0.22	91.6	<10 μ in radius

* Insoluble (%) = Insoluble part / Sample-Loss on ignition × 100

(6) 実施例(近藤ら²⁰⁾)

試料0.5gをサリチル酸2.5g、アセトン35mL、メタノール15mLとともにビーカーに入れ、マグネットイックスターラーで1時間攪拌する。1日静置後ろ過し、メタノールで洗浄・乾燥後、850°Cの電気炉中で10分間加熱を行う。なお、近藤らは高島ら¹⁹⁾の選択溶解実験を参考にしているが、サリチル酸量は高島らが試料0.5gに対しサリチル酸5.0gであるのに対し、近藤らは2.5gと少ない。この相違の理由は、図-5.14(b)と図-5.15(b)より、高島らは残分量が一定となるサリチル酸量範囲の中間を採用したのに対し、近藤らはシリケート相がすべて溶け、かつ、間隙相を極力残すサリチル酸量を採用したためと推測される。

(7) 適用例(Arjunanら²¹⁾)

セメント試料をサリチル酸-アセトン-メタノール処理およびKOH-サッカロース処理により、シリケート相および間隙相を選択溶解し、間隙相およびシリケート相を得た。また、サリチル酸-アセトン-メタノール処理は定量性があるとし、間隙相の定量粉末X線回折(QXRD)を行い、C₃AとC₄AFの割合を求めている。選択溶解残分の粉末X線回折図を図-5.16に示す。

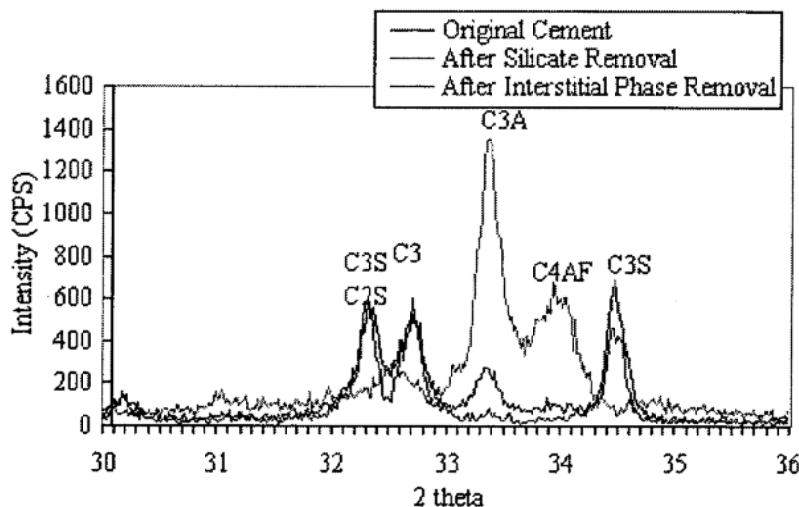


図-5.16 異なる選択溶解法によるセメントの選択溶解の残分の粉末X線回折図²¹⁾

(8) 一般的手順

以上の実施例を参考に実験手順フローを図-5.17としてまとめた。このフローには安定した実験操作になるように実用上考慮すべき点も含めた。また、残分の定量を2回繰り返すとともに、試料中の間隙相が20%程度であることを想定し、最終的に粉末X線回折を実施できる最低限の残分量(0.5g程度)を回収できる試料量等を例として記載してある。

ここで、粉末X線回折で大型の試料ホルダーを使用するなどの事情によりこの図の記載例よりもスケールを大きくして実験を行う場合の参考として、本WGの委員からサリチル酸-アセトン-メタノール処理およびサリチル酸-メタノール処理の実態を聴取した内容を記載しておく。

- (a) 1バッチ当たりの試料量：1.5～15gの範囲で、典型的には5g前後であった。また、最大で24gで実施したこともあるという試験所もあった。
- (b) サリチル酸/試料比：4～7g/gの範囲で、平均は5g/gであった。
- (c) 溶媒/サリチル酸比：5～10mL/gの範囲で、平均は7mL/gであった。
- (d) 容器の容量：溶媒量の2倍程度のものを用いている場合が多くかった。
- (e) ろ紙またはメンプランフィルター：5B(保留粒子径4μm程度)または5C(保留粒子径1μm程度)のろ紙もしくは孔径0.2μmまたは0.5μmのメンプランフィルターが使用されていた。なお、メンプランフィルターは、品種によっては溶媒に溶けてしまうものがあるので注意されたい。ろ紙またはメンプランフィルターの直径に関しては、ろ紙では55～125mm、メンプランフィルターでは47mmまたは90mmのものが試料量に合わせて使い分けられていた。試料/ろ過面積比は、4～8×10⁻⁴g/mm²の範囲で、平均は6×10⁻⁴g/mm²であった(ここでいう試料量とは原試料の質量であり選択溶解後のものではない；実際の残分の試料/

ろ過面積比はこの値の1/5程度となる)。

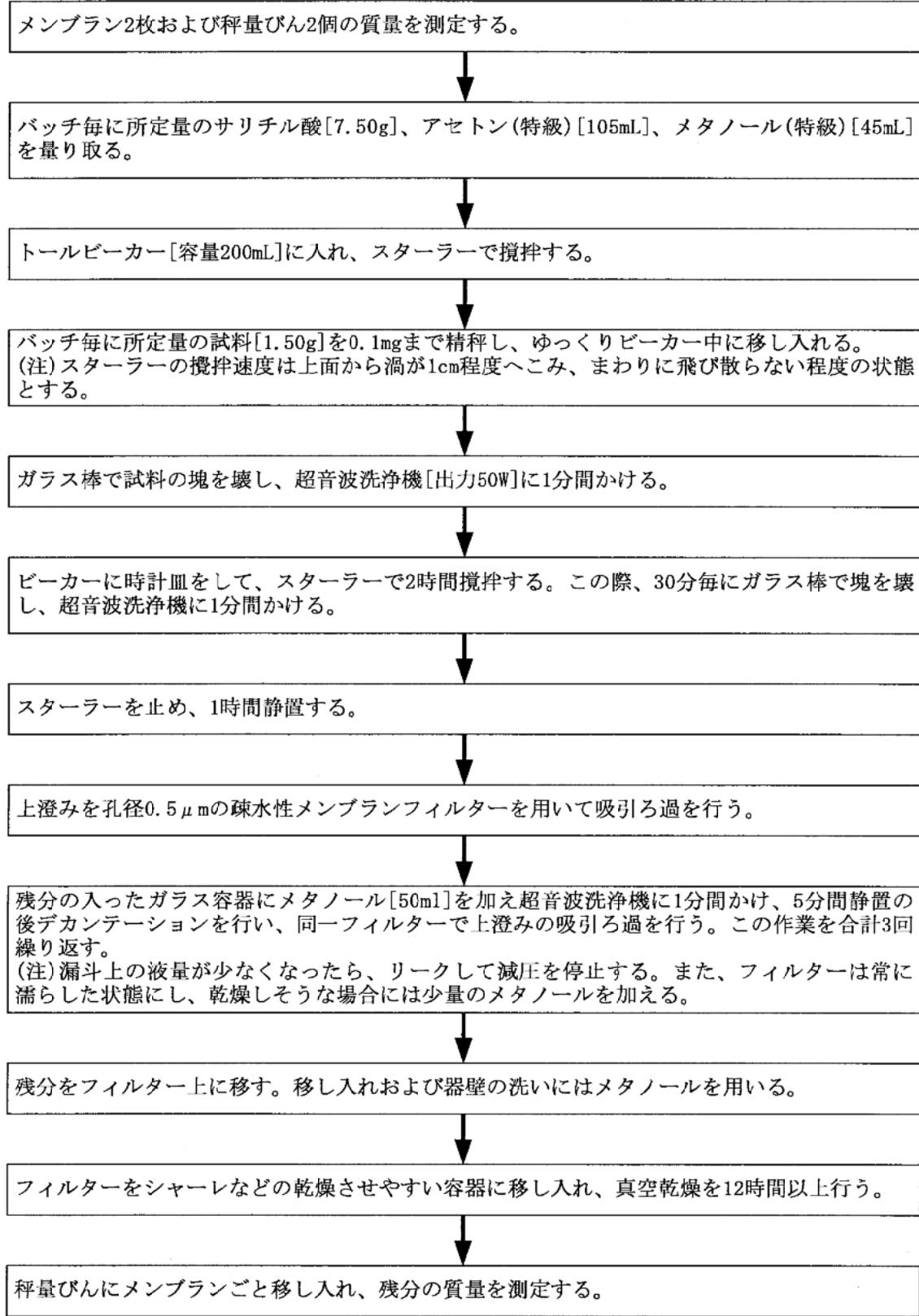


図-5.17 サリチル酸-アセトン-メタノール処理の手順；[]内の仕様は一例

5.3.4 ピクリン酸-トルエン-アセトン処理

高島ら¹⁹⁾は、市販セメントを試料としてピクリン酸などによる選択溶解の実験を行い、ピクリン酸-トルエン-アセトン処理を報告している。この方法により2種類のセメントを用いて同一の条件で選択溶解を行った結果、粉末X線回折ではそれらの残分中にはビーライトのピークが確認できなかったと報告されている。しかし、それらの残分中にシリケート相に起因する化学成分が溶け残っていると考えられるデータが示されているため、定量に用いることはできないと考えられる(第5.3.3項参照)。図-5.18に高島らが報告している残分率の図を示す。図中のA9およびB7の線は、それぞれセメントAおよびBでビーライトのピークが確認されなくなった選択溶解条件における残分率である。

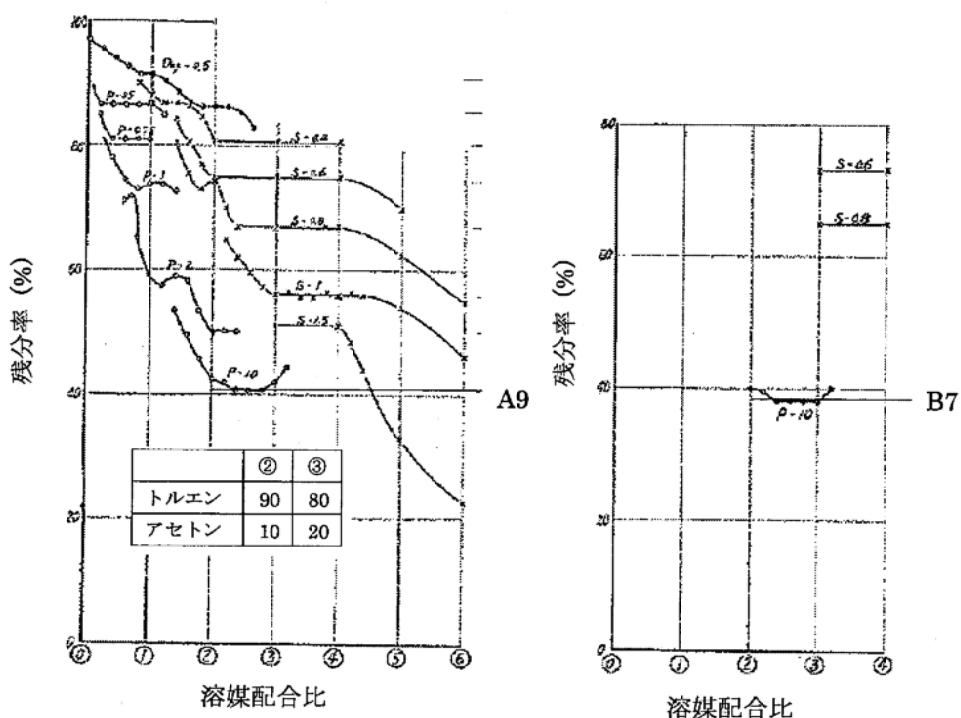


図-5.18 溶媒配合比と残分率の関係¹⁹⁾

5.3.5 ピクリン酸-メチルエチルケトン処理

高島ら²⁴⁾は、市販セメントを用いてピクリン酸などによる選択溶解の実験を行い、ピクリン酸-メチルエチルケトン処理を報告している。この方法は粉末X線回折結果からピクリン酸-トルエン-アセトン処理によるビーライトのピークが消失した残分量と、サリチル酸-アセトン-メタノール法による残分量の間に位置しており、さらにそれらの残分中にシリケート相に起因する化学成分が溶け残っていると考えられるデータが示されているため、定量に用いることはできないと考えられる(図-5.14(b), 図-5.15(b)および表-5.10参照)。

5.3.6 ピクリン酸-メタノール処理

(1) 概要

高島ら²³⁾は、ピクリン酸-メタノール処理とサリチル酸-メタノール処理を併用することにより、セメントの選択溶解の残分の差がガラス相に起因するとして、選択溶解の実験を行っている。ピクリン酸は $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ の芳香族のニトロ化合物であり、発火点322°Cで爆発性があるため、実験に際しては十分注意する必要がある。

(2) 実施例(高島ら²²⁾)

各種セメントを試料とし、試料0.5gとピクリン酸またはサリチル酸とメタノール30mLを加えて三角フラスコに入れ、マグネットイックスターで5時間攪拌する。一夜放置してろ過し、メタノールで洗浄して乾燥する。その際のピクリン酸の添加量は1～9gとし、サリチル酸の添加量は2～9gとして実験を行っている。図-5.19に試薬の添加量と残分率の関係を示す。また、サリチル酸-メタノール処理とピクリン酸-メタノール処理により求めた残分率の差によりガラス相を定量している。表-5.12および表-5.13にセメント中のガラスの含有率を示す。

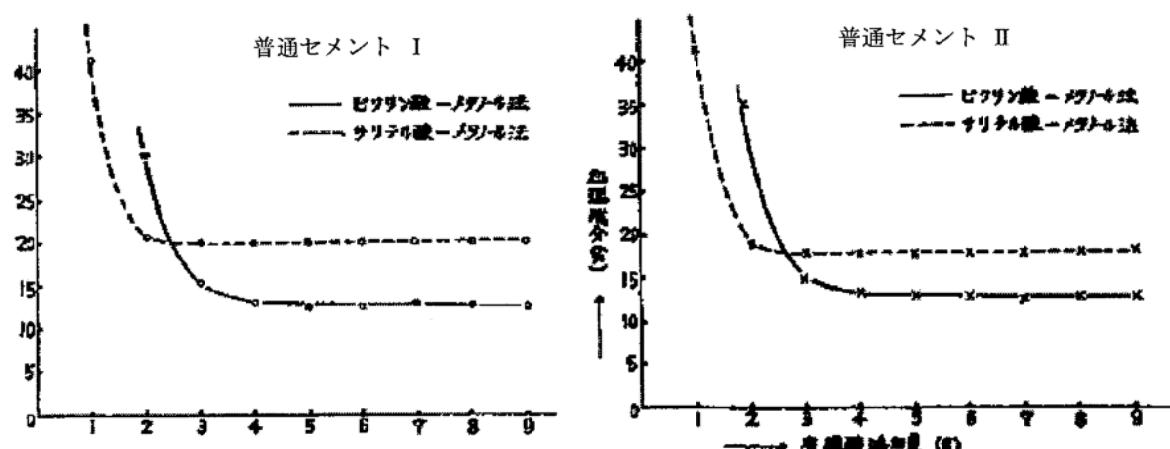


図-5.19(a) 試薬添加量と残分率の関係²²⁾(普通ポルトランドセメント)

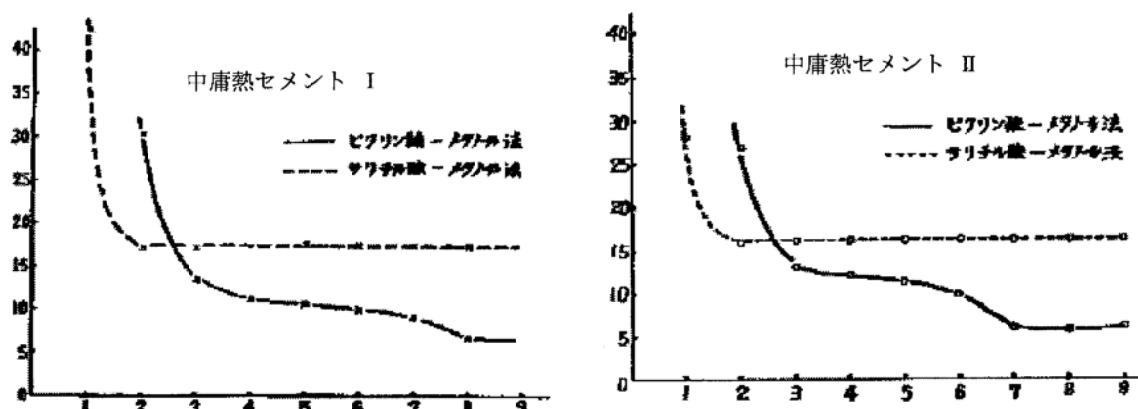


図-5.19(b) 試薬添加量と残分率の関係²²⁾(中庸熱ポルトランドセメント)

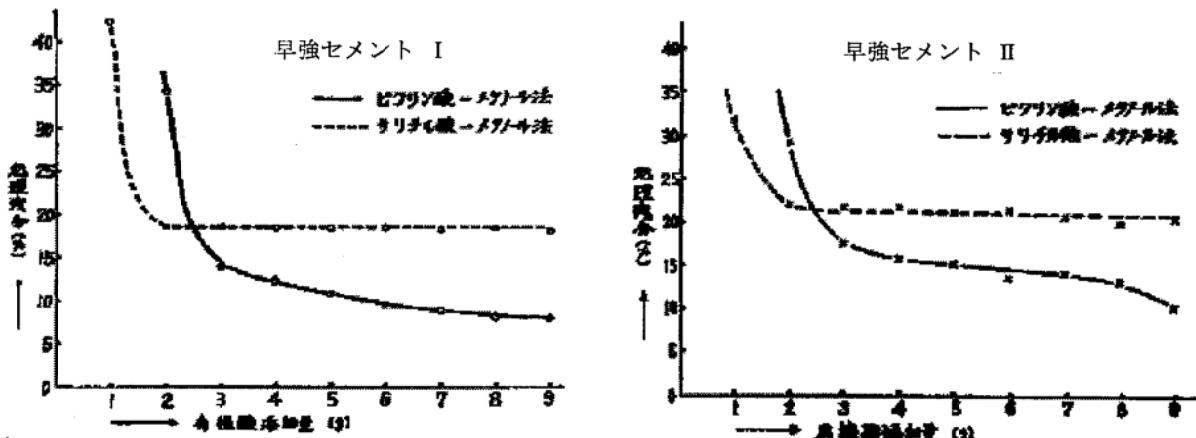


図-5.19(c) 試薬添加量と残分率の関係²²⁾(早強ポルトランドセメント)

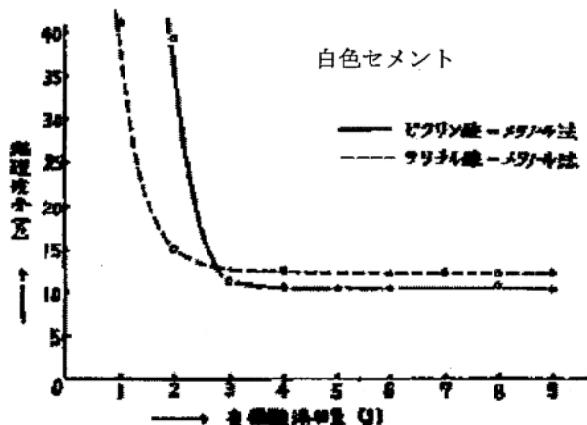


図-5.19(d) 試薬添加量と残分率の関係²²⁾(白色ポルトランドセメント)

表-5.12 国産セメントのガラス含有率(%)²²⁾

普通I	普通II	白色	中庸熱I	中庸熱II	早強II
8	6	0	5	7	6

表-5.13 外国産の普通セメントのガラス含有率(%)²²⁾

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
9.2	6.9	9.1	10.8	10.7	9.3	12.0	7.6

なお、推奨値は記載されていないが、普通セメントおよび白色セメントでは4g以上、中庸熱セメントは4~6gで近似的に適用が可能であり、早強セメントには適用できないと記載されている。この報告から、ピクリン酸による選択溶解法は定量値に関しては安定的な結果を得やすいと考えられる。一方で、第5.3.3項に記述した通り、サリチル酸-アセトン-メタノール処理ではシリケート相の溶け残った化学成分が溶解するともされているため、ガラス相の存在に関しては更なる検討が必要と考えられる。

5.3.7 マレイン酸-メタノール処理

(1) 概要

マレイン酸-メタノール処理は、マレイン酸-メタノール溶液によりシリケート相を溶解して間隙相を選択的に抽出できる方法として、Tabikh²³⁾らにより1958年に報告された。この方法は、サリチル酸-メタノール処理が30分以上の処理(溶解)時間をするの対し、10分程度の短時間で実施可能である。しかし、Struble²⁴⁾の報告(1985年)によれば、マレイン酸-メタノール処理は溶解中にゲル状物質を生成させことがある。なお、マレイン酸は $C_2H_2(COOH)_2$ (シス型)の鎖状不飽和ジカルボン酸である。

(2) 実施例 (Tabikhら²³⁾)

セメント試料(2gと推測される)を20%マレイン酸アルコール溶液50mLに入れ、10分間ロータリーミキサーでかき混ぜる。残分をろ過し、メタノールで洗浄後、50°Cで乾燥する。なお、この条件は、処理時間とマレイン酸濃度を変化させた実験結果から導き出された最短の処理時間と最低のマレイン酸濃度であると記載されている。

(3) 実施例 (Manderら²⁵⁾)

乾燥した試料5.000gを無水メタノール125mL中に入れ、マグネティックスターラーで数分間攪拌する。25.0gのマレイン酸を加え、さらに10分間攪拌する(粉末X線回折によれば10分間ですべてのシリケート相は溶解したとしている)。もし、溶解過程でゲルが析出したならば5~10mLの水を加える(この水の添加で間隙相は水和しないとしている)。残分をWhatman#50(JIS規格定量ろ紙硬質4種相当)のろ紙を用いてろ過し、メタノールで3回洗浄後、残分が乾くまで吸引する。さらに赤外線ランプで乾燥を行う。

(4) 実施例 (Burkesら²⁶⁾)

セメント試料5gをマレイン酸溶液に入れ、マグネティックスターラーで30分間攪拌した後、Whatman No. 50のろ紙(JIS規格定量ろ紙硬質4種相当)より小さい孔径のナイロンストッキングを通す。残分を3回メタノールで洗浄し、赤外線ランプの下で乾燥する。なお、残分中の硫酸塩を溶解するため、残分1gに対し10%塩化アンモニウム溶液200mLで45分間、マグネティックスターラーで攪拌し、同様にろ過、乾燥を行う。

セメントを選択溶解した残分の粉末X線回折の結果より、アルミニートの多形および間隙相の水和の進行について報告している。図-5.20に選択溶解した残分の粉末X線回折図を示す。

(5) 適用例 (Plowmanら²⁷⁾)

セメントを選択溶解し、得られた残分をさらに塩化アンモニウムでセッコウを選択溶解して、間隙相の残分を得た。この残分にシリカ、セッコウ、フライアッシュを加えて水和反応を観察している。

(6) 適用例 (Chouら²⁸⁾)

合成した各種カルシウムアルミニートと副生成物のシリケート相の選択溶解を行い、カルシウムアルミニートを残分として得ることにより、CaO-SiO₂-Al₂O₃系化合物に関する実験を行っている。

選択溶解した各種カルシウムアルミネートの粉末X線回折図を図-5.21に示す。

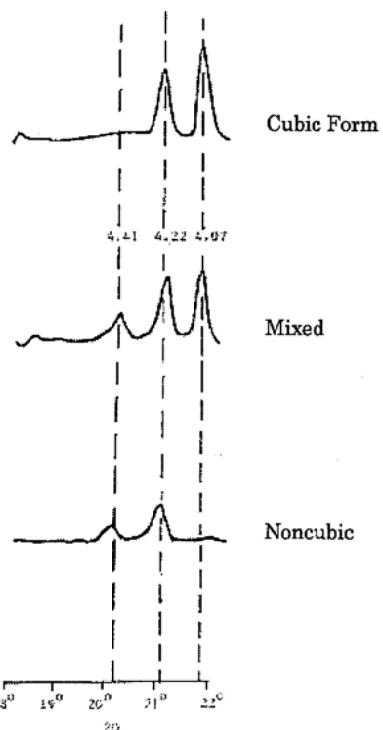


図-5.20 選択溶解により得られたアルミネートの粉末X線回折図²⁶⁾

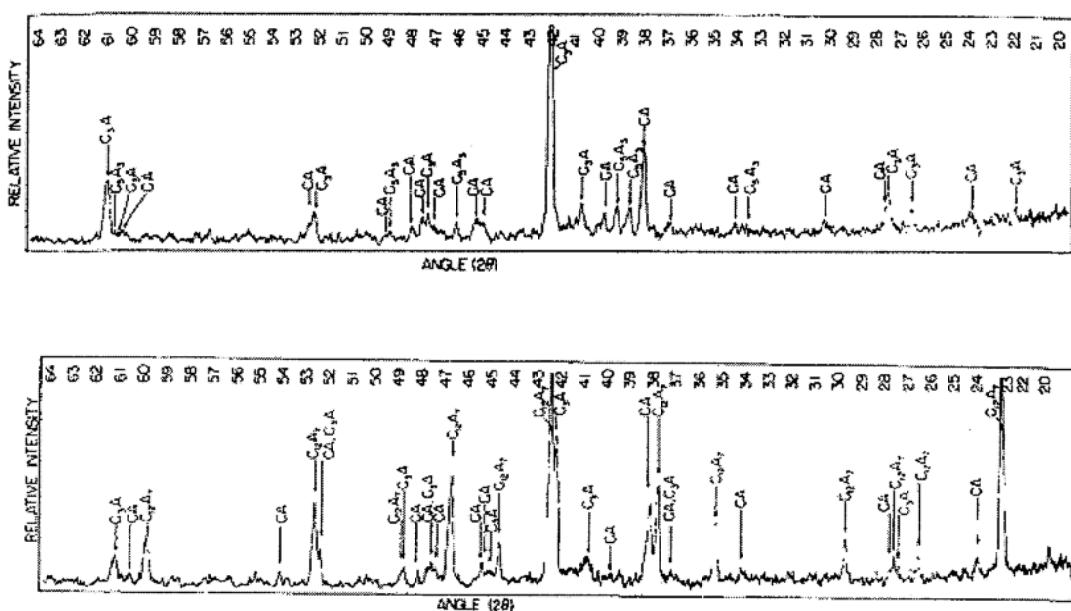


図-5.21 選択溶解により得られた各種カルシウムアルミネートの粉末X線回折図²⁸⁾（試料の合成条件：上段：1200°Cで4時間、下段：1300°Cで4時間）

5.3.8 硝酸-メタノール処理

(1) 概要

硝酸-メタノール処理は、サリチル酸-メタノール処理などによってシリケート相を除いた残分に適用し、アルミネートを選択的に溶解する方法である。

(2) 実施例(鶴見ら⁹⁾)

普通セメントクリンカーからサリチル酸-メタノール処理により得られた選択溶解の残分0.5gに、硝酸(含有量61%)とメタノールの混合溶液(体積比7:93)を200mL加え、20°Cで10~40分間溶解し、選択溶解残分を吸引ろ過して70°Cで乾燥させる。溶解時間と残分率の関係を図-5.22に示す。また、溶解時間10分、20分および30分の粉末X線回折図を図-5.23に示す。溶解処理時間が30分以上では選択溶解残分量がほぼ一定になり、図-5.23の33.5deg. (CuK α)付近のアルミネートのピーク(●)は30分処理した試料では見られない。しかし、フェライト多くの部分が溶解し、アルミネートとフェライトを定量的に分離することは困難であると報告している。

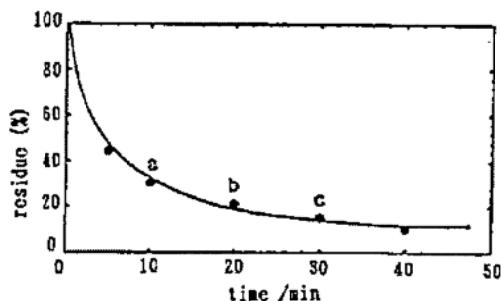


図-5.22 溶解時間と残分率の関係⁹⁾

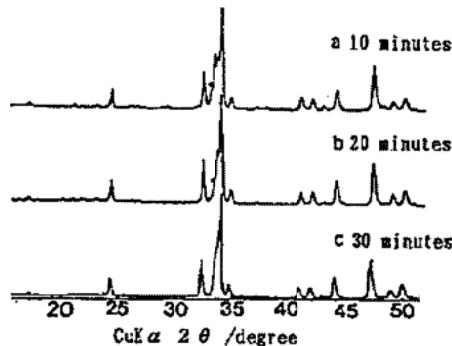


図-5.23 各溶解時間で得られた残分の粉末X線回折図⁹⁾

(3) 実施例(佐藤ら²⁹⁾)

試製したC₄AFとC₃Aとの割合を9:10で混合したものを試料とし、特級硝酸(d₁₅=1.380、含量61.27%)とメタノール(含量99.5wt%以上)を容積混合比で9+91のものを調製して溶媒とする。三角フラスコ内に試料0.5g、溶媒100mLを入れ、溶液を30°Cに保持し、マグネットスターラーにて30分間攪拌を行い溶解させる。また、工場製の普通セメントクリンカーを試料とした場合には溶媒の混合比を7+93として、試料1gに対し溶媒100mLを用いて実験を行っている。

(4) 実施例(NIST Technical Note 1441⁴⁾)

選択溶解液はメタノール中に硝酸7%の溶液を用いる。硝酸メタノール溶液500mLにクリンカー粉末またはセメントを10g入れ、30分間スターラーを用いて攪拌する。残分をろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥後、真空デシケーター中に保存する。

5.3.9 1N 酢酸処理

山口ら¹⁷⁾は、詳細な方法を記載していないが、サリチル酸-メタノール処理により得られた残分を1Nの酢酸水溶液を用いて選択溶解を行い、フェライトを抽出した。図-5.24に選択溶解前後の粉末X線回折結果を示す。富田ら³⁰⁾も、山口らを参考にしてフェライトを単離している。選択溶解した残分の粉末X線回折図を図-5.25に示す。

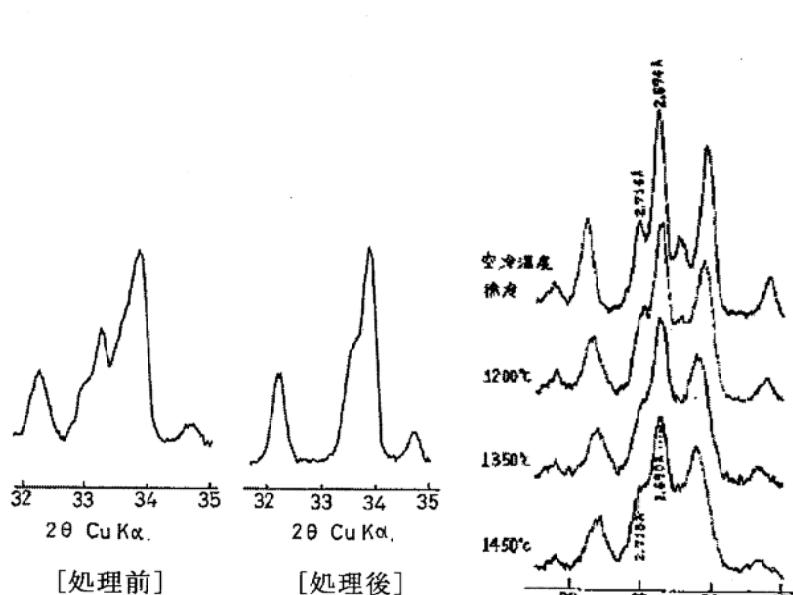


図-5.24 サリチル酸-メタノール
処理で得た残分に対し1N 酢酸処
理を適用する前後の粉末X線回折
図¹⁷⁾

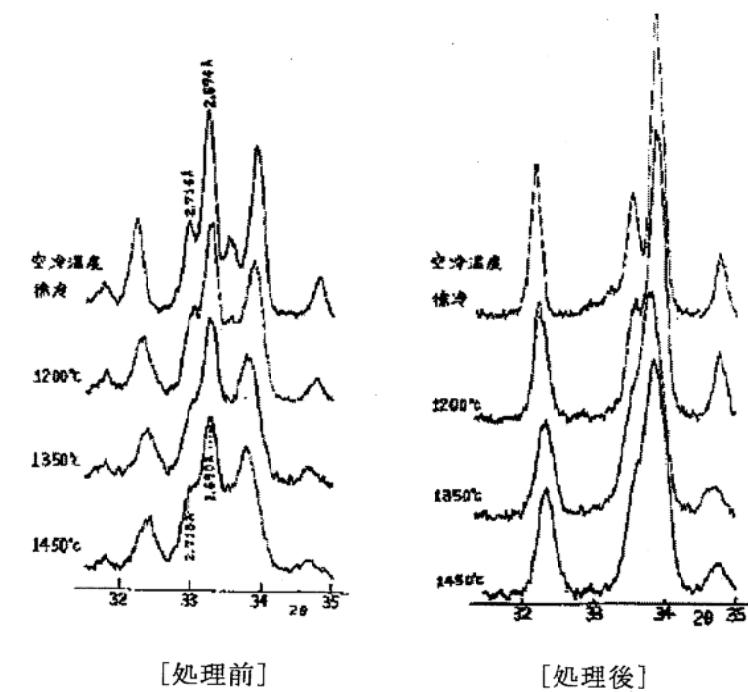


図-5.25 サリチル酸-メタノール処理で得た残分に対し1N
酢酸処理を適用する前後の粉末X線回折図³⁰⁾

5.3.10 温水処理

高島ら⁸⁾の方法を紹介する。市販セメントおよびクリンカーからサリチル酸-メタノール処理により得られた間隙相の約0.3gをめのう乳鉢にとり、少量の水を加えて粉碎と分散を行ったのち、約500mLの沸騰水中に入れ、約10秒かきませた後、すみやかにろ過してフェライトを単離する。その際アルミニートは水和物となった後に溶解し、フェライトの一部も溶解すると記載されている。図-5.26に温水処理による溶解前後の粉末X線回折図を示す。

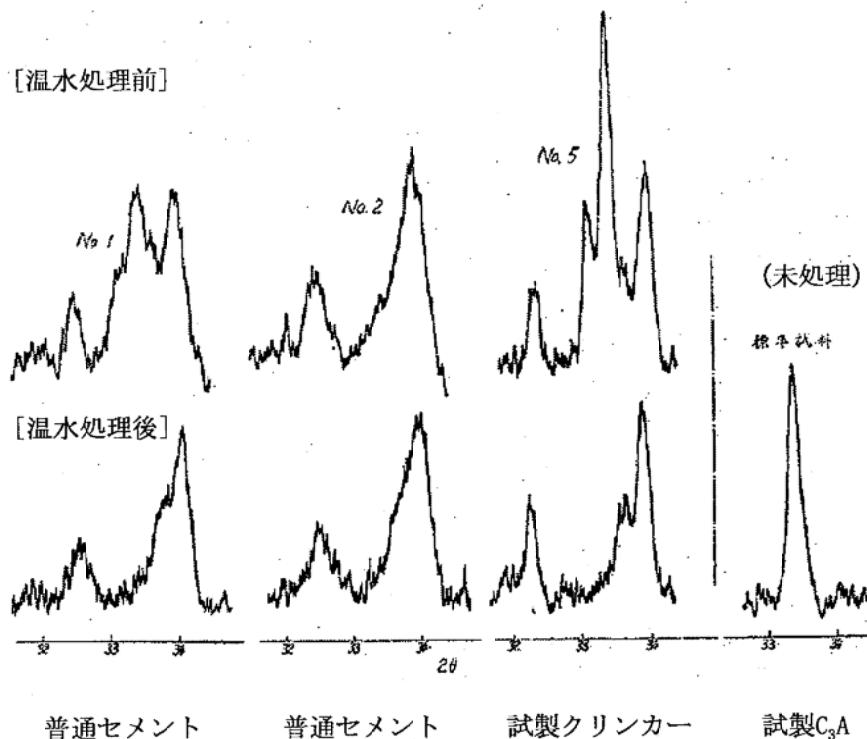


図-5.26 サリチル酸-メタノール処理で得た残分に対し温水処理を適用する前後の粉末X線回折図⁸⁾

5.3.11 塩酸-エタノール処理

山口ら¹⁶⁾は塩酸-エタノール処理により、フェライトを溶解し、カルシウムフルオロアルミニートを単離している。ジェットセメントクリンカー1gに対し3%塩酸-エタノール溶液100mLを加え約1時間振とうする。次いで、ろ過(ろ紙: No. 4)し、メタノールで洗浄する。この方法では塩酸濃度と振とう時間により選択溶解の残分量が変化する。一般的に、選択溶解処理で無機酸を用いる場合にはメタノールまたはエタノールを溶媒として用いる場合が多い。しかし、塩酸および硝酸を用いる場合には有機溶媒に水分がなくても酸から水分が供給されるため、間隙相が残分として溶け残る場合には、間隙相の水和物も残分として溶け残る可能性がある。なお、市販の無機酸の含有量(濃度)は、塩酸で36%程度、硝酸で60~70%である。また、酢酸はほぼ100%である。

5.3.12 現状と課題

シリケート相を選択的に溶解し間隙相を抽出する方法としては、サリチル酸-メタノール処理がもっぱら用いられている。高島らは、純薬合成した間隙相に対する選択溶解実験を行い、アルミニートとフェライトは本方法によりほとんど溶解しないことを示している。一方で、高島らは30分で処理を終了しているのに対し、鶴見らは3時間程度を必要としているなど、実験条件の研究に関してはなお不明な点もある。引き続き詳細な基礎データの蓄積が必要と考えられる。また、サリチル酸-メタノール処理とサリチル酸-アセトン-メタノール処理の差異や定量精度などについて議論している研究は確認した範囲では見出せなかった。これらの溶解方法で残分量がどのように異なるのかについては今後比較検討が必要と考えられる。サリチル酸処理によって得られる残分をさらに処理を加えてフェライトを抽出する技術(硝酸-メタノール処理、1N 酢酸処理、温水処理など)についても、溶解条件が確立されておらず、さらなる検討が必要と考えられる。

5.4 クリンカー鉱物を抽出する物理的方法

5.4.1 重液分離方法

(1) 概要

クリンカー鉱物の重液分離方法は、各クリンカー鉱物の密度の違いを利用して、所定の密度に調整した重液を用いてクリンカー鉱物を選択的に分離する方法である。しかしながら、各クリンカー鉱物を粉末にした場合、個々の粉末粒子は複数のクリンカー鉱物で構成されている場合が多いので、重液分離を行っても单一相を得ることは難しい。そのため、重液分離は分離技術としてではなく濃縮技術として使用されている。山口ら¹⁷⁾は、選択溶解法と重液分離方法などの技術を組み合わせてクリンカー鉱物の抽出方法を報告している。主な重液と比重調整用液を表-5.14に示す。また、クリンカー鉱物の密度データを表-5.15に示す。

表-5.14 重液と比重調整用液の密度³¹⁾

化合物名	化学式	密度(g/cm ³)
ヨウ化メチレン	CH ₂ I ₂	3.32
四臭化アセチレン	CHBr ₂ CHBr ₂	2.97
キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	o- : 0.88、m- : 0.86、p- : 0.86
ベンゼン	C ₆ H ₆	0.88
四塩化炭素	CCl ₄	1.59

表-5.15 クリンカー鉱物の密度(g/cm³)³²⁾

エーライト	ビーライト	アルミニート	フェライト
3.17	3.28	3.03	3.73

(2) 実施例(山口ら¹⁷⁾)

クリンカーを88 μmのふるいを全通するように粉碎する。次にクリンカー粉末10kgを無水アルコール(無水アルコール量は未記載)に入れて沈降分離を行い、20 μm以下の粒子を沈降分離によって

集める。詳細は記載されていないが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下を試料とする理由は、粒径が大きいと各クリンカー鉱物の平均密度となり、重液分離ができなくなる恐れがあるためと考えられる。さらに、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子は無水アルコールの上澄み液中に存在しているはずであるので、ろ過操作により回収していると思われる。次に、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の試料3kgをマグネチックセパレーターを用いて、フェライトがほとんど残っていない試料になるように300g程度まで分離する。さらに重液および遠心分離装置を用いて重液分離を行いエーライトとビーライトを集め。重液にはメチレンアイオダイド (Methylene iodide : CH_2I_2 ; 別名：ヨウ化メチレン、ジョードメタン) とベンゼンの混合物を用いる。分離し易さはクリンカーごとに異なるが、エーライトは容易で、ビーライトはフェライトとエーライトが付着する傾向が一般的にあると山口らは説明している。なお、一連の操作ではアルミネートの分離についての詳細な記載はないが、沈降分離の処理ではアルミネートは密度が小さく粒径も小さいため $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の部分に入るため除去できないことが推測される。しかし、アルミネートはフェライトに及ばないもののシリケート相に比べれば多くの鉄成分を要していることから、マグネチックセパレーターによりある程度除去されることが考えられる。図-5.27に重液分離により良く分離できたと記載されている試料の粉末X線回折図を示す。

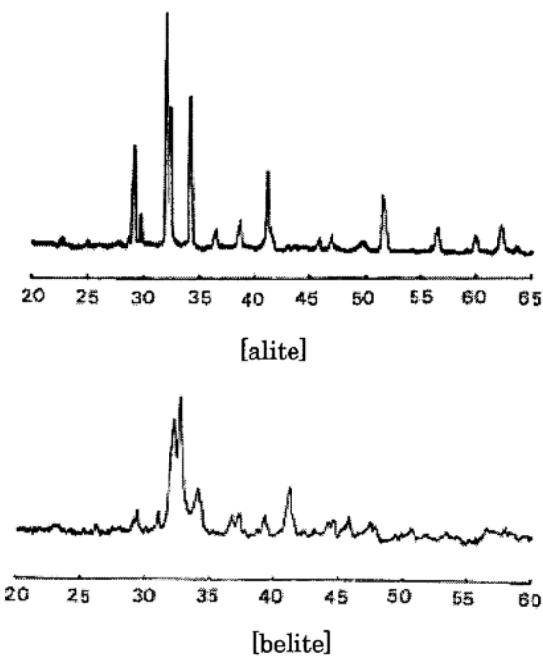


図-5.27 重液分離したエーライトとビーライトの粉末X線回折図¹⁷⁾

(3) 適用例(大門ら³³⁾)

大門ら³³⁾は、普通ポルトランドセメントからKOH-サッカロース処理により間隙相とセッコウの選択溶解を行い、エーライトとビーライトを残分として得た。さらに選択溶解の残分を比重3.22に調製した重液を用いてエーライトとビーライトを分離した。また、普通ポルトランドセメントクリンカーからサリチル酸-メタノール処理によりシリケート相を選択溶解し、残分として間隙相を得た。さらに硝酸-メタノール処理によりアルミネートを選択溶解し、フェライトを得た。各クリンカー鉱物の粉末X線回折図を図-5.28に示す。

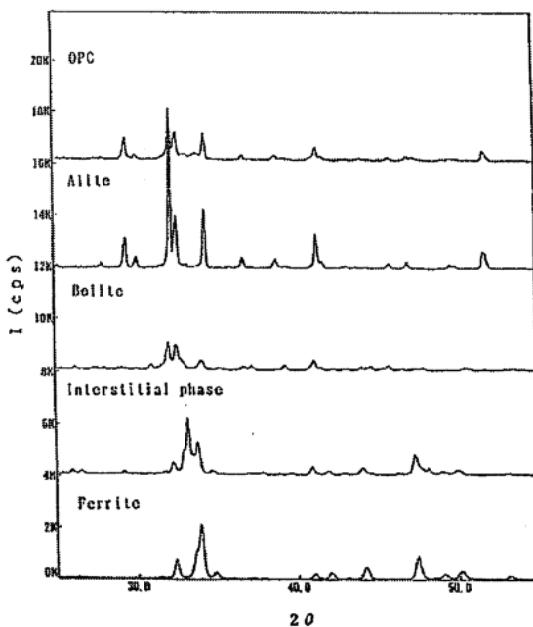


図-5.28 選択溶解法と重液分離方法を用いて作製した試料の粉末X線回折図³³⁾

5.4.2 粒径分離方法

(1) 概要

この方法は、各鉱物の平均的な粒径の大きさを利用した沈降分離により、小径の間隙相を除去した後、大径のシリケート相に多く付着している間隙相も除去して、シリケート相の単粒に富んだ部分を得る物理的な手法である。完全に間隙相を除去することはできないため、濃縮方法と考えられる。小野ら³⁴⁾はセメント中のエーライトおよびビーライトの粒径は、5~60 μmの範囲内に大部分が入ると報告している。なお、沈降分離はストークスの定理に従い、試料の粒径と密度により沈降速度が決まり、同一の密度であるとすると粒径が小さい試料が後から沈降する。

(2) 実施例(小野ら³⁴⁾)

セメント試料を無水変性アルコール中に分散させ、沈降分離により20 μm以下の粒子を除去する。20 μm以上の部分は110°Cの空気浴中で乾燥させる。セメントに含まれるセッコウは可溶性無水セッコウとなる。この部分は粗粒をかなり含み、エーライトやビーライトが間隙相と固く結びつけられているため、62 μmのふるいで粗粒部分を除く。得られた約20~60 μmの粒子はエーライトおよびビーライトの単粒に富んだ部分である。

5.4.3 磁気分離

間隙相中のフェライトの磁性に着目し電磁鉱物分離機(マグネチックセパレーター)により抽出する方法である。山口ら¹⁷⁾が適用しているが、装置の仕様や使用条件等は不明である。

5.5 フリーライムの定量方法

5.5.1 概要

フリーライムの定量方法としては、主に化学分析による方法、及びX線回折(XRD)による方法が挙げられる。化学分析による方法は、通常、特定の溶媒を用いてクリンカー中もしくはセメント中のフリーライムのみを選択的に溶解させ、これを滴定などの方法で定量することから、選択溶解法に分類される。XRDによる方法は、主にクリンカー中のフリーライムの定量に用いられ、CaOの特定の回折ピーク(CuK α 線の場合、 $2\theta \approx 37.4\text{deg.}$)の強度から含有量が測定される。XRDによる方法は、測定の簡便さや迅速さからセメント工場のオンラインクリンカー分析システムなどで採用されている^{35), 36)}。

ここでは、選択溶解法によるフリーライムの定量分析法について示していく。

5.5.2 原理

選択溶解によるフリーライムの定量には様々な方法が提案されている(表-5.16参照)。そのうちのいくつかは標準化されている。代表的なものとしては、エチレングリコール法、グリセリンーアルコール法、アセト酢酸エステル法などが挙げられ、それぞれ現在のセメント協会標準試験方法(JCAS I-01 : 1997「遊離酸化カルシウムの定量方法」³⁷⁾; 以下、JCAS A法、B法)、ASTM C114-05 “Standard Test Methods of Chemical Analysis of Hydraulic Cement”³⁸⁾などの標準試験方法として採用されている。これらの方法は、フリーライムの抽出に用いる溶媒のほか、抽出時間、抽出溶液の滴定方法、滴定液の種類などの細部はそれぞれ異なっているものの、基本的な原理や手順はほぼ共通している。すなわち、いずれの方法も「抽出用溶媒によるフリーライムの選択溶解操作」→「溶液または溶媒の滴定」→「予め測定した滴定液の酸化カルシウム相当量よりフリーライム量を算出」の流れで定量が行われる(図-5.29参照)。

表-5.16(a) 選択溶解法によるフリーライムの定量方法例の比較

No	手法	試料	抽出溶媒	抽出温度・時間
1	セメント協会標準試験方法 【A法】エチレングリコール法	1g	エチレングリコール40mL	$80 \pm 5^\circ\text{C} \cdot 5\text{分}$
2	セメント協会標準試験方法 【B法】グリセリンーアルコール法	1g	グリセリン(1容)– エチルアルコール(5容) : 40mL	煮沸。無色 になるまで
3	ASTM [A法：修正Franke法] アセト酢酸エステル法	1g	アセト酢酸エチル(3容)– イソブチルアルコール(20容) : 70mL	煮沸・15分
4	ASTM [B法：硝酸ストロンチウム迅速法] グリセリンーアルコール法	1g	グリセリン(2容)–エチルアルコール(1容) : 60mL–無水硝酸ストロンチウム(溶解促進剤) : 2g	煮沸・20分
5	エチレングリコール法	1g	エチレングリコール(50mL)	$80-85^\circ\text{C} \cdot 5\text{分}$
6	エチレングリコール法	1g	エチレングリコール(50mL)	80°C ($60-90^\circ\text{C}$ 可) 伝導度一定まで(5分)
7	エチレングリコール法		エチレングリコール(5容) –アセトニトリル(1容)	室温、pH変化 なくなるまで
8	酢酸アンモニウム法	1g	酢酸アンモニウム(0.004N) –エタノール(50-100mL)	煮沸
9	電磁波抽出法	0.1-0.2g	エチレングリコール(5mL)	$65-70^\circ\text{C} \cdot 45\text{秒}$

表-5.16(b) 選択溶解法によるフリーライムの定量方法例の比較

No	抽出後の操作	指示薬	滴定液	備考	文献
1	溶液を直接滴定	フェノールフタレン	酢酸アンモニウム(16g) —エチルアルコール (1L)		37)
2	溶液を直接滴定	フェノールフタレン	酢酸アンモニウム(16g) —エチルアルコール (1L)		37)
3	吸引ろ過	チモールブルー	過塩素酸(22mL)— イソプロピルアルコール(1000mL)		38)
4	吸引ろ過	フェノールフタレン	酢酸アンモニウム(16g) —エチルアルコール (1L)		38)
5	ガラスフィルター吸引ろ過	フェノールフタレン	0.05N HCl	試料ブレーン、抽出温度 (50~100°C)、時間(5分~3時間) の影響検討	39)
6	溶液伝導度を直接測定	—	—	電気伝導度法、測定15分程度	40)
7	溶液を直接滴定	—	安息香酸(0.2N)— イソプロパノール溶液	自動滴定。KOHで抽出溶媒の pHを9.25に調整、水和試料中心	41)
8	吸引ろ過	Patten & Reeder's (P & R)	EDTA		42)
9	吸引ろ過	メチルレッド— プロモクレゾール グリーン	塩酸(9mL)-水(11)	800W、2450MHzの 家庭用電子レンジ使用	43)

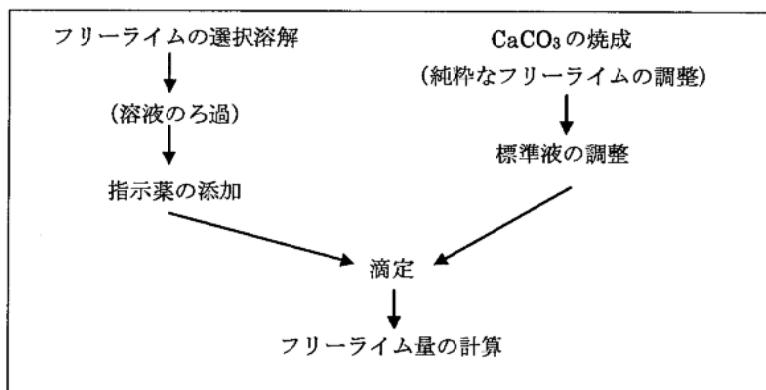


図-5.29 フリーライム定量の共通フロー

はじめに、試料を抽出用の溶媒中に分散させ、全てのフリーライムを溶液中に抽出させる。このとき、各試験方法により定められた温度に溶媒を加熱し、試料中の全てのフリーライムを溶液中に溶解させる。

続く滴定操作では、フリーライムを溶解させた溶液、もしくはそれをろ過した溶媒中に指示薬を添加し、滴定用の標準液を滴下し、滴定を行う。滴定用の標準液には、酢酸アンモニウム—エタノール溶液(エチレングリコール法およびグリセリン—アルコール法)や過塩素酸—イソブチルアルコール溶液(アセト酢酸エステル法)等が用いられる。標準液は、予めその「酸化カルシウム相当量」を求めておく必要がある。「酸化カルシウム相当量」とは、滴定標準液1mLに対応する酸化カルシウム量のことであり、既知量の酸化カルシウムを加えた混合溶液を滴定するのに要した

滴定液の量から、式-5.1によって求められる。なお、酸化カルシウムは、試薬の炭酸カルシウムを900～1000℃に強熱して脱炭酸させて調製し、この溶液をフリーライムの分析操作と同様の手順で滴定する。そのさい要した滴定液の量および溶媒に加えた酸化カルシウムの量から、滴定標準液の酸化カルシウム相当量を求める。

$$\text{滴定標準液の酸化カルシウム相当量(g/ml)} = \frac{\text{酸化カルシウムの質量(g)}}{\text{滴定標準液の使用量(ml)}} \quad (\text{式-5.1})$$

最後にフリーライム量を、滴定に使用した標準液の量から式-5.2を用いて算出する。

$$\text{フリーライム量(%)} = \frac{\text{滴定標準液使用量(ml)} \times \text{滴定標準液の酸化カルシウム相当量(g/ml)}}{\text{試料の質量(g)}} \times 100 \quad (\text{式-5.2})$$

一方、エチレングリコール法では、滴定以外に電気伝導度計によってフリーライムの定量を行うことも可能である。これは、抽出溶液の電気伝導度と溶出フリーライム量との間に一定の関係があることを利用する(図-5.30)。この方法ではフリーライム量が既知の試料を用い、予め伝導度とフリーライム量の関係を求めておき、試料における電気伝導度の読み取り値からフリーライム量を求める。

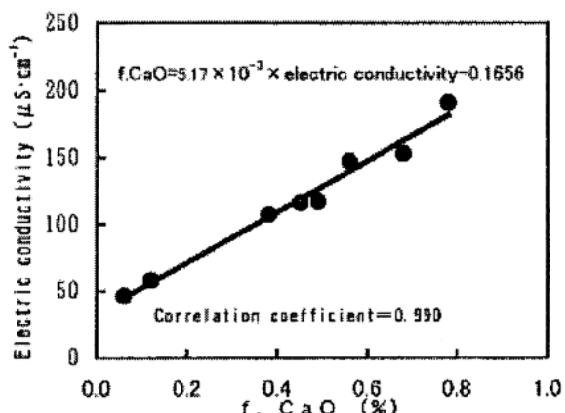


Fig.5 Calibration curve for determination of free lime in cement

図-5.30 フリーライム量と電気伝導度の関係⁴⁰⁾

5.5.3 一般的分析手順と分析上の注意点

フリーライムの具体的な分析手順は、JCAS A法及びB法³⁷⁾やASTM C114-05³⁸⁾に示されているので、詳細に関してはそれらを参照されたい。ここでは、それぞれの方法についてその流れを簡単に示す。

(1) エチレングリコール法(セメント協会標準試験方法 JCAS I-01-1997 A法³⁷⁾)の分析手順

(a) フェノールフタレン指示薬の調製

フェノールフタレン1gをエチルアルコール100mLに溶解させる。滴定の際の指示薬として被滴定溶液に添加して用いられる。

(b) 酢酸アンモニウム標準液の調製と酸化カルシウム相当量の測定

酢酸アンモニウム標準液は滴定液として用いられる。酸化カルシウム量が既知なエチレングリコール溶液の滴定に要した量から、本標準液の「酸化カルシウム相当量」を求めておく。

酢酸アンモニウム16gをエチルアルコール1Lに溶解させ、これを酢酸アンモニウム標準液とする。炭酸カルシウムを電気炉中で900~1000°Cに加熱することによって酸化カルシウムを調整する。このようにして調製した酸化カルシウム0.02~0.03gを正確に秤量し、これにエチレングリコール(80±5°Cに調節)100mLおよびフェノールフタレン指示薬を数滴加え、酸化カルシウム量が既知のエチレングリコール溶液を調製する。本溶液をマグネティックスターーなどで攪拌しながら、5分間溶解させた後、酢酸アンモニウム標準液で滴定し、式-5.3により酢酸アンモニウム標準液の酸化カルシウム相当量を算出する。

$$E = \frac{m}{v} \quad (\text{式-5.3})$$

ここに、
E: 酢酸アンモニウム標準液の酸化カルシウム相当量

m: 酸化カルシウムの質量(g)

v: 酢酸アンモニウム標準液使用量(mL)

このときの化学反応は式-5.4の通りである(JCAS B法も同じ)。



(c) フリーライム量の測定

被検試料1gに、80±5°Cに加熱したエチレングリコール40mL、フェノールフタレン数滴を加え、マグネティックスターーなどで5分間攪拌し、フリーライムを抽出する。抽出後、酢酸アンモニウム標準液で滴定する。溶液が無色となる点を終点とする。式-5.5よりフリーライム量を算出する。

$$f.\text{CaO} = \frac{v \times E}{m} \times 100 \quad (\text{式-5.5})$$

ここに、
f.CaO: フリーライムの含有率(%)

v: 酢酸アンモニウム標準液使用量(mL)

E: 酢酸アンモニウム標準液の酸化カルシウム相当量(g/mL)

m: 試料の質量(g)

(2) グリセリンーアルコール法(セメント協会標準試験方法 JCAS I-01-1997 B法³⁷⁾)の分析手順

(a) フェノールフタレイン指示薬の調製

第5.5.3項(1)(a)に従う。

(b) グリセリンーアルコール溶媒の調製

グリセリン1容とエチルアルコール5容とを混合し、本混合液1Lに対してフェノールフタレイン指示薬2mLを加える。被検試料中のフリーライムを選択抽出するための溶媒として用いられる。

(c) 酢酸アンモニウム標準液の調製と酸化カルシウム相当量の測定

酢酸アンモニウム16gをエチルアルコール1Lに溶解させ、これを酢酸アンモニウム標準液とする。炭酸カルシウムを電気炉中で900~1000°Cに加熱することにより酸化カルシウムを調製する。酸化カルシウム0.05~0.06g(正確に秤量)を三角フラスコに入れ、これにグリセリンーアルコール溶媒40mLおよび無水塩化バリウム0.5gを加え、酸化カルシウム量が既知のグリセリンーアルコール溶液を調製する(ちなみに、無水塩化バリウムはフリーライムの溶出を促進するため、分析所要時間を短縮する効果がある)。三角フラスコに冷却器をつけて本溶液を煮沸し、溶液が赤色になったら酢酸アンモニウム標準液で滴定する。煮沸しながら溶出と滴定を繰り返し、30分間煮沸を継続しても色が現れなくなったときを終点とする。滴定に要した滴定液の量から、式-5.3と同様に酢酸アンモニウム標準液の酸化カルシウム相当量を算出する。

(d) フリーライム量の測定

被検試料1gに、グリセリンーアルコール溶媒40mLおよび無水塩化バリウム0.5gを加え、前項と同様に煮沸と滴定を繰り返す。最後に30分間煮沸しても色が現れなくなったときを終点とする。滴定に要した酢酸アンモニウム標準液の量から、式-5.5と同様にフリーライム量を算出する。

(3) 修正フランケ法(ASTM C114-05 28.2 Test Method A³⁸⁾)の分析手順

(a) 標準過塩素酸溶液(0.2N)の調製

濃度70~72%の過塩素酸22mLをイソプロピルアルコールに加えて1000mLとする。この溶液の標定は、次による。

第一次標準炭酸カルシウム0.1000gを白金るつぼにはかり入れ、900~1000°Cで強熱し、デシケーター中で室温まで冷却してから質量をはかり、0.0001g表示で恒量となるまで繰り返す。秤量は、水分及び炭酸ガスの吸着を避けるように迅速に行う。次いで乾燥した三角フラスコに移し入れる。再び白金るつぼの質量0.0001gまではかり、移し入れたCaOの質量を求め、滴定を行う。滴定の手順は後述の(d)に従う。

標準過塩素酸溶液の酸化カルシウム相当量の算出は、式-5.3に準ずる。

(b) アセト酢酸エチルーイソプロピルアルコール溶媒の調製

アセト酢酸エチル3容にイソプロピルアルコール20容を混合する。

(c) チモールブルー指示薬の調製

チモールブルー指示薬0.1gをイソプロピルアルコール100mLに溶解する。

(d) 試料の滴定

微粉試料1.0000gをはかり、乾燥した三角フラスコ250mLに移し入れる。ガラス球4, 5粒を加える。次いでアセト酢酸エチル-イソプロピルアルコール溶剤70mLを加え、混合して試料を分散させる。

次に、三角フラスコを還流冷却器に取り付けて煮沸させ、15分間還流させる。その後三角フラスコを還流冷却器より取り外し、密栓をして室温まで急冷する。吸引ろ過装置を用いて、試料溶液を吸引ろ過する。フラスコ及び残渣をイソプロピルアルコールを少量(10~15mL)ずつ用いて洗浄し、全量50mLを使い切る。ろ液にチモールブルー指示薬12滴を加え、直ちに標準過塩素酸溶液(0.2N)で青色から黄色への最初の変色点まで滴定する。

(e) フリーライム量の測定

フリーライム量の算出は、式-5.5に準ずる。

(4) 迅速Sr(NO₃)₂法(ASTM C114-05 28.3 Test Method B³⁸⁾)の分析手順

(a) 標準酢酸アンモニウム溶液(0.005g CaO/mL)の調製

標準酢酸アンモニウム溶液の調製は、除湿した酢酸アンモニウム16gを、乾燥して清浄した栓付容器内でエタノール1Lに溶解する。この溶液の標定は、後述の(d)の操作に従う。

炭酸カルシウム約0.1gを白金るつぼにはかり入れ、900~1000°Cで恒量になるまで強熱する。デシケーター中に入れ、室温まで冷却し算量を行う。0.0001gの桁が恒量になるまで繰り返す。この時の秤量は、空気中の炭酸ガス及び湿分の吸着を避けるため迅速に行う。

焼成した炭酸カルシウムを、直ちに粉碎することなく三角フラスコ250mL(グリセリン-アルコール溶剤及び硝酸ストロンチウム容器)に移し入れ、再び白金るつぼを0.0001gまではかり、酸化カルシウムの質量を定量する。酸化カルシウム相当量の換算は式-5.3に準ずる。

(b) フェノールフタレン指示薬の調製

フェノールフタレン0.1gをエタノール(2B型※1)100mLに溶解する。

※1：99.5%エタノール、0.5%ベンゾールの混合液。ただし、イソプロピルアルコールも使用可能。

(c) グリセリン-エタノール(1+2)溶剤の調製

グリセリン1容とエタノール(2B型)2容を混合する。この溶液1Lに対して、フェノールフタレン指示薬2mLを加える。

(d) 試料の滴定

グリセリン-アルコール溶剤60mLを乾燥して清浄な平底三角フラスコ250mLに加える。無水硝酸ストロンチウム2gを加え、溶剤の色調が、やや紅色になるまでNaOHを溶かしたエタノール溶液を滴加して調節する。(無水硝酸ストロンチウムもフリーライムの溶出を促進するため、分析所要時間を短縮する効果がある)。微粉碎した試料1.000gをフラスコにはかり、被覆した攪拌子を加え、直ちに水流冷却管を取り付ける。

加熱式マグネットィックスターに乗せて、煮沸しながら20分間ゆるやかに攪拌する。冷却管

をはずして、フラスコの内容物をろ過するため、小型ポリエチレン製プラナーろう斗を減圧し、横倒に接続部の付いた250mLろ過容器にろ過する。ろ液を煮沸し、直ちに標準酢酸アンモニウム溶液を用いて無色となるまで滴定する。

(e) フリーライム量の測定

フリーライム量の算出は式-5.5に準じ、0.1位に丸めて表示する。

(5) 分析上の注意点

(a) 試料の取り扱い上の注意点

選択溶解法によるフリーライムの定量分析では、フリーライムと同時に水酸化カルシウムも定量される。これは上述の全ての方法に共通する。

製造直後のクリンカーには、水酸化カルシウムが含まれることはない。しかし、フリーライムは水との反応性が高いため、特にクリンカーを粉碎した状態でしばらく置いておくと、時間の経過とともに空気中の水分と反応し、水酸化カルシウムへと容易に変化する。この変化自体は誤差要因ではない。しかし、クリンカーが粉碎されてから一定以上の時間がたつと、クリンカーの主要鉱物も空気中の水分と反応し、フリーライム由来以外の水酸化カルシウムが生成する。これは、定量値に正誤差を与える。

以上の点を考慮すると、上述の定量操作は粉碎後できるだけ早いうちに行なうことが望ましい。やむを得ず、それが不可能な場合は、できるだけ試料が吸湿しないよう細心の注意が必要である。

(b) 選択溶解時の注意点

上述の4法のうちJCAS A法では $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ となるよう温めながらフリーライムを溶解させる。温度が低いとフリーライムが完全に溶解するのに長い時間を要することとなり、分析結果は低く出る。逆に、温度が高すぎるとフリーライム以外のカルシウム塩の分解などにより分析値が高くなる。

一方そのほかの分析方法において、常に沸騰させておくこと以外に溶解温度を特に気にする必要がないのは、これら溶媒の沸点がほぼJCAS A法の加熱温度と一致しているためである。

(c) 滴定時の注意点

上述の4法のうちASTMの両法では選択溶解後、溶液の吸引ろ過を行う。これにより、これ以降の操作において、セメント主要鉱物等のフリーライム以外のカルシウム塩からの酸化カルシウムの溶解を防ぐことができる。一方で、JCASの両法では、特に吸引ろ過等を行わないため、その後の操作中にわずかながら酸化カルシウムが溶解する。ゆえに、滴定操作はできるだけ短時間、かつ試料毎で一定の時間で行う必要がある。

また、滴定では、試料によっては終点すなわち色の変わり目の判断が難しい場合もあり、誤差を生じる要因になりやすいので注意する必要がある。測定者個人や測定者間で一定の基準を設けるなどの配慮が必要である。

(d) 電気伝導度計によるフリーライムの定量時の注意点

エチレングリコール法では、滴定以外に電気伝導度計によってもフリーライムの定量を行うことが可能であるということは、上述の通りである(第5.5.2項参照)。ただし、図-5.31に示すよう

に、溶液の温度が高くなるほど電気伝導度は高くなること、また抽出の開始から電気伝導度は増大し、3分程度でほぼ一定になることが示されている。ゆえに電気伝導度の値には、例えば5分後の計測値など、一定になった時点の値を用いる必要がある。

また、フリーライム以外の主な溶解成分である水溶性アルカリ等の濃度が大きく異なる試料では、これらの溶出が電気伝導度に影響を与え、結果的に検量線が変化することも考えられる。ゆえに検量線作成用の試料と測定試料では、水溶性アルカリの濃度が同程度であることが望ましい。文献では、 SO_3 濃度が0.82～0.97%、 Na_2Oeq 濃度が0.47～0.69%の範囲のクリンカーでは同一の検量線で問題がないことを確認している⁴⁰⁾。

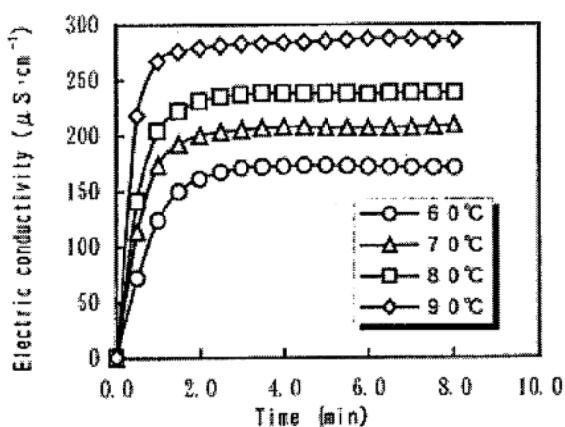


図-5.31 電気伝導度の経時変化⁴⁰⁾

5.5.4 定量精度および測定条件の影響

(1) 各分析方法による定量値の比較

表-5.17にはJCAS A法(エチレングリコール法)とJCAS B法(グリセリンアルコール法)の定量値の比較実験結果について示す。同表から、ほぼ同じ分析結果が得られることが分かる。

表-5.17 エチレングリコール法(A法)とグリセリンアルコール法(B法)による遊離酸化カルシウムの分析結果(%)³⁷⁾

試験所	試料1			試料2		
	A法	B法	A法-B法	A法	B法	A法-B法
a	0.75	0.76	-0.01	1.42	1.37	+0.05
b	0.74	0.77	-0.03	1.28	1.38	-0.10
c	0.72	0.66	+0.06	1.61	1.52	+0.09
d	0.77	0.66	+0.11	1.44	1.27	+0.17
e	0.76	0.78	-0.02	1.36	1.20	+0.16
f	0.62	0.63	+0.01	1.26	1.38	-0.12
g	0.68	0.68	0.00	1.42	1.36	+0.06
h	0.66	0.76	-0.10	1.38	1.35	+0.03
平均	0.71	0.71	0.00	1.40	1.35	+0.04

A法：エチレングリコール法

B法：グリセリンーアルコール法

表-5.18には、エチレングリコール法とASTM法との比較実験結果について示す。やはり同様に、よい一致が確認されている。これらにより、JCAS A法(エチレングリコール法)では、より迅速に、他の手法と同様の結果が得られることが明らかとされている。

表-5.18 エチレングリコール法とASTMグリセリンアルコール法との比較³⁹⁾
Comparison of Methods

Sample*	Free CaO (%)		ASTM
	Ethylene Glycol		
CCRL #53	0.61		0.63
CCRL #55	0.81		0.83
CCRL #57	0.56		0.57
CCRL #59	0.77		0.75
CCRL #60	0.54		0.53
CCRL #61	1.18		1.25
CCRL #62	1.36		1.36

*As-received cements (Blaine: approx. 3000 cm²/g) extracted for 5 min at 80-85°C. Excellent agreement is shown between the two methods.

(2) 各種測定条件の影響

表-5.19にはエチレングリコール法における溶出温度の影響検討結果を示す。溶出時間は5分とし、溶出温度を変えてJCAS B法との比較を行った。溶液の温度が低い場合、カルシウムの溶出が遅くなり分析値が低くなる。一方温度が高いと、カルシウム塩の分解などにより分析値が高くなる。したがって溶出温度は75~85°Cの範囲で制御する必要がある。

表-5.19 エチレングリコール法による遊離酸化カルシウムの分析に及ぼす溶出温度の影響(%)³⁷⁾

試験所	溶出温度									
	70°C		75°C		80°C		85°C		90°C	
	分析値	平均値	分析値	平均値	分析値	平均値	分析値	平均値	分析値	平均値
e	0.75	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.78	0.78	0.86	0.85
	0.76		0.76		0.76		0.78		0.84	
f	0.63	0.60	0.58	0.62	0.60	0.59	0.65	0.60	0.61	0.65
	0.56		0.65		0.58		0.56		0.56	
g	0.49	0.40	0.67	0.68	0.66	0.66	0.77	0.75	0.86	0.92
	0.31		0.68		0.65		0.72		0.97	
h	0.67	0.67	0.66	0.66	0.67	0.66	0.76	0.75	0.70	0.70
	0.67		0.66		0.64		0.73		0.69	
平均	0.61		0.68		0.67		0.72		0.78	
標準偏差	0.13		0.051		0.061		0.070		0.109	
B法	グリセリン-アルコール法									

B法: グリセリン-アルコール法

表-5.20にはエチレングリコール法によるフリーライムの溶出時間と分析値の関係について示す。溶出時間が長いほど、試験所間の誤差が大きくなり、また測定値の平均も大きくなる傾向にあり、JCAS B法による測定値との乖離も大きくなる。これは長時間の溶出によるセメントの主要鉱物等からのカルシウムの溶出が原因と考えられる。ゆえに、同法では5分程度の溶出時間が最適であるといえる。

表-5.20 エチレングリコール法による遊離酸化カルシウムの分析の及ぼす溶出時間の影響(%)³⁷⁾

試験所	溶出時間							
	5分		10分		20分		30分	
	分析値	平均値	分析値	平均値	分析値	平均値	分析値	平均値
a	0.74	0.75	0.76	0.74	0.75	0.76	0.74	0.76
	0.76		0.72		0.76		0.78	
b	0.75	0.74	0.87	0.86	0.94	0.94	0.94	0.94
	0.72		0.84		0.93		0.93	
c	0.71	0.72	0.76	0.78	0.75	0.76	0.79	0.78
	0.73		0.79		0.76		0.76	
d	0.77	0.77	0.79	0.80	0.83	0.84	0.81	0.85
	0.77		0.81		0.85		0.89	
平均	0.74		0.79		0.82		0.83	
標準偏差	0.021		0.045		0.075		0.073	
B法	0.71							

B法：グリセリンーアルゴール法

表-5.21にはエチレングリコール法による試料の粉末度と定量値との関係を、ASTM法との比較で示す。溶出条件は溶出時間5分、溶出温度80～85°Cとしている。ブレーン比表面積が3000～6000cm²/g程度の範囲では、粉末度の違いが定量値に対して一定の影響を及ぼす傾向は認められず、定量値に大きな差はないといわれている³⁹⁾。

表-5.21 試料の粉末度がフリーライムの定量値に及ぼす影響³⁹⁾

Effect of Sample Fineness on CaO Extraction

Sample*	Fineness (cm ² /g Blaine)	Free CaO (%)	
		Ethylene Glycol	ASTM
Clinker A	2950	1.89	1.96
	5930	1.98	2.02
Clinker B	3110	1.57	1.58
	6100	1.46	1.38

*Clinker extracted for 5 min at 80-85°C

(3) その他の誤差要因

上述のように、溶出温度、溶出時間に加えて、溶出中の攪拌も定量値に影響を与えるため、これらの条件を一定にしないと、定量値に誤差を生じる要因となる。

表-5.22にはJCAS A法の攪拌による定量値の影響を示す。溶出温度80°C、溶出時間5分間で測定を行った。攪拌しない場合の分析値は低くなる傾向にあり、また、ばらつきも大きくなる。攪拌にマグネットィックスターラーを使用するのが望ましい。

表-5.22 溶出時の攪拌の有無が定量値に及ぼす影響³⁷⁾

試験所	攪拌あり		攪拌なし	
	分析値	平均値	分析値	平均値
a	1.43	1.42	1.43	1.42
	1.41		1.41	
b	1.29	1.28	0.94	0.96
	1.26		0.97	
c	1.60	1.61	0.46	0.41
	1.62		0.36	
d	1.43	1.44	1.38	1.35
	1.46		1.32	
e	1.35	1.36	1.36	1.36
	1.36		1.37	
f	1.25	1.26	0.96	1.03
	1.28		1.10	
g	1.41	1.42	1.44	1.43
	1.41		1.42	
h	1.37	1.38	1.28	1.30
	1.40		1.31	
i	1.38	1.37	1.33	1.32
	1.36		1.31	
平均	1.39		1.18	
標準偏差	0.102		0.331	
B法	1.35			

B法：グリセリンーアルコール法

5.5.5 現状と課題

以上のように、抽出操作、適定溶液、及び抽出時間等の異なる様々な手法が提唱されており、各種標準試験方法として実用化されている。しかし、どの方法においても原理は同等であり、ほぼ同じ結果が得られることもわかっている。ゆえに、現状では迅速に測定を行うことができ、かつ定量結果が安定しているJCAS I-01のA法が現存する中で最も優れた手法であると考えられる。また、同法を応用した電気伝導度計による測定法も提案されており⁴⁰⁾、こちらはXRDによる手法同様に測定の迅速かつ簡便さゆえ、クリンカーの自動工程管理にも活用されている。ただし、同法においても抽出時の温度・時間の管理、攪拌の影響など、定量精度を悪化させる要因は少くないでの、測定者には若干の習練が必要である。

5.6 ペリクレースの定量方法

5.6.1 概要

化学的手法によるペリクレースの定量には、様々な方法が提案されている。主たるものとその概要及びその問題点を、表-5.23に示す。

表-5.23に示した手法は、いずれも、任意の溶媒中でのペリクレースの選択溶解による定量を基本としている。BT法⁴⁴⁾及びTK法⁴⁵⁾では、選択溶解後に磷酸マグネシウム等として析出させ、その重量を計量することにより、定量する。一方、ANM法⁴²⁾及び改良BT法⁴⁶⁾では選択溶解後にEDTAによる錯滴定を適当な指示薬を用いて行う。

表-5.23 化学的手法によるペリクレースの定量方法の概要

名称	概要	抽出時間	問題点	文献
BT法	グリセリンとアルコールの混合溶液中で硝酸アンモニウムと試料を溶かし、ペリクレースを抽出・ろ過する。ろ液に $\text{NH}_4\text{NaHPo}_4$ 溶液を加え、磷酸マグネシウムアンモニウムとして析出させ、計量する。	1~5時間	本条件では、主にカルシウムシリケート相が溶解しており、それらに固溶するマグネシウムをペリクレースとして計算していると考えられる ⁽⁴⁷⁾ 。	44)
TK法	冰酢酸とメタノールの混合溶液中で塩化アンモニウムと試料を溶かし、ペリクレースを抽出・ろ過する。ろ液に $\text{NH}_4\text{NaHPo}_4$ 溶液等を加え、磷酸マグネシウムアンモニウムとして析出させ、計量する。	20~30分	本条件ではおおよそ、ペリクレースとカルシウムシリケート相がともに溶解しており、定量値に正誤差を与える可能性がある ⁽⁴⁷⁾ 。	45)
ANM法	エタノール中に硝酸アンモニウムと試料を溶かし、ペリクレースを抽出・ろ過する。ろ液のpHを調整し、EDTAと混合指示薬及びP&R指示薬を用いて、マグネシウム量を定量する。	30分	BT法と同等の結果が出ること ⁽⁴²⁾ 。	42)
改良BT法	グリセリンとエタノールの混合溶液中で硝酸アンモニウムと試料を溶かし、ペリクレースを抽出・ろ過する。ろ液のpHを調整し、EDTAとP&R指示薬およびチモール・フタレオクソン指示薬を用いて、マグネシウム量を定量する。	2時間	特になし、ペリクレース添加量と、本手法による定量値はほぼ一致し、再現性も高い ⁽⁴⁶⁾ 。	46)
(BT法及びTK法の評価)				47)

このうち、BT法とTK法は、Paluch⁽⁴⁷⁾により評価されており、その定量性については疑問視されている。図-5.32にはその評価結果の一部を示す。同図より、BT法ではペリクレースの大部分が溶解せずに析出物中に残っている。ゆえに、本方法で定量されるマグネシウム量は、多くがカルシウムシリケート相中に固溶しているマグネシウム由来であると考えられる。また、TK法においてはペリクレースの大部分が溶解しているが、一方で、エーライト、ビーライトの多くも溶解しており、ゆえに結果として、ペリクレースのみならず、カルシウムシリケート相中に固溶するマグネシウムも定量している。すなわち測定結果に正誤差を与える可能性が大きい。

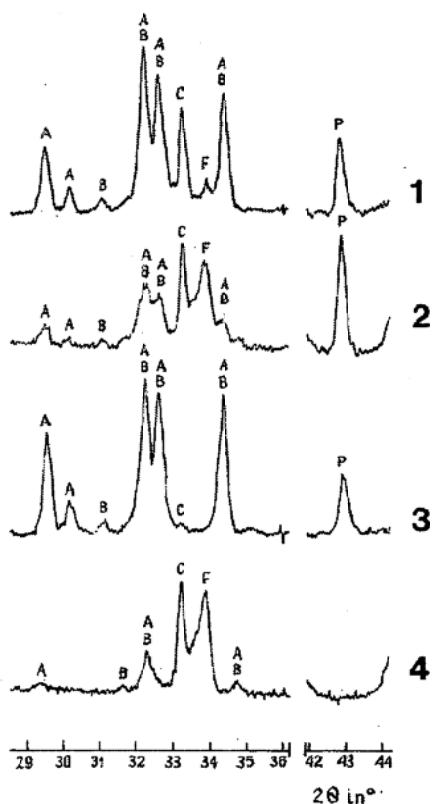


図-5.32 BT法及びTK法処理後の析出物のX線回折図⁴⁷⁾(1. 処理前クリンカー、2. BT法、4. TK法; A: エーライト、B: ピーライト、C: アルミネート、F: フェライト、P: ペリクレース)

一方、選択溶解後にEDTAによる錯滴定を行う手法に関しては、ANM法では、BT法との定量値の一一致が確認されている。ただし、上述の通り、BT法自体が、そもそも定量性に欠けることが指摘されており、本手法にも同様の懸念がなされる。もう一方の、改良BT法は再現性も高く、また精度も高い(表-5.24参照)ことが明らかとなっており、現状では最も信頼できる手法であると考えられる。ゆえに以下では、改良BT法によるペリクレースの定量方法についてその手順を示す。

表-5.24 ペリクレースの添加量と、改良BT法による定量値の関係⁴⁶⁾
Estimation of periclase in clinker.

	Sample	Estimated % MgO _r	% MgO by XRD
1	Clinker 1% MgO	0.95, 1.10, 0.90 (A.V. 0.98)	0.95
2	Clinker 1.5% MgO	1.45, 1.55, 1.50 (A.V. 1.50)	1.45
3	Clinker 2% MgO	2.10, 2.05, 1.90 (A.V. 2.01)	2.02
4	Clinker 4% MgO	3.95, 4.04, 3.90 (A.V. 3.96)	4.08

5.6.2 改良BT法による分析手順

文献46)の手順をここに紹介する。

- 1) 1gの試料と、4gの硝酸アンモニウムを60mLのエタノールとグリセリン(5:1)混合溶液中に入れ、2時間水浴中で溶かす(その間、3分毎にフラスコを振り混ぜる)。

- 2) 溶液をろ過し、残渣をエタノールで洗浄し、蒸留水を加え250mLとする。
- 3) 水酸化ナトリウム溶液でpH=12に調整し、0.01MのEDTAとP&R指示薬を用いて、カルシウムを滴定する。
- 4) pH=12としてチモール・フタレオクソン指示薬(青→紫、曇りがなくなるまで)でカルシウムとマグネシウムを同時に滴定する。
- 5) 3)と4)の差から、マグネシウム量を算出する。

5.6.3 現状と課題

上述の通り現状では、ペリクレースの化学的分析方法に関しては、改良BT法が最も精確かつ有効な手法であると考えられる。ただし、抽出に2時間かかること、また、滴定時にはpHの調整が必要、かつ、2種類の指示薬でそれぞれ滴定を行う必要がある等、操作に比較的時間がかかる。抽出時の温度、適正な指示薬の選択など、操作時間の短縮化・操作の簡素化等に検討の余地が残る。

5.7 アルカリ硫酸塩の定量方法

5.7.1 概要

クリンカー中に存在し得るアルカリ硫酸塩鉱物を表-5.25に示す。硫酸塩鉱物としては、アルカナイト(K_2SO_4)、アフチタライト($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$)、テナルダイト(Na_2SO_4)、カルシウムラングバイナイト($K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$)、無水セッコウ($CaSO_4$)が挙げられる⁴⁸⁾。これら硫酸塩鉱物のうち、アルカナイト、アフチタライト、テナルダイトは水溶性の鉱物であり、水と接することにより直ちに溶解する。一方、クリンカー中に生成する無水セッコウは不溶性または難溶性であり、接水直後に溶解するのはごく僅かである。カルシウムラングバイナイトの溶解性については、沢木らにより検討されており、 $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ 分子のうち、 K_2SO_4 部分はほぼ溶解するが、 $CaSO_4$ 部分はほとんど溶解しないことが確認されている。その結果 K_2O の溶解率は約90%と高い一方で、 SO_3 の溶解率は約20%となるとしている⁴⁹⁾。以上の知見に基づけば、硫酸塩として存在する Na_2O や K_2O は、ほぼ全量が水溶性アルカリとして水に溶解すると言える。

表-5.25 クリンカー中に存在する主なアルカリ硫酸塩⁴⁸⁾

化学式	和名	水への溶解性
K_2SO_4 (KS)	アルカナイト	水溶性
$K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (KS・2CS)	カルシウムラングバイナイト	部分的に溶解 ⁴⁹⁾
$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ (NS・3KS)	アフチタライト	水溶性
Na_2SO_4 (NS)	テナルダイト	水溶性
$CaSO_4$ (CS)	無水セッコウ	難溶性

表-5.25に示す硫酸塩鉱物は、すべてがクリンカー中に存在する訳ではなく、いずれの鉱物相が生成するかはクリンカー中の Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 の存在比などによって相平衡的に定まる。 $SO_3/(Na_2O + K_2O)$ のモル比が0.5以下の場合には、 SO_3 はほぼ全量がアフチタライトやアルカナイトなど水溶

性の硫酸塩として存在し、また0.5～1.0の場合には、アフチタライトやアルカナイトに加えてカルシウムラングバイナイトも生成するとされている。また、この比率が更に大きく1.0以上となる場合には、 SO_3 はシリケート相やアルミネートに固溶するかまたは無水セッコウを生成するとされている⁵⁰⁾。

また、 Na_2O 、 K_2O を含む硫酸塩鉱物の生成に関しては、これらの存在比により定まるところが大きい。一般的なクリンカー組成の場合、最大 $\text{K}/\text{Na}=3.0$ の組成を持つアフチタライトまたはこれに類似した組成の鉱物が主として生成され、 K_2O が相対的に多くなるとアルカナイトやカルシウムラングバイナイトも生成されるようになる。テナルダイトは K_2O に比べて Na_2O が非常に多い場合にしか存在しないとされている。

国内の一般的なクリンカーでは、 Na_2O や K_2O は SO_3 に比べて多く、また Na_2O に比べて K_2O が多く存在することから、アルカリ硫酸塩としてはアフチタライトを中心に少量のアルカナイトまたはカルシウムラングバイナイトなどの化合物として存在していると考えられている。実験的にはクリンカー中の SO_3 の増加により、アルミノサルフェート($\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{O}_{10}\text{S}$)や無水セッコウの生成も確認されている⁵¹⁾。

これらのアルカリ硫酸塩は、もっぱら水に溶解させることで抽出され、定量されている。

クリンカーおよびセメントに含まれる鉱物のうち、一般的な「水溶性」に属する鉱物としては、上述の K_2SO_4 (アルカナイト)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ (アフチタライト)などのアルカリ硫酸塩や NaCl や KC1 、 CaCl_2 などの塩化物塩が代表として挙げられる。これら鉱物は、セメントが水に接水すると同時に液相中に溶出する。

クリンカーおよびセメントから水で特定の成分を抽出する方法は、直接的に特定の鉱物の含有量を定量するものではなく、あくまでも水に溶出する化学成分を定量する目的で使用される。セメント協会標準試験方法JCAS I-04 : 2004「セメントの水溶性成分の分析方法⁵²⁾」では、水溶性の CaO 、 SO_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cl および OH^- について定量方法が示されているが、 CaO 、 SO_3 や OH^- は各種のクリンカー鉱物やセッコウが部分的もしくは全量溶解した結果であり、必ずしも特定の鉱物には起因していない。

しかし、水溶性の成分のうち Na_2O と K_2O については、アルミネートなどのセメント鉱物が溶解することによっても僅かに溶出するものと推測されるものの、その多くは水溶性のアルカリ硫酸塩が起源になっていると考えられる。また同様に、 NaCl や KC1 などの塩化物塩からの溶出も考えられるが、現状のポルトランドセメントにおいては、塩化物濃度はアルカリ濃度と比べて非常に小さいため、測定値に与える影響はごく僅かである。従って、アルカリ硫酸塩鉱物の含有量の指標として水溶性 Na_2O 、 K_2O を用いることが可能である。

本節ではアルカリ硫酸塩の間接的な定量方法として、水溶性 Na_2O (ws- Na_2O)および K_2O (ws- K_2O)の定量方法について、定量の原理や具体的な手順について示す。水溶性アルカリの定量方法として水抽出法は、定量精度や信頼性が高く、ほぼ確立された手法として標準的な試験方法が示されている。本節では、主にセメント協会標準試験方法JCAS I-04 : 2004「セメントの水溶性成分の分析方法⁵²⁾」に従い、その手順を示していくこととしたが、ASTM C114-05³⁸⁾の“17.2: Water-Soluble Alkalies”にも同様の試験方法があるため、こちらも簡単に紹介する。

5.7.2 原理

水に被検試料を加えたサスペンションを一定時間振とうし、試料中に含まれる水溶性のアルカリ硫酸塩を溶解させる。水に溶出したナトリウム、カリウムの量を原子吸光分析装置や炎光分析計によって測定し、セメント中に含まれる水溶性アルカリ($\text{ws-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ws-K}_2\text{O}$)を定量する。

本手法で測定されるのは、実際には水に溶出するナトリウムやカリウムの量であり、直接的なアルカリ硫酸塩鉱物の含有量ではない。しかしながら、前述の通り水に溶出したナトリウムやカリウムの大部分は水溶性のアルカリ硫酸塩を起源としていると推測できることから、アルカリ硫酸塩含有量の指標的な位置づけとして水溶性アルカリの分析結果を用いることが可能である。

5.7.3 一般的分析手順と分析上の注意点

(1) 水抽出法(セメント協会標準試験方法 JCAS I-04 : 2004⁵²⁾)の分析手順

(a) 装置・器具類

本分析で使用する装置・器具類を表-5.26に示す。

表-5.26 使用する装置・器具類

装置・器具・試薬	記事
(1) 振とう器	水平方向振とう幅4~5cm、振とう回数200回/分の条件で振とうできるもの
(2) 500mLポリ容器	セメント溶液を振とう・溶解処理するさいに使用。
(3) 105 μm試験用網ふるい	クリンカーの分析では、105 μmのふるいを全通するまで試料を粉碎する。セメントの分析では、不要である。
(4) 吸引ろ過設備一式	真空ポンプ、ブフナー漏斗など
(5) ろ紙No. 5B	振とう溶液の吸引ろ過に使用。
(6) 共栓付き三角フラスコ	振とう溶液を吸引ろ過し採取するさいの受器として使用。
(7) 原子吸光分析装置	JIS K0121による。
(8) 塩酸(1+1)	
(9) 炭酸カルシウム	アルカリ分析用試薬。カルシウム原液の調製に使用。
(10) 1000mg/lナトリウム標準液	JIS K 0035に準拠。原子吸光分析の検量用。
(11) 1000mg/lカリウム標準液	JIS K 0036に準拠。原子吸光分析の検量用。
(12) 1000mg/lカルシウム原液	炭酸カルシウム2.497g、塩酸(1+1)2mL、水より調製。
(13) 全量フラスコ(1000mL)	カルシウム原液の調製に使用
(14) ポリエチレン製瓶	カルシウム原液を保存。
(15) 全量フラスコ(1000mL)	試料溶液および検量線溶液の調整に使用。

(b) 試料溶液の調製

- クリンカー又はセメント試料30.0gを500mLのポリ容器に量り取り、蒸留水もしくはイオン交換水300mL(固/液比=10)を加え容器を密栓する。なお、クリンカーの分析では、水溶性

成分を完全に溶出させるため、 $105\text{ }\mu\text{m}$ の試験用網ふるいを全通するよう試料を粉碎する。

- 2) これを振とう器により、水平方向振とう幅4~5cm、振とう速度200回/分の条件で、室温下で10分間振とうする。
- 3) 振とう後、ポリ容器を立たせた状態で5分間静置する。
- 4) No. 5Bのろ紙を用いて吸引ろ過し、溶液を採取する。そのさい、受器には共栓付き三角フラスコなど密栓できる容器を用い、ろ過終了後は直ちに密栓し、溶液をよく混合する。
- 5) 100mLの全量フラスコに塩酸(1+1)2mL、試料溶液5mLを入れ、水を標線まで加える。[試料溶液1とする]
- 6) さらに、この溶液を100mLの全量フラスコに適量分取し(原子吸光分析装置の測定範囲に入るよう分取)、塩酸(1+1)2mLを入れ、水を標線まで加えて原子吸光分析用の測定溶液とする。

(c) 検量線用溶液の調製

- 1) 1000mg/lカルシウム原液の調製：①炭酸カルシウム2.497gを正確にビーカーに量り取り、30mL程度の水を加えて炭酸カルシウムを分散させる。②塩酸(1+1)20mLを徐々に加えて、炭酸カルシウムを溶解し、溶液を加熱して脱炭酸する。室温まで冷却した後、1000mLの全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加えてよく振り混ぜて、これをカルシウム原液とする。③カルシウム原液を保存する場合は、ポリエチレン製の瓶で保存する。
- 2) 検量線用標準溶液の作製：1000mg/lナトリウム標準液および1000mg/lカリウム標準液を段階的に全量フラスコ100mLに分取し、これに測定溶液とほぼ同じカルシウム濃度になる量の1000mg/lカルシウム原液および塩酸(1+1)2mLを入れ、標線まで水を加えてこれを検量線用の溶液とする。カルシウム原液の分取量は、例えば試料溶液を100倍希釈した場合は、カルシウム原液の希釈倍率も100倍(カルシウム濃度が10mg/l)になるよう調製する。

(d) 原子吸光分析装置による吸光度の測定

- 1) 検量線用溶液について、波長589.0nm(ナトリウム)および波長776.5nm(カリウム)の吸光度を測定する。ナトリウム濃度と波長589.0nmの吸光度の関係およびカリウム濃度と波長776.5nmの吸光度の関係を求め、それぞれの検量線とする。
- 2) 測定溶液について吸光度を測定する。測定は、検量線用溶液と同様に行い、作成した検量線から測定溶液中のナトリウム量およびカリウム量を求める。

(e) 水溶性酸化ナトリウム(ws-Na₂O)およびカリウム(ws-K₂O)の含有率の計算

式-5.6に基づき、算出する。

$$ws\text{-Na}_2\text{O} \text{ 又は } ws\text{-K}_2\text{O} = \frac{c}{m} \times \frac{100 \times 300}{v \times 5} \times 100 \quad (\text{式}-5.6)$$

ここに、ws-Na₂O, ws-K₂O: 水溶性酸化ナトリウム又は水溶性酸化カリウムの含有率 (%)

c: 測定溶液中の酸化ナトリウム量又は酸化カリウム量 (g/100mL)

m: 試料の質量 (g)

v: 測定溶液2に分取した試料溶液1の量 (mL)

(2) 水溶性アルカリ (ASTM C114-05 17.2³⁸⁾) の分析手順

ASTMにおける水溶性アルカリの具体的な分析手順について示す。

- 1) ビーカー1500mLに水300mL、炭酸カルシウム112.5gを加え、攪拌しながら徐々に塩酸500mLを加える。室温まで冷却した後、1000mLの全量フラスコにろ過し、水で定容としてよく混合する。この溶液は、CaO 63,000ppm(6.30%)に相当する。
- 2) 試料25gを三角フラスコ500mLにはかり入れ、水250mLを加える。ゴム栓をして室温のまま10分間連続して振とう混合する。乾燥したろ紙6種をブフナー漏斗に密着させて、受け用フラスコ500mLに静かに吸引ろ過する。この段階で洗浄は行わない。
- 3) ろ液から50mLを100mLの全量フラスコに分取し、塩酸(比重1.19)0.5mLを加える。さらに1)で調整した塩化カルシウム原液(63,000ppm CaO) 9.0mLを加え、水で定容とする。この操作で更に希釈する場合は、ピペットを用いて必要量を適当な容量の全量フラスコに分取する。尚、内標準法でも同様にして分取して、水で定容にしてよく混合する。
- 4) 精度の確かな炎光光度計或いは、原子吸光計を用いて、Na₂Oの定量条件を設定しウォーミングアップする。設定条件を変えないで、試料溶液を噴霧し指示値を記録する。試料溶液の指示値からNa₂Oの含有量に応じ、その前後の標準溶液を選んでから噴霧して、指示値を記録する。標準溶液の指示値は、通常の装置を検定する際の数値と1目盛以内で一致する。そうでない場合は、その標準溶液を用いて装置を再検定する。最終的には、未知試料溶液とその前後の標準溶液の指示値が、透過率又はメーター目盛りで、1目盛以内、または質量0.01%以内で一致するまで操作を行い、未知試料溶液は、2回の指示値の読み取りを平均して記録する。
- 5) 指示値が最大目盛りを越えた場合は、50mLを分取して100mLの全量フラスコに移し入れて定容まで希釈するか、或いは、新たな試料溶液を作成するため、セメント0.500gをはかり、塩酸2.5mL(5.0mLの代わり)を加える。セメント0.5gからシリカを除去する操作は、乾固した物質に塩酸1.25mLと約20mLの水を加え、加温、ろ過、そして洗浄する。この場合には、1)で調整した塩化カルシウム原液5mLを定容にする前に加えてから、標線まで希釈する。
- 6) 4)の操作を繰り返し、K₂O定量の測定条件に切り替えて設定し、測定する。Na₂OとK₂Oの2成分を同時に測定する装置であれば、K₂Oと同時にNa₂Oを測定する。以上によりNa₂O及びK₂Oを定量し100mLの全量フラスコ中のアルカリ ppm濃度を記録する。
- 7) 水溶性アルカリの百分率は、Na₂Oとして換算するため、次の式-5.7により0.01位に丸めて表示する。

$$\text{全水溶性アルカリ (Na}_2\text{O (%)) として} = A + E \quad (\text{式-5.7})$$

$$A = B / (V \times 10)$$

$$C = D / (V \times 10)$$

$$E = C \times 0.685$$

ここに、A: 水溶性Na₂Oの百分率

V: 100mL全量フラスコ中のろ液の全量(mL)

B: 100mL全量フラスコ中のNa₂Oのppm濃度

C: 水溶性K₂Oの百分率

D: 100mL全量フラスコ中のK₂Oのppm濃度

E: K₂O定量値のNa₂Oに対する相当量

0.685 : モル比Na₂O/K₂O

(3) 分析上の注意点

セメント協会標準試験方法では、試料溶液の吸引ろ過はすみやかに行う必要がある。これは、試料溶液に生成する沈殿を極力少なくするためである。また、ろ紙は必要に応じて孔径の小さいものを使用してもよい。

また、原子吸光法に関しては、JIS K 0121を引用しているが、同規格では検量線作成に関しては、直線性の担保のために、少なくとも3点以上の濃度の異なる検量線溶液を用いる必要があるとしている。これは、特に高濃度において、種々の原因により検量線が曲がることがあるためである。

5.7.4 定量精度および測定条件の影響

本項ではセメント協会標準試験法に関し、水溶性アルカリの定量値に影響を及ぼすと考えられる各種条件設定について検討した結果を解説する。

図-5.33には同一の試料・条件で振とう時間のみを変えた場合の、定量値を示した。Na₂O、K₂Oとともに振とう時間5分後からほとんど変化がないことが分かる。このことから、セメント中の水溶性アルカリは振とう5分後にはおおよそ溶出し尽くしていると考えられる。

また、表-5.27にはセメント協会標準試験法に基づき、7試験所で各3回ずつ繰り返し試験を行い、その定量値のばらつきの解析結果を示す。同表は標準試験法に定義されるすべての水溶性成分についての結果である。すべての成分で、室内・室間ともに十分誤差が小さいことがわかる。とりわけ、本節で扱った、ws-Na₂Oとws-K₂Oに関しては誤差が小さく、十分な定量精度が得られることが明らかである。

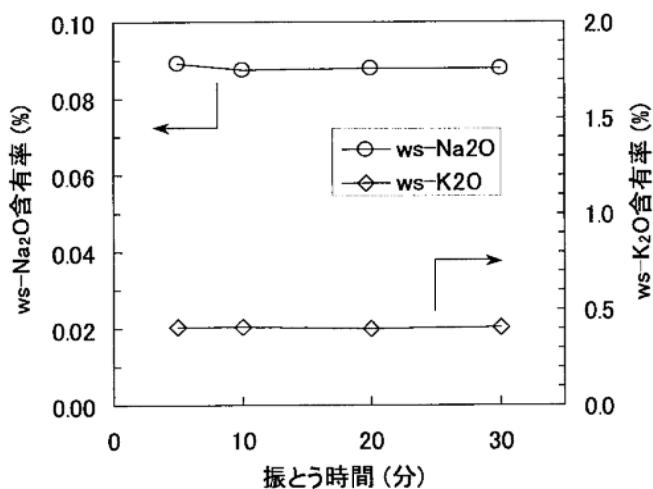


図-5.33 振とう時間の影響(固液比1/10、静置時間5分)(文献52)を元に執筆者が作成)

表-5.27 水溶性成分の室内および室間定量誤差⁵²⁾

[単位 水酸化物イオン: mmol/L、それ以外の成分: %]

成分	水溶性酸化ナトリウム		水溶性酸化カリウム		水溶性酸化カルシウム		水溶性塩素		水溶性三酸化硫黄		水酸化物イオン	
	N	BB	N	BB	N	BB	N	BB	N	BB	N	BB
試料*	0.08	0.07	0.30	0.19	1.47	1.50	0.008	0.008	1.22	1.30	30.6	26.6
平均値	0.08	0.08	0.31	0.19	1.54	1.54	0.009	0.009	1.30	1.36	32.0	27.7
最大値	0.08	0.08	0.31	0.19	1.54	1.54	0.009	0.009	1.30	1.36	32.0	27.7
最小値	0.07	0.07	0.29	0.18	1.43	1.45	0.007	0.007	1.12	1.21	29.5	25.7
範囲	0.01	0.01	0.02	0.01	0.11	0.09	0.002	0.002	0.18	0.15	2.5	2.0
室内標準偏差	0.001	0.003	0.003	0.003	0.013	0.017	0.0003	0.0002	0.017	0.027	0.58	0.36
室間標準偏差	0.005	0.006	0.013	0.009	0.064	0.060	0.0010	0.0007	0.105	0.102	1.72	1.11

*N:普通ポルトランドセメント、BB:高炉セメントB種

5.7.5 現状と課題

以上のように、現状ではクリンカー・セメント中のアルカリ硫酸塩の定量には、水溶性アルカリの水抽出により間接的に求める手法が主に用いられている。しかし、本手法で得られる値はあくまでも間接的な参考値である。特に、塩素濃度が高い試料では、塩化物塩からのアルカリの溶出により定量値に正誤差を与える可能性がある。また一方で、SO₃濃度の高いクリンカー等では、鉱物中に硫酸アルカリが包有されると、アルカリ硫酸塩が溶出しないことが考えられる。このことは、定量値に負誤差を与えると予想される。ゆえに、硫酸アルカリ量を直接的に定量するには水抽出法以外の選択溶解法、もしくは選択溶解法以外の機器分析等の手法を用いる必要があると考えられる。水抽出法を実施する場合は、このような事実を十分に踏まえ、定量値の取り扱いには注意する必要がある。

5.8 セッコウの定量方法

5.8.1 概要

セッコウは、セメントの凝結をコントロールする目的⁵³⁾で、クリンカーに2~5%添加して用いられており、セメントを構成する重要な鉱物のひとつとなっている。一般に国内において、セッコウは二水セッコウの形でクリンカーに混合され、これを仕上げ用のボールミル等で所定の粉末度まで粉碎することによりポルトランドセメントとなる。

仕上工程での微粉碎後のセメント中には、二水セッコウと半水セッコウの両相が混在しているか、または半水セッコウのみから成る場合がある。これは仕上ミル内において、粉碎や摩擦などにより発生したエネルギーの一部が熱へと変換されることによってセメントの温度が上昇し、その結果二水セッコウの一部または全部が脱水し半水セッコウへと転移するためである。また、その後の貯蔵や流通の過程においても、粉碎時に受けた温度が一部保持され、その結果二水セッコウから半水セッコウへの転移が徐々に進行する場合もある。従って、セメント中のセッコウの定量方法としては、二水セッコウ、半水セッコウの双方を定量することが、セメントの凝結、流动性等の制御の面から重要となる。

本節では、熱天秤-示差熱分析(TG-DTA)による二水セッコウ、半水セッコウの定量方法について、その定量原理や具体的定量手順などを示す。

セメント中のセッコウ分析に用いられる熱分析装置としては、昇温時における試料の質量変化または熱量変化を精度よく検出する必要があり、TG(熱天秤:Thermogravimetry)、DTA(示差熱分析:Differential Thermal Analysis)、TG-DTA(熱天秤-示差熱分析)、DSC(示差走査熱量測定:Differential Scanning Calorimeter)のいずれかが主に用いられる。

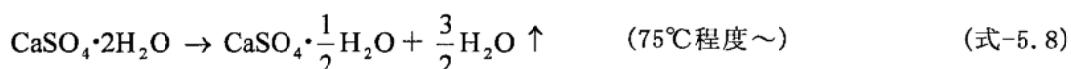
二水セッコウや半水セッコウは、熱分析のほかX線回折(XRD)を用いた測定でも検出自体は可能である。特に、二水セッコウは、主な回折ピークが他の鉱物と重なることなく、独立ピークとして検出できることから、XRDでも定量を行うことができる。一方、半水セッコウについては、強い回折強度を示すピークは、いずれも他のセメント鉱物の回折ピークと重なっており、単一ピークを用いての定量は難しい。例えば半水セッコウは $2\theta = 27.7\text{deg.}$ および 14.0deg. 付近($\text{CuK}\alpha$)に強度の大きい回折ピークを持つが、これらはエーライトの回折ピークと重なっているため、両者のピークを正確に分離する解析技術が必要であり、また定量精度も得られにくい。

近年ではXRD/Rietveld解析の発展により、理論計算によるプロファイルフィッティングから、各セッコウ量の定量も可能となっている⁵⁴⁾。しかし、X線回折を利用した定量技術の特徴上、0.3～0.5%程度の定量誤差を持つのが普通であり、セメント中における各セッコウの含有率は0～4%程度と少ないと考えると、相対誤差としては大きくなりやすい。

熱分析による方法は分析の原理上繰り返し性が高く、また分析に要する時間も1試料あたり30分程度と短いことから二水セッコウおよび半水セッコウを定量する手段としては最も適している。

5.8.2 原理

二水セッコウは75°C程度以上でその結合水が徐々に脱水され、半水セッコウへと転移する(式-5.8)。また、半水セッコウは130°C程度以上で結合水が脱水され無水セッコウへ転移する(式-5.9)。セメント試料を加熱したさいには、これらの脱水に伴う質量減少や吸熱が生じるので、熱分析によりこれらを測定して定量することができる。



分析装置としては、主にTG-DTAが用いられる。TGでは、直接的に試料の質量変化をアウトプットとして得ることができため、定量を目的とするような場合に適している。最近では、TGとDTAが一体化されたTG-DTAが主流となっており、質量変化と熱的変化を同時に測定し、これら双方の情報を合わせて解析することが可能となっている。セッコウの脱水では質量の減少とともに脱水による吸熱が検出される。このように質量変化と熱量変化が同時に生じる場合には、TG単独ではなく両者の情報を参考にしながら解析を行うほうがより信頼性の高い解析結果を得ることができる。従って、本質的に必要とされる情報は、質量変化を示すTGの結果であるが、装置としてはTG-DTAが用いられる。

一方、DSCを用いてもTGと同様に二水セッコウおよび半水セッコウの定量は可能である。ただし、DSCによる測定では、アウトプットとして得られる結果は、吸熱量など測定試料の熱量変化であり、

間接的な定量結果である。従って、基本的な定量原理自体は、TG-DTAとほとんど同じであるが、各セッコウの脱水による吸熱量を予め試薬やリファレンス試料などを用いて実測し、熱量変化を重量変化の形に変換する必要があるため、作業や計算の過程が若干煩雑になる。また、半水セッコウの定量に関しては、DSCはTGよりも劣るという検討結果も報告されている⁵⁵⁾。一方で、DSCを用いるメリットとしては、TGに比べて振動に強い点が挙げられる。工場など装置の設置場所などの理由から振動を避けることができない場合には、DSCが有効な定量手段となり得る。

孔空き容器を用いる手法⁵⁶⁾や、DTAを用いた測定⁵⁷⁾などセッコウの定量自体は、古くから検討されているが、近年では熱分析装置などの発展によって、定量がより高精度かつ簡単に行えるようになっている。

以下、主にTG-DTAを用いた熱分析による二水セッコウおよび半水セッコウの一般的な定量手順について示す。

5.8.3 一般的分析手順と分析上の注意点

(1) 热分析によるセッコウの分析手順

(a) 装置・器具類

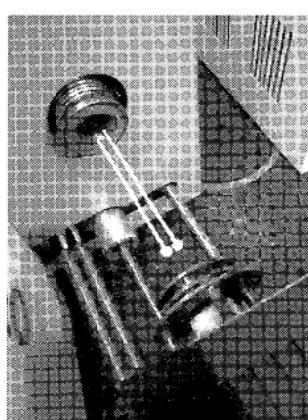
本分析で使用する装置・器具類を表-5.28に示す。

表-5.28 セッコウの分析で使用する装置・器具類

装置・器具・試薬	記事
(1) 热分析装置(図-5.34)	TG、TG-DTAまたはDSC。TG-DTAが好ましい。
(2) アルミニウム製試料容器 (サンプルパン)および密封用蓋(図-5.35)	試料容器は、熱分析装置に対応した形状。蓋は、レーザー加工により、10 μm～50 μm程度の孔を開けたもの。
(3) サンプル用シーラー (図-5.36)	試料容器の密封に使用。試料容器のサイズに対応したもの。
(4) その他一般実験器具	ピンセット、薬包紙、天秤など、試料を試料容器へ充てんするさいに必要な器具。



(a) 装置本体



(b) 天秤部

図-5.34 TG-DTA

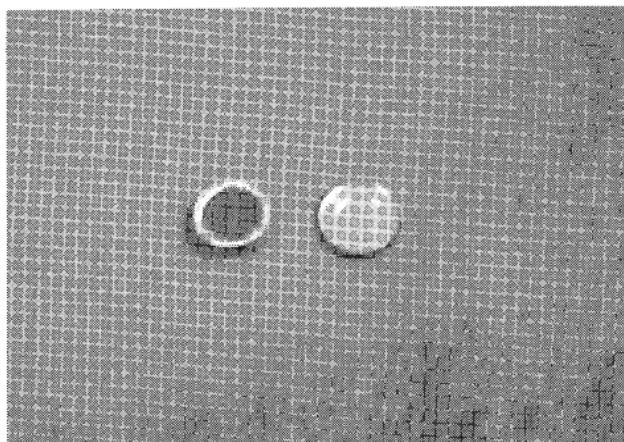


図-5.35 熱分析用試料容器

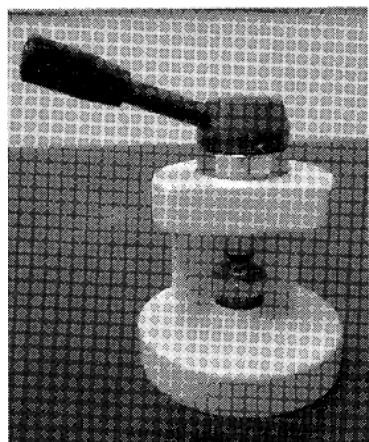


図-5.36 試料容器密封用シーラー

(b) 試料の調製

本分析の対象はセッコウであることから、対象となる試料はセメントとなる。セメントは十分に粒度も細かく均一性も高いため、特別な調製などは必要なく、そのまま分析に供することができる。

(c) TG-DTAによるセッコウ量の測定

1) 分析装置

分析装置としては、TG-DTA(図-5.34)またはTGを用いるのが好ましい。DSCでも十分な定量精度が得られるが、上述の通り脱水による熱量変化からの間接的な定量となる。また、DSCでは、TG-DTAとは得られるデータが異なることから、解析方法は以下のTG-DTAによる方法とは若干異なる。

2) 試料容器

試料容器には、熱分析用に市販されているアルミニウム製の試料容器および蓋(図-5.35)が用いられる。試料容器の形状は、それぞれの熱分析装置に対応したものを用いる。

試料容器の密封用蓋にレーザー加工処理にて径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ⁵⁷⁾の孔を空ける。これは、試料容器内の水蒸気分圧を適切にコントロールすることで、二水セッコウおよび半水セッコウの脱水ピークを分離し、個々の定量を行えるようにするためである。

3) 試料の試料容器への充填

蓋付き試料容器を用いる一般的な熱分析測定と同様であり、その他特別な配慮は必要ない。試料の量り採り量は、定量誤差やピーク分離の観点から試料容器に対して十分な量とし、また測定毎でおおよそ同程度になるようとする。

試料を充填後、孔の開いた蓋をかぶせ、サンプルシーラー(図-5.36)により試料容器を完全に密封する。密封が十分でないと、容器内の水蒸気分圧を適切に保つことができず、ピークの分離がうまく行えない。

4) 測定

一般には、 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度⁵⁶⁾で、 300°C 程度までの減量を測定する。

昇温速度は、極端に速すぎたり、遅すぎたりすると各セッコウの脱水ピークの分離が不明瞭となり、適切な定量が難しくなる。また、昇温速度が遅いと分析に時間を要することとなるため、きちんとピークが分離する範囲で、昇温速度を速めに設定するのが分析効率の観点からは好まし

いと言える。

(d) 測定結果の解析と定量

以下では測定例を用いて、解析方法を示す。

1) TG-DTAによる測定例

TG-DTAによるセッコウの測定例を図-5.37に示す。減量ピークAは、二水セッコウのもつ水2molのうち、1.5molの水が脱水し半水セッコウへと転移したことに由来する(式-5.8)。減量ピークBは、半水セッコウ分子の持つ水0.5molが完全に脱水し無水セッコウへと転移したことに由来する(式-5.9)。当然、減量ピークBには、セメント試料中に含まれている半水セッコウのほか、ピークAにおける二水セッコウの脱水によって生じた半水セッコウも同時に含まれることとなる。

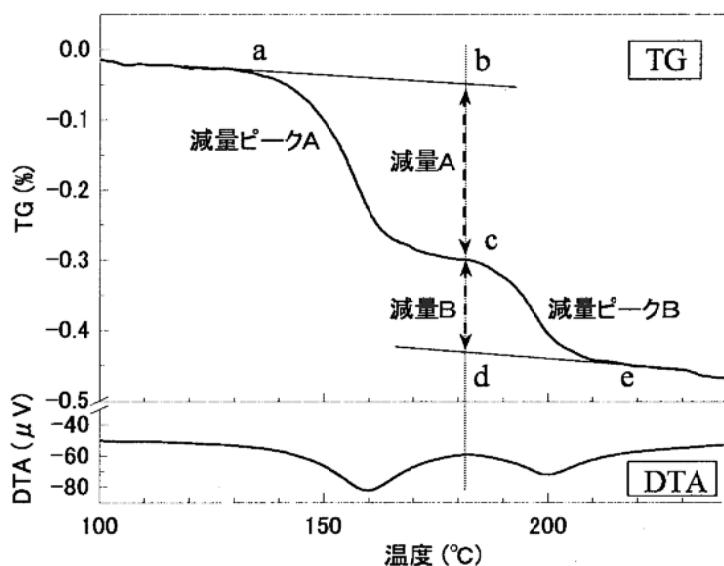


図-5.37 TG-DTAによるセッコウの測定例と解析方法

2) 各セッコウ量の定量方法

各ピークの減量を求めるにあたっては、二水セッコウの脱水開始前および半水セッコウの脱水終了後の部分について、それぞれ接線(abおよびde)を引く。次に、DTA曲線などを参考に、二水セッコウと半水セッコウのピークが分離されている温度において、それぞれの接線とTG曲線の間の減量率、すなわち減量Aと減量Bを求め、以降の計算により各セッコウ量を算出する。

脱水開始前および終了後の点から接線を引くのは、以下の理由による。それは、通常のセメント試料では製造から分析までの過程で極微量ではあるものの、空気中の水分と反応しこれが結合水の形で存在している。昇温過程ではこの結合水による減量も同時に起こっており、緩やかな減量がバックグラウンドとして含まれている。従って、減量Aより結合水による質量減少分を差し引き、純粹にセッコウによる質量減少分だけを求める必要があるためである。

3) 二水セッコウ量、半水セッコウ量の算出

減量Aおよび減量Bから、式-5.10および式-5.11により二水セッコウ量、半水セッコウ量を算出する。また、文献によっては、式-5.12のごとくSO₃換算での二水セッコウおよび半水セッコウの合計量に対する半水セッコウの割合を「半水化率」と定義して使用している。

$$\text{二水セッコウ量(%)} = \text{ピークAの減量率(%)} \times \frac{\frac{1.5}{2} \times \text{二水セッコウ分子量(172.2)}}{\text{二水セッコウ中の水の分子量(36.03)}} \quad (\text{式-5. 10})$$

$$\begin{aligned} \text{半水セッコウ量(%)} &= \text{ピークBの減量率(%)} \times \frac{\frac{1.5}{2} \times \text{半水セッコウ分子量(145.1)}}{\text{半水セッコウ中の水の分子量(9.01)}} \\ &\quad - \text{二水セッコウ量(%)} \times \frac{\text{半水セッコウの分子量(145.1)}}{\text{二水セッコウの分子量(172.2)}} \end{aligned} \quad (\text{式-5. 11})$$

$$\text{半水化率(%)} = \frac{\text{半水セッコウ量(SO}_3\text{換算\%})}{\text{二水セッコウ量(SO}_3\text{換算\%}) + \text{半水セッコウ量(SO}_3\text{換算\%})} \times 100 \quad (\text{式-5. 12})$$

(2) 分析上の注意点

図-5.38に通常の開放系容器および孔開き容器を用いた場合のTG曲線を示す。開放系容器では、二水セッコウと半水セッコウの脱水温度が近接しているため、二水セッコウの脱水が完全に終了する前に半水セッコウの脱水が開始する。その結果、各セッコウのピークは分離されず、見かけ上ひとつのピークとして検出される。

一方、孔空き容器を用いた場合には、二水セッコウと半水セッコウの減量ピークが明確に分離されるようになり、それぞれの定量が可能になることがわかる。これは、微細な孔の存在により試料容器内の水蒸気分圧が一定に保たれる結果、二水セッコウの脱水がほぼ終了した後に半水セッコウの脱水が開始されるようになるためである。

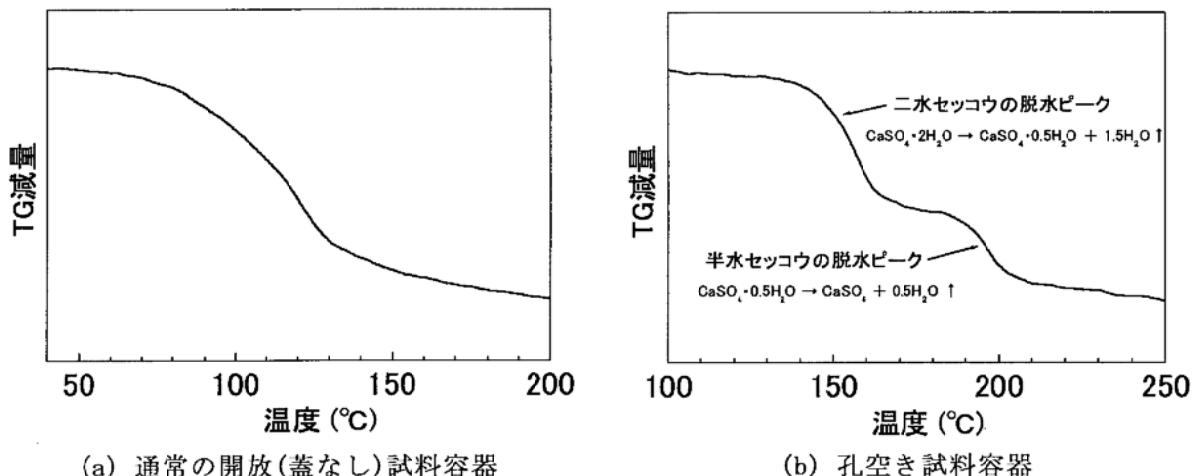


図-5.38 開放試料容器と孔空き試料容器によるセッコウの減量曲線(昇温速度：20°C/分)

図-5.39に孔径の変化によるDTG曲線(TGの微分曲線)の変化を示す。孔径が100 μmの場合には、二水および半水セッコウのピークの分離が十分ではないが、孔径を30 μm、10 μmと小さくすることにより、各セッコウの脱水ピークが良好に分離され定量が可能になることがわかる。

さらに、TG曲線の解析は、定量結果にそのまま反映されることから、慎重に行う必要がある。特に、接線の引き方は、どの時点の傾きを目安に引くかなど、個人の感覚による差が出やすく、誤差の要因となりやすい。従って、これらの誤差をできるだけ排除するよう、個々の測定者や測定者間などで一定の基準を持つなどの工夫が必要である。

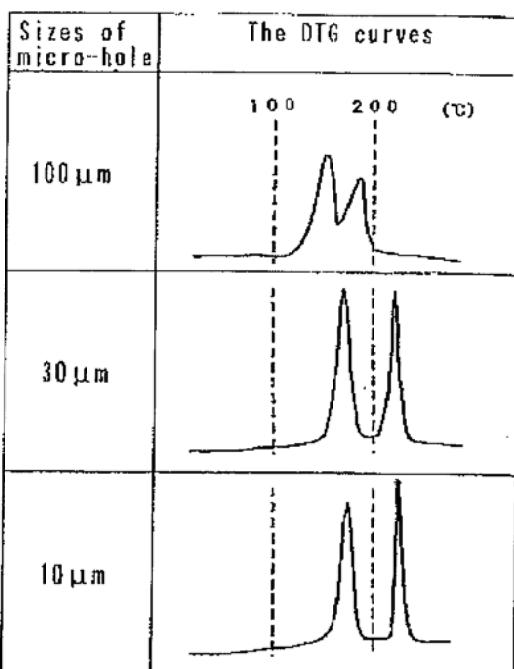


図-5.39 孔径によるDTG曲線の変化⁵⁷⁾(試料:二水セッコウ量1.95%、半水セッコウ量1.36%)

5.8.4 定量精度および測定条件の影響

本手法において定量精度に影響を及ぼす要因としては、主に以下が考えられる。それは、①装置の感度や精度、②解析における接線の引き方など解析者の感覚による部分、等である。しかしながら、これらに関して系統的に扱った文献はみあたらない。ゆえに、測定者各個人で、各々の分析環境に合わせた形で分析精度の確認をする必要がある。具体的には、個別に用意した二水セッコウと半水セッコウをクリンカー等と任意の比率に混合したものを作製し、実際に測定値が意図した値と一致するか等の確認実験を行う必要がある。

一方で、本試験における二水セッコウの検出限界は0.2%であり、これ以下の場合にはピークの検出が困難⁵⁷⁾となることも明らかとなっている。これは、二水セッコウが少ないことにより、加熱時の試料容器内の水分蒸気圧が十分にあがらないまま、半水セッコウの脱水が始まってしまうことに起因する。

また、セッコウの粉末度は分析精度には影響を与えないことも報告されている⁵⁷⁾。

5.8.5 現状と課題

現状ではセメント中のセッコウの分析には、熱分析、特にTG-DTAを用いる方法が、容易でかつ再現性も高く、総合的に優れていると考えられる。その反面、同手法では無水セッコウを測定することができない等のデメリットもある。工場ミル等の粉碎温度が異常に上がってしまった時などは、半水セッコウが脱水され無水セッコウとなることも考えられるため、その場合は注意が必要であると思われる。

5.9 高炉スラグの定量方法

5.9.1 概要

セメント中もしくは水和セメント中に含まれる高炉スラグの定量方法としては、多くの手法が提案されており、その範囲は非常に多岐に渡っている。例えば、本節で示すような各種の混合溶液を用いた選択溶解法としては、①サリチル酸-アセトン-メタノール処理、②EDTA-リン酸二ナトリウム-トリエタノールアミン法、③酢酸処理、④塩化アンモニウム-アンモニア法等が挙げられ、更に選択溶解法以外の方法としては、顕微鏡を用いたカウント法、スラグの結晶化を利用した手法、重液分離法、硫化物硫黄量の分析に基づく手法、XRD/Rietveld法などが挙げられる⁵⁸⁾。これらの方法は、それぞれ精確さや分析に要する時間などの面で、それぞれ一長一短があるので、これらを総合的に勘案した上で目的や測定者の分析環境に合致した手法を選択する必要がある。

これらの方法のうち、選択溶解法は適切な手法や条件を選定すれば、比較的精確さが高く、また分析操作自体もそれほど難しいものではないことから、高炉スラグの定量手段として用いられる機会が多い。ただし、現在のところ標準化された試験方法はない。

ここでは、選択溶解法のうち未水和セメントおよび水和セメント中の高炉スラグの定量方法として比較的精確かつ、分析手法自体も比較的容易であるとされている、サリチル酸-アセトン-メタノール処理²⁵⁾とEDTA法⁵⁹⁾について、その定量原理や具体的手法について示していく。

5.9.2 原理

これまで、クリンカーおよびセメント中のエーライトやビーライトを選択的に溶解し、アルミニートやフェライトを抽出する方法として、高島らにより「サリチル酸-メタノール処理」やこれにアセトンを加えた「サリチル酸-アセトン-メタノール処理」が検討されている。高炉スラグの定量は、特に後者の混合溶液に対して、未水和の高炉スラグも不溶である点に着目したものである²⁵⁾。

サリチル酸-アセトン-メタノール混合溶液による高炉スラグおよびセメント鉱物単独の不溶残分率を表-5.29に示す。本結果によると、高炉スラグの不溶残分率は99.3%であり、ほぼ不溶である。また、セメント中に含まれる鉱物の不溶残分率としては、 C_3A 、 C_4AF 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ではそれぞれ98.6%、92.3%、96.3%であり間隙相やセッコウの大部分は不溶分として残存する。一方、 C_3S 、 $\beta-C_2S$ ではそれぞれ4.1%、17.8%とシリケート相の大部分が溶解する。その結果、ポルトランドセメントの不溶残分率としてはおよそ20%となる。

同様に、EDTA法では溶液をpH=11.6±0.2に調整しながら、一定時間試料を溶解させることにより、高炉スラグの不溶残分率は98.8~88.6%と非常に高く、クリンカー及び二水セッコウはそれぞれ、7.6~2.8%、8.8~8.6%と低くほとんどが溶解することが分かっている⁵⁹⁾。

このように高炉スラグの定量は、ポルトランドセメントと高炉スラグで溶媒に対する不溶残分率が大きく異なる点を利用していている。従って、実際の定量にあたっては、測定試料の不溶残分率からセメントの不溶残分率を差し引いて高炉スラグの含有率を求めるか、又はセメントと高炉スラグ単味の不溶残分率から検量線を作成し測定試料中の高炉スラグ含有率を求ることとなる。

表-5.29 サリチル酸-アセトン-メタノール混合溶液での選択溶解処理による不溶残分率²⁰⁾

Sample	Loss on Ignition (%)	Insoluble (%)	Remarks
Granulated blastfurnace slag	0.45	99.3	Blaine 4000 cm ² /g
Portland cement	0.53	21.6	Blaine 3100 cm ² /g
C ₃ S	0.23	4.1	1.3~5.8 μ in radius
C ₃ S hydrate	21.4	3.4	Hydrated for 6 months, D-dried
β C ₂ S(Cr-stabilized)	0.13	17.8	In fineness similar to portland cement
C ₃ A	—	98.6	Blaine 4300 cm ² /g
C ₃ A hydrate	24.5	99.4	Hydrated for 7 days, P-dried C ₃ AH ₆
C ₄ AF	—	92.3	Blaine 4230 cm ² /g
C ₄ AF hydrate	22.6	72.4	Hydrated for 28 days, P-dried
Ettringite	45.0	61.5	Dried by 70% H ₂ SO ₄
Tobermorite	18.7	97.4	Autoclaved at 181°C for 24hrs.
CaO	—	0.9	CaCO ₃ was decomposed at 1000°C
Ca(OH) ₂	24.3	5.9	
CaCO ₃	44.0	100	
CaSO ₄	0.53	98.8	CaSO ₄ ·2H ₂ O was dead burnt at 750°C
CaSO ₄ ·2H ₂ O	20.9	96.3	
MgO(fused)	0.22	91.6	<10 μ in radius
Fe ₂ O ₃	5.71	99.3	
Al ₂ O ₃	0.52	99.7	

* Insoluble (%) = Insoluble part / (Sample - Loss on ignition) × 100

5.9.3 一般的分析手順と分析上の注意点

(1) サリチル酸-アセトン-メタノール処理の分析手順²⁵⁾

(a) 装置・器具類

使用する装置・器具類を表-5.30に示す。

(b) 測定試料および検量線用試料

下記の測定用試料および検量線試料を使用する。

[測定用試料] 高炉スラグを含むセメント

[検量線用試料] ① 測定用試料に含まれるセメントと同一または類似のセメント

② 測定用試料に含まれる高炉スラグ微粉末と同一または類似の高炉スラグ

(①、②とも測定試料中のものと同一の試料が望ましい)

(c) 試料の選択溶解処理と不溶残分率の測定

- 100mLのビーカーに、サリチル酸2.5g、アセトン35mL、メタノール15mLを入れ、選択溶解用の混合溶液を調製する。

表-5.30 使用する装置・器具類

装置・器具・試薬	記事
(1) サリチル酸	特級試薬
(2) アセトン	特級試薬
(3) メタノール	特級試薬
(4) ビーカー	混合溶液の量に応じた容量のもの。100mL、300mL、500mLなど
(5) スターラー	試料の溶解操作に使用。
(6) 搅拌子	試料の溶解操作に使用。
(7) ラップ又はパラフィルム	混合溶液を静置するさい、溶剤の揮発を防ぐのに使用。
(8) 吸引ろ過設備一式	真空ポンプ、ブフナー漏斗または三角漏斗など
(9) ろ紙No. 5B	溶液の吸引ろ過に使用。
(10) 乾燥機	40°C程度で残渣の乾燥に使用。
(11) 電気炉	1000°C程度まで昇温可能なもの。
(12) 白金るつぼ又は磁製るつぼ(蓋付き)	ろ紙の灰化に使用。
(13) デシケーター	

2) [測定用試料]

測定用試料約0.5gを1000分の1gの桁まで正確に秤量し、これを混合溶液に加える。

[検量線用試料]

普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末についても、それぞれ約0.5gを1000分の1gの桁まで正確に秤量し、これを選択溶解用の混合溶液に加えて、溶解処理を行う。

- 3) 試料を加えた混合溶液をスターラーで1時間攪拌する。その後、溶媒が揮発しないようビーカーをラップやパラフィルムなどで密閉し、溶解開始時点から24時間後まで静置する。
- 4) ろ紙(No. 5B)を用いて溶液を吸引ろ過し、不溶残分を採取する。そのさい、ビーカーやスターラーに付着した試料もメタノールで完全に洗い流して全量を採取する。また、吸引ろ過では、不溶残分が漏斗の側壁などに付着して損失しないよう注意する。実験操作の過程で試料が損失するとこれが定量誤差となるためである。試料の損失を防ぐには、試料が付着せず完全に採取できるような形状の漏斗やブフナー型の漏斗を用いる場合には、漏斗の径よりひと回り大きなサイズのろ紙を使用し、縁を曲げて漏斗の側壁に密着させるなどの工夫や配慮が必要である。
- 5) ろ過後、残渣や漏斗の側壁など全体にメタノールをかけて、残渣を洗浄するとともに漏斗の側壁などに付着した試料も洗い落とし、ろ紙上に完全に採取する。
- 6) 残渣を採取したろ紙を40°Cの乾燥機中に30分程度静置し、残渣を乾燥させる。
- 7) 白金製または磁製の坩堝および蓋を用意する。坩堝をからの状態で、850°Cで10分間強熱し、その後恒量になったときの坩堝と蓋の合計質量を測定する。
- 8) 乾燥後、残渣の付着したろ紙を折り曲げるなどして坩堝に入れ、隙間ができるように蓋を少しづらして乗せる。
- 9) 850°Cに保持した電気炉内で10分間強熱する。この時点で、ろ紙の灰化が完全でない場合があ

るので、一度電気炉から坩堝を取り出し、中の試料をスパチュラなどで軽くかき混ぜた後、再度5分間強熱してろ紙を完全に灰化する。その後、シリカゲルを設置したデシケーター中へ坩堝を移し、恒量になるまで静置する。

- 10) 試料が恒量になったら、残渣と坩堝の合計質量を測定し、予め測定した坩堝の質量を差し引いて、残渣の質量を求める。また、溶解前の試料質量を元に不溶残分率を求める(不溶残分率(%) = 不溶残渣の質量(g)/溶解前の試料質量(g) × 100)。

(d) 検量線の作成とスラグ量の算出

セメントおよび高炉スラグ微粉末の不溶残分率の測定結果をもとに、高炉スラグ微粉末の含有率は不溶残分率と直線的な関係にあるものとして、検量線を作成し、スラグ量を求める。なお、検量線は、式-5.13の通りとなる。

$$Y = \frac{100}{IS_{BFS} - IS_{CEM}} \times (X - IS_{CEM}) \quad (\text{式-5.13})$$

ここに、
Y = 高炉スラグ微粉末の含有率 (%)

IS_{BFS} = 高炉スラグ微粉末の不溶残分率 (%)

IS_{CEM} = セメントの不要残分率 (%)

X = 測定試料の不要残分率 (%)

(2) EDTA法の分析手順⁶⁹⁾

(a) 装置・器具類

使用する装置・器具類を表-5.31に示す。

表-5.31 使用する装置・器具類

装置・器具・試薬	記事
(1) EDTA	特級試薬
(2) Na_2HPO_4	特級試薬
(3) トリエタノールアミン	特級試薬
(4) NaOH	特級試薬
(3) Na_2CO_3	特級試薬
(4) ピーカー	600mL程度のもの
(5) スターラー	試料の溶解操作に使用。
(6) 搅拌子	試料の溶解操作に使用。
(7) ピーカー	600mL程度のもの。
(8) 吸引ろ過設備一式	真空ポンプ、ブフナー漏斗または三角漏斗など
(9) ろ紙	孔径2μm以下のもの、溶液の吸引ろ過に使用。
(10) 乾燥機	100°C程度で残渣の乾燥に使用。
(12) デシケーター	

(b) 測定試料および検量線用試料

測定試料および検量線用試料は第5.9.3項(1)(b)に従う。

(c) 操作

- 1) 試料は $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎する。
- 2) 17.8 g/l の Na_2HPO_4 及び 18.6 g/l のEDTA水溶液 250 mL を 600 mL ビーカー中に用意し、攪拌子とpH計を据える。
- 3) 12.5 mL のトリエタノールアミンと 12.5 mL の水をビーカーに加え、 4 N の NaOH でpH=11.5に調整する。
- 4) 500 mg (= P_1)の試料をゆっくり攪拌しながらビーカーに投入する。このとき、pHは11.8以上とならないようにし、25分攪拌を続ける。
- 5) 孔径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルター(乾燥重量= P_2)を用い、ろ過を行い、 0.1 N の Na_2CO_3 で洗浄する。
- 6) $100\sim105^\circ\text{C}$ で15分間乾燥後、室温で計量する(= P_3)。

(d) 検量線の作成とスラグ量の算出

検量線の作成と高炉スラグ微粉末の含有量は、式-5.13に従う。ただし、 $X(\%)$ は式-5.14に従う。

$$X(\%) = \frac{(P_3 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (\text{式-5.14})$$

(3) 分析上の注意点

本手法で最も注意が必要となるのは、ろ過操作の取り扱いである。基本試料量が通常 0.5 g 程度と少ないため、ろ過時には不要残分を余すことなく回収しなければ、そのぶん分析誤差が大きくなる。

また、検量線を作成するにあたり、被検試料中のものと同一もしくは類似のセメントおよびスラグが必要となる。このとき、使用するセメント及びスラグの粉末度についても、やはり被検試料中のそれらと同一であることが望ましい。粉末度によっても溶解速度が異なると予想されるためである。

5.9.4 定量精度および測定条件の影響

表-5.32にサリチル酸-アセトン-メタノール処理による3種類のスラグセメントの不溶残分率測定を行った結果を示す。同表は水和試料に対する実験結果であるが(同酸溶液は水和したスラグの大部分を溶解することが既知)、どの試料に関しても、再現性が高く($\sigma < 1.0\%$)、同手法が未反応のスラグ定量に適していることがわかる。

一方、3種のスラグセメントと2種のスラグをEDTA法に適用した場合の不溶残分率を表-5.33に示す。同表からも分かるように、クリンカー、セッコウの大部分は溶解するのに対し、スラグの大部分は不溶である。ただし、セメントの種類によって残分は若干異なるので、試料ごとに検量線を引くことが望ましい。また、表-5.34および表-5.35にはスラグならびにクリンカー、二水セッコウ及び無水セッコウの不溶残分率の経時変化を示す。溶解時間が20分以上になると、不溶残分

率の変化が小さくなる。ゆえに本手順中の溶解時間(25分間)に従うことで、測定値のばらつきを抑えることができると考えられる。

表-5.32 サリチル酸ーアセトンーメタノール処理の定量精度²⁵⁾

A. The values are % of insoluble part in the paste of LC

Repetition	Time in day			
	3	7	28	90
1	44.6	39.9	37.2	40.0
2	46.5	41.1	39.0	38.3
3	44.8	39.3	37.8	
Mean value	45.3	40.1	38.0	39.2
σ	± 0.86	± 0.75	± 0.75	± 0.85

B. The values are % of insoluble part in the paste of HC

Repetition	Time in day			
	3	7	28	90
1	62.9	58.3	55.3	57.8
2	64.3	59.2	56.4	57.3
3	62.8	58.7	54.0	—
Mean value	63.3	58.7	55.0	57.6
σ	± 0.69	± 0.37	± 1.01	± 0.25

C. The values are % of insoluble part in the paste of C₃S-Slag C

Repetition	Time in day			
	1	3	7	28
1	45.3	40.7	39.7	38.3
2	45.1	41.1	39.6	38.0
Mean value	45.2	40.9	39.7	38.2
σ	± 0.10	± 0.20	± 0.05	± 0.15

表-5.33 EDTA法によるセメントの構成材料およびスラグの不溶残分率(溶解時間28分)⁵⁹⁾

(%)

試料	スラグセメント I	スラグセメント II	スラグセメント III	高炉スラグ I	高炉スラグ II
高炉スラグ	98.8	98.9	95.5	88.6	93.3
二水セッコウ	8.8	8.6	8.6		
無水セッコウ		14.9			
クリンカー	2.8	2.5	7.6		

表-5.34 EDTA法によるスラグの不溶残分率の経時変化⁵⁹⁾

(%)

溶解時間 (分)	スラグセメントII で使用したスラグ	スラグセメントIII で使用したスラグ	高炉スラグ I	高炉スラグ II
8	99.8	96.4		98.8
13	99.5	96.0	97.7	98.0
18	100.0	97.2	94.1	96.0
23	97.8	97.1	90.4	94.4
28	98.9	95.5	88.6	93.3
33	99.4	96.1	86.9	91.8
38	99.2		86.7	89.0
43	98.2	96.1		
48				84.5
53	96.8	95.9	85.3	82.7

表-5.35 EDTA法によるクリンカー、ニ水セッコウ及び無水セッコウの不溶残分率の経時変化⁵⁹⁾

(%)

溶解時間 (分)	スラグセメントIIで 使用したクリンカー	スラグセメントIIIで 使用したクリンカー	スラグセメントIIとIIIで 使用したニ水セッコウ	スラグセメントIIで 使用した無水セッコウ
8	9.8	28.1	32.5	31.5
13	6.4	18.6	12.4	21.8
18	4.6	14.7	14.3	16.2
23	2.7	9.8	8.9	16.2
28	2.5	7.6	8.6	14.9
33	3.0	6.6	9.3	14.1
38	3.0		8.3	13.0
43	2.1	4.3	8.6	14.1
48		4.6		
53	1.9	4.6	8.4	13.2

5.9.5 現状と課題

未水和試料に対する顕鏡法や重液分離法等と比較すると、選択溶解法によるスラグ定量は、分析操作の容易さ及び迅速さから採用されやすい。しかしながら現状では、測定誤差はそれよりも大きいと考えられている⁵⁸⁾。

本節で紹介した2つの手法に共通する課題は、検量線作成用の試料(ポルトランドセメント及び高炉スラグ)が手に入らなければ、正確なスラグ含有量を定量できないことがある。これに対して、近藤ら²⁵⁾はサリチル酸ーアセトンーメタノール処理による実験結果に基づき、「ポルトランドセメントの不溶残分は水和の程度に関わらず、その値は一定で0.211である」としている(図-5.40)。この結論をもとに検量線作成用試料がない場合でも一応のスラグ含有率を求めることが可能ではあるが、その確からしさには依然として検討の余地が残っている。少なくともポルトランドセメントの品種ごとに補正係数を設定する必要があると考えられる。

同様にEDTA法においては、表-5.33にも示したように、スラグの種類の違いでもおよそ10%程度の不溶残分率の差があることが分かっている。これは同手法を用いる場合には、スラグの種類も十分考慮した上で、検量線を作成する必要があることを意味する。

また、被検試料中にスラグ以外の混合材が存在している場合は、その混合材の溶媒に対する反応性をあらかじめチェックし、検量線を作成しておくことにより基本的には定量が可能である。しかし、そのセメント中に未知の混合材が混入している場合は、これらを定量することは原理的に困難である⁵⁸⁾。

本節で紹介した2つの方法を比べる場合、その原理はほとんど同じであり、ともに検量線を作成して行うことから、その正確さは同程度であると考えられる。しかし、前者では、溶解に24時間かかるのに対し、後者は30分程度であるため、迅速性では後者が優れる。一方、後者は溶解操作中にpHを一定に保つ必要があるため、若干の手間と熟練が必要となる。

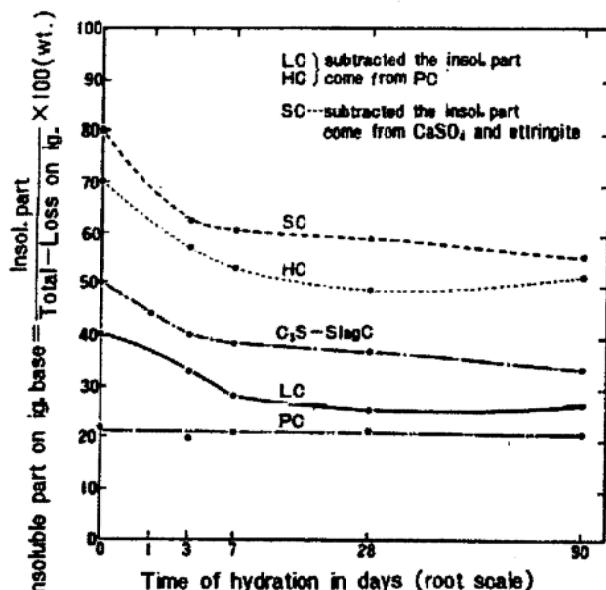


図-5.40 ポルトランドセメント等の不溶残分の変化²⁵⁾

5.10 セメント中のシリカ質混合材、フライアッシュ、及び石灰石の定量方法

本節では、セメント中のシリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石の定量方法について述べる。これらは、セメント協会標準試験法JCAS I-60 : 1982「普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石の含有率の推定方法」⁶⁰⁾にまとめている。ゆえに本節では同方法に沿って各々の定量方法を簡単に述べる。ただし、高炉スラグに関しては、前節にて詳述したので本説では取り扱わない。同標準試験方法以外の定量方法例に関しては、表-5.36にまとめた。これらに関する詳細等は、もとの文献を参照されたい。

表-5.36 セメント混合材の定量方法の例

対象	概要	文献
石灰石	試料に塩酸を加え、発生するCO ₂ 量からCaCO ₃ を定量する。	60)
石灰石	FT-IRを用いたCaCO ₃ の迅速定量方法 (CaCO ₃ とCa(OH) ₂ の分離)	61)
フライアッシュ	サリチル酸-塩酸-メタノール処理によるポルトランドセメントとフライアッシュの溶解度の差を利用した定量方法(検量線の作成必要)。	62)
フライアッシュ	ピクリン酸-メタノール処理等によるポルトランドセメントとフライアッシュの溶解度の差を利用した定量方法(検量線の作成必要)、及びフライアッシュの水和率の測定。	63)
フライアッシュ	ピクリン酸-メタノール処理によるポルトランドセメントとフライアッシュの溶解度の差を利用した定量方法(検量線の作成必要)。	64)
フライアッシュ	高度ガンマ線分光分析によるセメント、モルタル中のフライアッシュ定量方法。測定誤差は選択溶解法よりも大きい。	65)

5.10.1 シリカ質混合材の定量方法

試料1gを塩酸及び炭酸ナトリウム溶液に溶解し、塩酸を用いて中和した後ろ過する。残分を強熱した後はかり、含有量を推定する。具体的な手順を以下に示す。

- 1) 試料を水約20mL中に入れ、塩酸(1+1)10mLを加え溶かす。
- 2) 温水を加え50mLとし、時計皿をして10分間加熱する。
- 3) ろ紙(5B)を用いろ過し、温水で8回洗浄する。
- 4) ろ紙を取り出し、ビーカーに入れ、炭酸ナトリウム溶液(5w/v%)50mLを加え、かき混ぜ、ろ紙をよくほぐし、時計皿で蓋をして水浴上で15分間加熱する。
- 5) メチルレッド指示薬1,2滴を加え、塩酸(1+1)を加えて中和し、溶液の色が黄から赤にかわってから、更に2,3滴過剰に加える。
- 6) 再びろ紙(5B)を用いてろ過し、温水で10回洗浄する。
- 7) 残渣をるつぼにいれ、徐々に加熱してろ紙を灰化し、その後1000±50°Cにて30分間強熱し、デシケーター中で放冷した後質量をはかる。
- 8) シリカ質混合材の含有率は以下の式-5.15により求める。

$$Y = \frac{w}{s} \times k \times 100 \quad (\text{式-5.15})$$

ただし、Y: シリカ質混合材の含有率(%)

s: 試料の質量(g)

w: 残渣の質量(g)

k: 補正係数(OPCでは通常k=1.1)

5.10.2 フライアッシュの定量方法

フライアッシュの希塩酸に対する溶解度が小さいことを利用し、試料中のフライアッシュを希塩酸不溶残分として定量する。具体的な手順を以下に示す。

- 1) ピーカーに塩酸(1+100)500mLを入れ、マグネティックスターラーでかき混ぜる。
- 2) 試料1gとピロ亜硫酸ナトリウム0.1~0.2gとをピーカーに入れ、20分間かき混ぜ、溶かす。大きな塊はガラス棒でつぶす。
- 3) 数分間静置した後、(ろ紙粉をいれた)ろ紙(5B)を用いてろ過し、温水で10回洗浄する。
- 4) 残渣をるつぼにいれ、徐々に加熱してろ紙を灰化し、その後1000±50°Cにて30分間強熱し、デシケーター中で放冷した後質量をはかる。
- 5) フライアッシュの含有率は以下の式-5.16により求める。

$$Y = \frac{w}{s} \times k \times 100 \quad (\text{式}-5.16)$$

ただし、 Y : フライアッシュの含有率(%)

s : 試料の質量(g)

w : 残渣の質量(g)

k : 補正係数(OPCでは通常 $k=1.0$)

5.10.3 石灰石の定量方法

炭酸カルシウムの脱炭酸反応による強熱減量から、試料中の石灰石を定量する。具体的な手順を以下に示す。

- 1) 試料1gを白金るつぼ等に入れ、少しすき間を開けてふたをし、550±25°Cに調節した電気炉で1時間加熱する。
- 2) デシケーター中で放冷した後、質量をはかる。
- 3) 975±25°Cに調節した電気炉で1時間加熱する。
- 4) デシケーター中で放冷した後質量をはかる。
- 5) 石灰石の含有率は以下の式-5.17により求める。

$$Y = \left\{ \left(\frac{w1 - w2}{s} \times 100 \right) - 0.1 \right\} \times \frac{100.09}{44.01} \times \frac{100}{97.5} \quad (\text{式}-5.17)$$

ただし、 Y : 石灰石の含有率(%)

s : 試料の質量(g)

$w1$: 550°C加熱後の質量(g)

$w2$: 975°C加熱後の質量(g)

5.10.4 現状と課題

本項で紹介した標準試験法は、試験方法の名称にもあるとおり普通ポルトランドセメントに用

いられる混和材の定量方法であるため5%程度の混和材量を定量する目的に用いられる。しかし、原理的には5%以上の混合材を定量することも可能である。ただし、実際にそれらの定量を行う場合は、あらかじめ補正係数kを含有量が既知な試料等を用いて確認する必要があると思われる。

また、石灰石の定量においては、「混合材を含まない普通ポルトランドセメントの二酸化炭素含有率を0.1%、又、石灰石の平均純度を97.5%」として、式-5.17の係数を決定しているため、これらの値が著しく異なる試料を分析する場合には別途それらを求めて同式を補正する必要がある。

5.11 セメント中のジエチレングリコールの定量方法

5.11.1 概要

セメント粉碎時に添加される粉碎助剤には、セメント粒子の分散性を向上させ凝集の生成を抑制するとともに、ミル内壁や粉碎媒体へのコーティングを防ぎながら粉碎効率を向上させる働きがある⁶⁶⁾。

国内のセメント工場における粉碎助剤には、主にジエチレングリコール（以下、DEG）が用いられており、これまでにDEGの添加量とセメントの品質に関しては、様々な検討がなされている^{67), 68), 69)}。ただし工場のセメントミルでは、粉碎時にDEGの一部が揮発・分解する可能性が指摘されているため⁷⁰⁾、粉碎時のDEG添加量と粉碎後に残存するDEGの量は必ずしも一致しないと考えられる。一方で、粉碎後のセメント中に残存するDEGの増加によって、ポリカルボン酸系AE減水剤添加時のモルタル流動性が悪化することも明らかとなっている⁷¹⁾。

以上より、セメント中に残存するDEGの定量はセメントの品質保持という側面からも重要である。ただし、セメント中のDEGの定量手法に関する報告は稀であった^{72), 73)}。そこで本節では、佐野ら⁷²⁾の報告をもとに手順等を解説し、今後検討すべき課題等について記載する。

5.11.2 原理

本手法⁷²⁾では、ガスクロマトグラフ装置（GC）を用いた検量線法にて定量を行う。抽出溶媒としてエタノールを用い、抽出促進剤として塩化リチウムを用いる。溶液を加熱抽出後、ろ液をGCに供し分析結果を得る。ただし、セメント粉碎中にはクリンカ破碎面に生じる活性部位（酸素イオン）とDEGの水酸基が水素結合しているといわれており⁷⁴⁾、本手法では粉碎条件に関わらず、全添加DEGのうちの25%程度が水素結合したままであり、抽出されないという実験結果が得られている⁷²⁾。ゆえに、セメント中のDEGの定量値は式-5.18により求める。

$$\text{セメント中のDEG量} = \text{抽出量(分析結果)} / 0.75 \quad (\text{式-5.18})$$

5.11.3 一般的分析手順と分析上の注意点

(1) 分析手順

- 1) セメント5.0gを秤量する。
- 2) 試料全量、試薬エタノール（特級）100mL、及び試薬の塩化リチウム100mgを耐熱ねじ口瓶等にいれ、攪拌子を投入し蓋をする。

- 3) マグネチックスタラーを用い、60°C水浴中で2時間攪拌する。
- 4) PTFEメンブランフィルター（孔径0.2μm）で吸引ろ過する。
- 5) 液50mLに内部標準のTEGを0.5mg加え、適度に加熱し25倍(2mL)まで濃縮する。
- 6) 濃縮溶液をGCに供する。検出器はFIDを用いる。塩化リチウム添加に伴うクロマトグラムのノイズ増大対策として、カラム注入側の石英ウールを二重にする。その他の測定条件の例を表-5.37に示す。

表-5.37 GC/FIDの設定例⁷²⁾

Device	Shimadzu GC-14 A	
Column	Glass column (φ3mm, L 0.5m)	
Support	TENAX-GC (Mesh 60-80)	
Column conditions	Temperature	100-250 (°C)
	Heating rate	8 (°C/min)
	Carrier gas	N ₂
	Flow rate	40 (ml/min)
Detector conditions	Detector	FID
	H ₂ flow rate	40 (ml/min)
	Air flow rate	0.9 (l/min)
	Temperature	270 (°C)

(2) 分析上の注意点

本手法では、抽出溶媒にエタノールを用いて、さらに加熱を行う。GC測定では、溶液中のDEG濃度を測定するため、溶媒が揮散しないよう配慮する必要がある。特に、攪拌中及び吸引ろ過中は蓋などをするなど、溶媒の揮散を極力防ぐ必要がある。同様の理由により、GCに試料溶液を供する時もすばやく行う必要がある。

5.11.4 定量精度および測定条件の影響

本条件における繰り返し精度を表-5.38に示す。セメントの分析には十分な精度で測定が行えることがわかる。

表-5.38 繰り返し精度⁷²⁾

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	$\sigma_{\pm 1}$	Relative error (%)
Analysis (ppm)	148.5	143.0	146.1	150.2	152.1	154.5	153.5	149.7	153.2	149.5	150.0	3.4	2.2

また、図-5.41にはバッチ式テストミルでのセメント試製におけるDEGの添加量と分析値の関係を示す。添加量によらず、抽出率は75%で一定であることが示されている（なお、同ミルでの粉碎におけるDEGの揮散・分解がないことは確認済みである）。さらに、熱負荷に伴う抽出率の影響を把握するため、図-5.41で用いた試製セメント数点を、工場の平均的なミル出口温度である130°Cにて30分間完全密封容器内で加熱した。その時の抽出率測定結果を図-5.42に示す。加熱

前後でほとんど差がないことが分かる。

以上の点から、本条件ではDEGの添加量及び粉碎時の熱負荷によらず、抽出率は75%で一定である。ゆえに粉碎条件によらず式-5.18によりセメント中のDEG量を求められることが明らかとなつた。

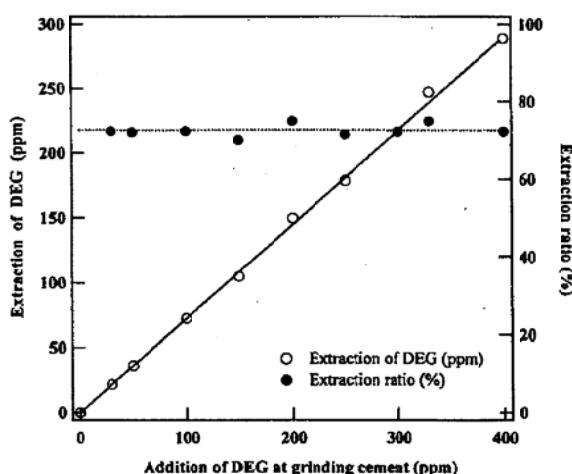


図-5.41 粉碎時のDEG添加量と抽出量・率の関係⁷²⁾

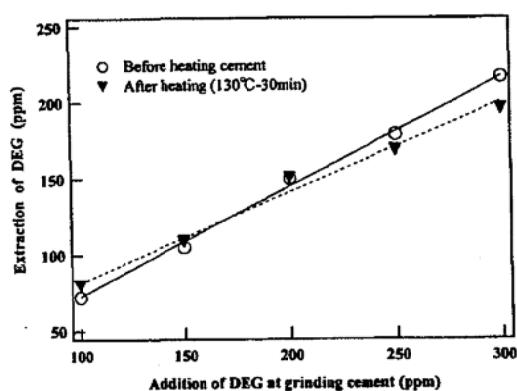


図-5.42 セメントへの熱負荷がDEG抽出量へ及ぼす影響⁷²⁾

5.11.5 現状と課題

以上の検討は普通ポルトランドセメントに関して行ったものであるから、普通ポルトランドセメント以外のポルトランドセメントや混合セメントでは抽出率が異なる可能性がある。ゆえにこれらに関しても、最適な固液比、抽出時間、抽出促進剤の種類・添加量及びそれらの条件での抽出率を検討することが望まれる。

5.12 まとめ

本章では化学的または物理的処理によってクリンカーおよび/またはセメントの構成物を定量もしくは抽出する方法について網羅した。

表-5.39に、本章で取り扱った主な定量・抽出手法を示す。これらの手法のほとんどは定量手法として標準化されていない。また、そのような手法の用途はもっぱら研究用で、その手順には大なり小なり研究者毎の違いがある。さらに、標準化されている定量手法の中にも、なお完全とは言い難いものがある。すなわち、試料の来歴・状態が通常の範囲内であったとしても定量結果に大きな誤差をもたらす可能性のあるものがある。以上のように、本章で紹介した定量・抽出手法の標準化・精確さのレベルはさまざまであることに留意されたい。

表-5.39 本章で取り扱った主な定量・抽出手法

定量・抽出対象物	定量・抽出対象手法
シリケート相	水酸化カリウム-サッカロース処理
	サリチル酸-メチルエチルケトン処理
	トリメチル酢酸-メタノール処理
間隙相	サリチル酸-メタノール処理
	サリチル酸-アセトン-メタノール処理
	ピクリン酸-トルエン-アセトン処理
	ピクリン酸-メチルエチルケトン処理
	ピクリン酸-メタノール処理
	マレイン酸-メタノール処理
	硝酸-メタノール処理
	1N 酢酸処理
	温水処理
クリンカー鉱物	重液分離方法
	粒径分離方法
	磁気分離
フリーライム	エチレンギリコール法 (JCAS I-01 : 1997, A法)
	グリセリン-アルコール法 (JCAS I-01 : 1997, B法)
	修正フランケ法 (ASTM C 114 : 2005, Test Method A)
	迅速Sr(NO ₃) ₂ 法 (ASTM C 114 : 2005, Test Method B)
ペリクレース	改良BT法
アルカリ硫酸塩	水抽出法 (JCAS I-04 : 2004)
	水溶性アルカリ (ASTM C114:2005)
セッコウ	熱分析
高炉スラグ	サリチル酸-アセトン-メタノール処理
	EDTA法
シリカ質混合材	塩酸-炭酸ナトリウム溶解法 (CAJS I-60 : 1982)
フライアッシュ	希塩酸不溶残分法 (CAJS I-60 : 1982)
石灰石	強熱減量法 (CAJS I-60 : 1982)
ジェチレンギリコール	ガスクロマトグラフ法

文献

- 1) W.A.Gutteridge: On the Dissolution of the Interstitial Phases in Portland Cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.9, pp.319 - 324 (1979)
- 2) A.Saini and N.Giuliani: Improvements in XRD Analysis of Clinker Silicate Phases by Using Optical Microscopy and Selective Extraction Techniques Contribution and Limits of Calculation Formulas, *Il Cemento*, Vol.3, pp.151 - 174 (1995)
- 3) 平野義信ら: 選択溶解法によるビーライトの分離とそのキャラクタリゼーション, セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.40 - 45 (1991)
- 4) P.Stutzman and S.Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Power Diffraction, *NIST Technical Note 1441*, p.44 (2002)
- 5) 高島三郎: 市販ポルトランドセメント中のベリット, セメント・コンクリート論文集, No.26, pp.37 - 40 (1972)
- 6) 平岩清子, 伊藤祐敏, 牧 巖: エーライトの選択溶解による組成分析, 第51回セメント技術大会講演要旨, pp.2 - 3 (1997)
- 7) 中田英喜, 高橋俊之: 選択溶解法と粉末X線回折法との併用によるセメント水和率の測定, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.116 - 121 (1999)
- 8) 高島三郎, 天野文夫: ポルトランドセメント中の礫土酸三石灰の含有量について, セメント技術年報, No.13, pp.51 - 54 (1959)
- 9) 鶴見敬章ら: セメントクリンカー中のアルミニネート相とフェライト相の選択抽出とその結晶構造解析, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.50-55 (1992)
- 10) 箱島順一郎, 後藤孝治: クリンカー造粒過程についての一考察, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.14 - 19 (1997)
- 11) 内田清彦, 福林幸雄, 山下純成: セメントの粒度構成と物理性状, セメント・コンクリート論文集, No.41, pp.62-65 (1987)
- 12) 高島三郎, 天野文夫: ポルトランドセメント中のケイ酸二石灰について, セメント技術年報, No.14, pp.17 - 25 (1960)
- 13) 高島三郎, 加藤正晴: アリット標準体の作成, セメント技術年報, No.15, pp.19 - 23 (1961)
- 14) 高島三郎, 加藤正晴: クリンカーガラスについて, セメント技術年報, No.15, pp.31 - 39 (1961)
- 15) 佐藤純夫, 高島三郎, 加藤正晴: ポルトランドセメント中のフェライト相の組成, セメント技術年報, No.16, pp.41-45 (1962)
- 16) 山口悟郎ら: ジェットセメントクリンカー中のカルシウムフルオロアルミニネート相およびフェライト相について, セメント・コンクリート論文集, No.26, pp.41-48 (1972)
- 17) G.Yamaguchi and S.Takagi: The Analysis of Portland Cement Clinker, *Proceedings of the Fifth International Symposium of the Chemistry of Cement*, Vol.1, pp.181 - 225 (1968)
- 18) S.P.Varma and C.D.Wall: A Monoclinic Tricalcium Aluminate (C_3A) Phase in a Commercial Portland Cement Clinker, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, No.4, pp.567 - 574 (1981)
- 19) 高島三郎: 有機酸溶解によるアリットの選択溶解, セメント技術年報, No.12, pp.49 - 55 (1958)
- 20) 近藤連一, 大沢栄也: 高炉水碎スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, セメント技術年報, No.13, pp.55-60 (1959)

- する研究, 烟業協会誌, Vol. 77, No. 2, pp. 39 - 46 (1966)
- 21) P. Arjunan et al.: Quantitative Phase Analysis of Portland Cement, Proceedings of the Eleventh International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 115 - 124 (2003)
 - 22) 高島三郎, 檜垣一夫: ピクリン酸メタノール溶液によるポルトランドセメント中のガラス相の溶出および定量, セメント・コンクリート論文集, No. 23, pp. 35 - 39 (1969)
 - 23) A. A. Tabikh and R. J. Weht: An X-ray Diffraction Analysis of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 1, pp. 317 - 328 (1971)
 - 24) L. Struble: The Effect Water on Maleic Acid Salicylic Acid Extractions, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 631 - 636 (1985)
 - 25) J. E. Mander, L. D. Adams and E. E. Larkin: A Method for the Determination of Some Minor Compounds in Portland Cement and Clinker by X-ray Diffraction, Cement and Concrete Research, Vol. 4, pp. 533 - 544 (1974)
 - 26) J. P. Burkes and A. D. Buck: Use of Selective Dissolution and X-ray DiffractionN to Determine Form of Tricalcium Aluminate in Portland Cement, Proceedings of the Fifth International Conference on Cement Microscopy, pp. 247 - 251 (1983)
 - 27) C. Plowman and J. G. Cabrera: Mechanism and Kinetics of Hydration of C_3A and C_4AF , Extracted From Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 2, pp. 238 - 248 (1984)
 - 28) K. S. Chou and G. Burnet: Formation of Calcium Aluminates in the Lime-Sinter Process. Part I. Qualitative Studies, Cement and Concrete Research, Vol. 11, No. 1, pp. 57 - 64 (1981)
 - 29) 佐藤純夫, 田村寿康: 抽出フェライト相に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No. 23, pp. 31 - 34 (1969)
 - 30) 富田欽三ら: クリンカーの冷却速度がセメント強さにおよぼす影響について, セメント・コンクリート論文集, No. 23, pp. 100 - 106 (1969)
 - 31) 有機化合物性質表, 化学便覧(日本化学会編), pp. 175 - 353, (1958)
 - 32) 反応モデル解析研究委員会: 水和反応モデルの現状と諸定数・物性値, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp. 116 - 117 (1996)
 - 33) M. Daimon et al.: Crystal Structure Analysis of Major Constituent Phases in Ordinary Portland Cement, Proceedings of the Ninth International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 17 - 22 (1992)
 - 34) 小野吉雄, 宗田義明: 現在わが国で市販されているポルトランドセメント中のアリットおよびペリットの性状と水和強さの関係, セメント・コンクリート論文集, No. 19, pp. 93 - 103 (1965)
 - 35) 太田耕平: 粉末X線回折法によるフリーライムの定量について, セメント製造技術シンポジウム報告集, No. 50, pp. 106 - 111 (1993)
 - 36) 柴繁伸, 長谷川聰, 佐藤康浩: f-CaOを含むオンラインクリンカー分析システムの開発とその活用, セメント製造シンポジウム報告集, No. 51, pp. 38 - 43 (1994)
 - 37) 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
 - 38) ASTM C114-05: Standard Test Methods of Chemical Analysis of Hydraulic Cement
 - 39) M. P. Javellana and I. Jawed: Extraction of Free Lime in Portland Cement and Clinker

- by Ethylene Glycol, Cement and Concrete Research, Vol. 12, No. 3, pp. 399 – 403 (1982)
- 40) 久芳昭二ほか：電気伝導度によるクリンカーおよびセメント中の遊離石灰の定量，セメント・コンクリート論文集，No. 52, pp. 62 – 67, (1998)
- 41) A. Mituzas, J. Mituzas and L. Ramanauskine: A Method for Determination of Free CaO (Ca(OH)_2) in Binding Materials, Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement 1980, pp. 178 – 182 (1980)
- 42) P. Arjunan and A. Kumar: Rapid Techniques for Determination of Free Lime and Free Magnesia in Cement Clinker and Portlandite in Hydrates, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 2, pp. 343 – 352 (1994)
- 43) C.A. Strydom et al.: Extraction of Free Lime from Clinker Using Microwave Energy: World Cement Resarch, Vol. 30, No. 11, pp. 101 – 104 (1999)
- 44) R.H. Bogue: The Chemistry of Portland Cement Second Edition, Reinhold Publishing Company, pp. 104 – 106 (1955)
- 45) N.A. Toropov and P.D. Katsenelenbogen, Determination of Free Magnesia in raw Materials for Cement, Tsement, Vol. 5, No. 7, pp. 41 – 43 (1938)
- 46) N.K. Katayal et al.: Rapid Estimation of Free Magnesia in OPC Clinker and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ System by Complexometry, Cement and Concrete Research, Vol 28, No. 4, pp. 481 – 485 (1998)
- 47) E. Paluch: Beurteilung der chemischen Methoden zur Bestimmung des Periklasgehaltes in Portlandzementklinkern, Zement – Kalk – Gips, No. 1, pp. 36 – 40 (1984)
- 48) H.F.W. Taylor: Cement Chemistry 2nd Edition, Thomas Telford, pp. 46 – 50 (1997)
- 49) 沢木大介ほか：クリンカー中に存在する硫酸塩を添加したセメントの物性，セメント・コンクリート論文集，No. 56, pp. 23 – 28 (2002)
- 50) H.W.W. Pollitt and A.W. Brown : The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker, Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 322 – 333 (1969)
- 51) 福田延衛：硫酸石膏を加えて焼成したポルトランドセメントクリンカーの組成について，セメント技術年報，No. 15, pp. 26 – 31, (1961)
- 52) セメント協会標準試験方法JCAS I-04：セメントの水溶性成分の分析方法 (2004)
- 53) セメント協会：C&Cエンサイクロペディア, pp. 62 – 64 (1996)
- 54) A.G. De la Torre and M.A.G. Aranda: Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements, Journal of Applied Crystallography, No. 36, pp. 1169 – 1176 (2003)
- 55) 小澤尚志ほか：セメントに含有されるセッコウの多形の解析, 無機マテリアル, Vol. 5, pp. 583 – 289 (1998)
- 56) 廣瀬 哲ほか：熱重量分析法によりセメント中の半水セッコウと二水セッコウの定量, 無機マテリアル, Vol. 2, No. 254, pp. 12 – 17 (1995)
- 57) 佐藤長光, 金谷充博: 示差熱分析によるセメント中の各種形態の硫酸カルシウムの定量方法, セメント技術年報, No. 16, pp. 70 – 77 (1962)
- 58) セメント協会セメント化学専門委員会：高炉セメントおよびコンクリート中のスラグ含有量測定方法, セメント・コンクリート, No. 485, pp. 31 – 48 (1987)
- 59) F.J. Levelt, E.B. Vriezen und R.v. Galen: Bestimmung des Hüttensandgehalts von Eisen

- Portland- und Hochfenzement Mittels eines Lösungsverfahrens, Zement - Kalk - Gips, Vol. 35, No. 2, pp. 96 - 99 (1982)
- 60) セメント協会標準試験法CAJS I-60：普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石の含有率の推定方法(1982)
- 61) M. A. Legodi: Rapid Determination of CaCO_3 in Mixtures Utilising FT-IR Spectroscopy, Minerals Engineering, Vol. 14, No. 9, pp. 1107 - 1111 (2001)
- 62) B. A. Suprenant and G. Papadopoulos: Selective Dissolution of Portland-Fly-Ash Cements, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 3, No. 1, pp. 48 - 59 (1991)
- 63) S. Ohsawa et al: Quantitative Determination of Fly Ash in the Hydrated Fly Ash- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ System, Cement and Concrete Research, Vol. 15, No. 2, pp. 357 - 366 (1985)
- 64) 高島三郎：シリカセメントおよびフライアッシュセメント(仮称)における混合材の分離定量, セメント技術年報, Vol. 11, pp. 188 - 191 (1957)
- 65) J. S. Chinchon et al.: Quantification of Fly Ash in Cements and Mortars by Means of Gamma Spectrometry, Cement and Concrete Research, Vol. 19, No. 2, pp. 173 - 176 (1989)
- 66) 古川 猛：粉碎助剤について，小野田研究報告, No. 82, pp. 45-60 (1971)
- 67) 岩淵俊次, 藤田裕二, 鈴木 誠：粉碎助剤がセメントの諸品質におよぼす影響, セメント技術年報, No. 21, pp. 191-197 (1967)
- 68) 岩淵俊次：セメントモルタルの乾燥収縮におよぼす添加剤の影響, セメント技術年報, No. 26, pp. 100-103 (1972)
- 69) 岩淵俊次, 岳上広光, 佐波哲雄：セメントの粉碎助剤がコンクリートの諸特性におよぼす影響, セメント技術年報, No. 23, pp. 289-294 (1969)
- 70) 藤坂正良ほか：粉碎助剤としての有機物質, セメント製造技術シンポジウム, No. 26, pp. 7-16 (1969)
- 71) 一坪幸輝ほか：セメントの流動性に及ぼす粉碎助剤の影響と高温粉碎の効果について, セメント・コンクリート論文集, No. 59, pp. 66-72 (2005)
- 72) 佐野 奨, 市川牧彦, 加藤和巳：セメント中の粉碎助剤—ジエチレングリコールの定量分析方法, 太平洋セメント研究報告, No. 148, pp. 12-21 (2005)
- 73) A. Ohno and T. Yamamoto: Qualitative and Quantitative Analysis of Organic Compounds in Cement and Hardened Cement, Proceedings of the Tenth International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, 3v015, 4 pp (1997)
- 74) 岩淵俊次：粉碎操作の工学Ⅲ粉碎助剤の作用機構とその選定法(2), 粉体と工業, No. 4, Vol. 12, pp. 64-71 (1972)

第二部

共同実験

第二部執筆者・担当者

第1章「共同実験の目的」

下坂建一

第2章「共同実験で使用した試料」

下坂建一・中村昌士・黒川大亮・伊藤貴康・早川友幸

第3章「ポイントカウント法による定量に関する検討」

下坂建一・黒川大亮・星野清一・早川友幸

第4章「粉末X線回折/Rietveld解析による定量に関する検討」

伊藤貴康・平中晋吾・中村昌士・黒川大亮・星野清一

第5章「サリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量に関する検討

早川友幸・伊藤貴康・中村昌士・黒川大亮・平中晋吾・下坂建一

第6章「異なる定量方法間での結果の差異の検討」

伊藤貴康・早川友幸・下坂建一

第7章「総括」

下坂建一

第1章 共同実験の目的

クリンカー構成相を定量する方法は、第一部で見てきた通り、その原理に基づいて

- (1) 計算による方法
- (2) 頸微鏡による方法
- (3) X線による方法
- (4) 化学的処理による方法

の4つに大別できる。しかし、同一の定量方法によって得られる結果の違い(つまり、再現性)や異なる定量方法によって得られる結果の違いはよく分かっていない。

そこで本共同試験では、

- a) 代表的な定量方法によって得られる結果の違い(試験方法の定量値の精度)
- b) 異なる定量方法によって得られる結果の違い(試験方法間の定量値の差)

を把握することを目的とした。以上の目的のために本共同試験では、異なる試験所・試験者が共通の定量対象物(試料)を用いてクリンカー構成相の定量を実施した。

本共同実験で用いた試料は、セメントよりも単純な系であるクリンカーとした。本実験で検討の対象とした定量方法は、今日のわが国におけるセメント化学の研究における普及・関心の程度を勘案し、以下とした。

- (1) 計算による方法：各種方法(化学分析は1試験所にて実施)
- (2) 頸微鏡による方法：光学顕微鏡によるポイントカウント法
- (3) X線による方法：粉末X線回折によるRietveld解析(以下、XRD/Rietveld解析)
- (4) 化学的処理による方法：サリチル酸-アセトン-メタノール処理法

ここで、(1)計算による方法で求まる結果の再現性は、本質的に化学分析の再現性の問題であるから、本共同実験では改めて共同実験の対象とすることはしなかった。

図-1.1に第二部の構成を示す。第二部は7章よりなる。

第1章「共同実験の目的」では、共同実験全体の目的と試験の概要を記述した。

第2章「共同実験で使用した試料」には、共同実験全体を通して使用した試料の来歴・調製方法を記述した。

第3章「ポイントカウント法による定量に関する検討」、第4章「粉末X線回折/Rietveld解析による定量に関する検討」、第5章「サリチル酸-アセトン-メタノール処理法による定量に関する検討」では、それぞれの方法の定量値の精度に関する検討を行った。

第6章「異なる定量方法間での結果の差異の検討」では、第3章から第5章で取り扱った結果から各方法を代表する合意値を作成し、異なる方法間での結果の差異について記述した。

第7章「総括」では、共同実験の成果について要約した。

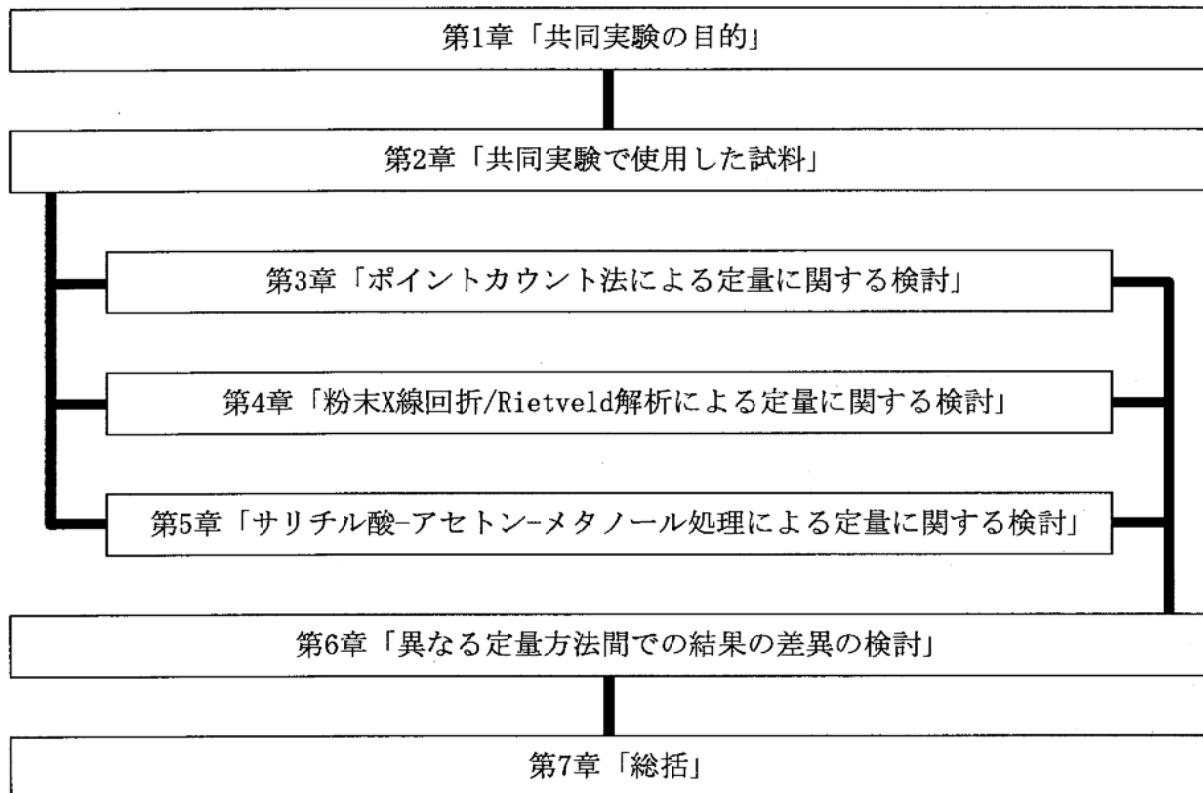


図-1.1 第二部の構成

第2章 共同実験で使用した試料

2.1 概要

表-2.1に共同実験に供したクリンカーの概要を示す。共同実験に用いたクリンカーは、米国商務省NIST(National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce)の標準物質SRM(Standard Reference Material) 2688および本共同実験のために調製した電気炉焼成品5試料の計6試料である。電気炉焼成クリンカーは、クリンカーモジュラスが国内ポルトランドセメント5品種(普通、早強、中庸熱、低熱および耐硫酸)のそれに相当するよう調製したものである。

表-2.1 使用したクリンカーの概要

記号	記事
RM	米国商務省NIST標準物質 SRM 2688
N	電気炉焼成クリンカー；普通ポルトランドセメント相当品
H	電気炉焼成クリンカー；早強ポルトランドセメント相当品
M	電気炉焼成クリンカー；中庸熱ポルトランドセメント相当品
L	電気炉焼成クリンカー；低熱ポルトランドセメント相当品
SR	電気炉焼成クリンカー；耐硫酸塩ポルトランドセメント相当品

2.2 NIST SRM 2688

NIST SRM 2688(記号RM)¹⁾は、1980年代に北米のセメント工場で製造されたクリンカーである。2002年にポイントカウント法、XRD/Rietveld解析およびアセト酢酸エチル抽出法によって認証値および参照値が付与されている^{1), 2)}。表-2.2に、認証値および参考値を示す。

表-2.2 NIST SRM 2688(RM)の認証値および参考値(単位: mass%)^{1), 2)}

記号	エーライト	ビーライト	アルミニート	フェライト	アルカナイト	フリーライム
RM	66.1 ± 3.4	17.9 ± 3.7	5.0 ± 2.9	11.1 ± 5.1	1.0 ± 1.0	0.2

エーライトからアルカナイトは認証値；「±」の後の数字は信頼区間95%の拡張標準不確かさ($U=2uc$)を表す；フリーライムは参考値

2.3 電気炉焼成クリンカーの調製

電気炉焼成クリンカーは以下により作製した。

クリンカー原料には、ベースとして国内セメント工場のフィード原料1種、成分補正用として市販の純薬7種(炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、Ⅱ型無水セッコウ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)の計8種を用いた。通常、クリンカーの作製ではモジュラス(水硬率HM=CaO/[SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃]、けい酸率SM=SiO₂/[Al₂O₃+Fe₂O₃]、鉄率IM=Al₂O₃/Fe₂O₃])の目標値

を定めて原料を調合するが、ここではBogue式によるエーライト量、アルミネート量およびフェライト量が国産セメントの市販品に概ね相当するように原料を調合した。さらに、クリンカー中の SO_3 量および全アルカリ量に関しても国内品で典型的と思われる値を目標として定めた。全アルカリ量を調整するための炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの原単位は、調合物中の Na_2O 量と K_2O 量が等質量となるように調合したが、実際に使用したクリンカーにおける内訳は、 Na_2O が K_2O よりも揮発しやすいため、やや少なくなった。工場原料の使用量は調合可能な範囲で最大となるように(つまり、純薬の使用量が最小となるように)定めた。

所定量の原料を十分に混合し、次いで水を用いて練り混ぜてブロック状に成形した。これを1辺約30mmの立方体状に切断し、105°Cの乾燥機で十分に乾燥した。このようにして得た原料調合物成形体を、予め1000°Cに加熱した電気炉で60min仮焼成した。クリンカーの遊離石灰量は、本共同実験での定量対象物としたので、これが適度に分布する必要がある。そこで、本焼成は、予め1450°Cに加熱してある電気炉で遊離石灰(フリーライム)量が約1%以下となるように焼成時間を調整した。焼成後のクリンカーは直ちに炉外に取り出し、空冷した。

得られたクリンカー(それぞれ約1.2kg)は呼び寸法2.36mmのふるいを全通するまでジョークラッシャーで破碎し、次いで呼び寸法0.71mmのふるいにとどまるものを回収し(約350g)、十分に混合後縮分器を用いて32分割した。以上の操作により小分けされたクリンカー全量をプラスチック容器に詰め、真空包装した(図-2.1)。



図-2.1 作製した試料の外観

2.4 試料の化学組成

表-2.3に試料クリンカーの化学組成を示す。クリンカーの化学分析は1試験所で実施した。強熱減量および不溶残分をJIS R 5202:1999「ポルトランドセメントの化学分析方法」により、酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化硫黄、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化チタン、酸化りん、酸化マンガンおよび酸化ストロンチウムをJIS R 5204:2002「セメントの蛍光X線分析方法」により、フリーライムをJCAS I-01:1997「遊離酸化カルシウムの定量方法」により分析した。

表-2.4には、クリンカーのモジュラスを示す。試料N、H、M、LおよびSRの化学成分は、日本国内で製造されている商業用ポルトランドセメントクリンカーの仕様とほぼ合致していると判断される。

表-2.3 クリンカーの化学組成(単位: %)

記号	ig. loss	(insol.)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
RM	0.28	0.12	22.57	4.74	3.98	66.49	0.90	0.27
N	0.24	0.10	21.69	5.97	2.89	66.23	1.32	0.37
H	0.20	0.10	21.37	5.62	3.17	66.86	1.29	0.25
M	0.23	0.09	24.66	4.24	3.73	64.57	1.05	0.51
L	0.21	0.09	26.94	3.47	3.54	63.31	0.92	0.64
SR	0.34	0.09	22.69	3.59	4.94	65.94	0.97	0.60

Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO	total	f. CaO	Na ₂ Oeq
0.10	0.35	0.24	0.07	0.01	0.14	100.15	0.14	0.32
0.31	0.31	0.33	0.25	0.04	0.05	99.99	0.71	0.51
0.28	0.26	0.32	0.24	0.04	0.05	99.95	0.73	0.45
0.31	0.32	0.23	0.17	0.03	0.05	100.10	0.43	0.52
0.32	0.35	0.19	0.15	0.03	0.05	100.12	0.38	0.55
0.27	0.28	0.20	0.15	0.03	0.05	100.04	1.05	0.46

$$\text{全アルカリ} : \text{Na}_2\text{Oeq} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$$

表-2.4 クリンカーのモジュラス(単位:-)

記号	HM	SM	IM	AI	LSD
RM	2.13	2.59	1.19	4.77	0.932
N	2.17	2.45	2.06	3.64	0.951
H	2.22	2.43	1.77	3.80	0.976
M	1.98	3.10	1.14	5.82	0.844
L	1.86	3.84	0.98	7.76	0.774
SR	2.11	2.66	0.73	6.32	0.929

$$\text{水硬率} : \text{HM} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3),$$

$$\text{けい酸率} \text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3),$$

$$\text{鉄率} \text{IM} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3,$$

$$\text{活動係数} \text{AI} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3,$$

$$\text{石灰飽和度} \text{LSD} = \text{CaO} / (2.80\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

2.5 試料の計算によるクリンカー鉱物組成

表-2.5に、表-2.3の化学分析結果に基づく計算によるクリンカー鉱物組成を示す。これらの計

算はf.CaO量を考慮している。Bogue、NewkirkおよびLeaによる方法では全ての試料に関する計算結果で正の数であったが、その他の方法ではIMの低い試料でC₃A量が負の数となりがちであった。

表-2.5 各種計算によるクリンカー鉱物組成(単位:mass%)

		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	total			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	total
Bogue式	RM	60.97	18.81	5.83	12.10	97.71	山口一高木式	RM	71.64	13.24	-1.99	16.52	99.41
	N	57.57	18.84	10.94	8.79	96.13		N	66.95	12.78	11.23	7.04	97.99
	H	64.44	12.75	9.54	9.64	96.36		H	73.80	6.87	7.92	9.60	98.19
	M	39.81	40.76	4.93	11.34	96.84		M	51.16	35.82	-4.21	15.57	98.35
	L	23.00	59.98	3.21	10.76	96.95		L	34.93	55.96	-8.18	15.54	98.25
	SR	60.47	19.53	1.16	15.02	96.18		SR	72.22	14.38	-13.91	25.02	97.71
Newkirk式	RM	62.00	15.49	5.21	12.11	94.81	Harrison式	RM	68.42	13.38	-1.11	18.65	99.34
	N	61.32	15.94	7.96	8.79	94.01		N	65.92	12.31	8.58	10.71	97.52
	H	68.38	8.83	6.50	9.65	93.36		H	73.12	5.52	6.15	12.89	97.68
	M	42.03	39.00	3.28	11.35	95.67		M	44.80	39.50	-2.67	17.18	98.82
	L	24.75	58.58	2.49	10.77	96.59		L	25.71	62.62	-5.51	16.38	99.22
	SR	64.72	16.24	1.16	15.03	97.15		SR	66.79	15.39	-9.86	25.73	98.05
Lea式	RM	60.97	18.81	5.83	12.10	97.71	Taylor式	RM	65.55	17.31	1.06	15.47	99.40
	N	60.23	16.55	8.61	8.79	94.17		N	63.48	15.93	10.14	8.34	97.89
	H	65.68	11.53	8.47	9.64	95.32		H	70.96	8.97	7.93	10.22	98.09
	M	39.81	40.76	4.93	11.34	96.84		M	41.82	43.27	-0.79	14.43	98.73
	L	23.00	59.98	3.21	10.76	96.95		L	21.51	67.17	-3.86	13.93	98.76
	SR	60.47	19.53	1.16	15.02	96.18		SR	64.06	19.13	-7.18	21.90	97.90
Holderbank式	RM	66.49	16.69	2.83	12.45	98.46	高橋・藤井式	RM	64.72	18.52	1.80	13.70	98.74
	N	64.56	16.18	10.68	6.35	97.76		N	65.27	14.67	9.39	8.93	98.26
	H	71.03	10.24	8.85	7.89	98.01		H	72.19	8.32	7.45	10.41	98.37
	M	45.77	38.48	2.98	10.46	97.69		M	39.94	44.97	0.82	12.90	98.64
	L	28.61	57.83	0.84	10.08	97.35		L	16.89	70.74	-1.25	12.77	99.16
	SR	65.89	17.46	-1.90	15.09	96.54		SR	63.85	20.13	-3.64	16.32	96.66

2.6 試料の光学顕微的特徴

クリンカーの組織は、ポイントカウント法における併行精度、室間精度および再現精度に影響を及ぼすと考えられる。そこで、ここに試験に用いた試料クリンカーのテクスチャについて、ポイントカウント法による共同実験に参加したオペレーターらの所見に基づいて記述する。図-2.1に本共同実験で試料としたクリンカーの反射型光学顕微鏡像を示す。なお、さらに詳細な顕微鏡写真(カラー)およびオリジナルのアンケート回答は、本報告書付録CD-ROMに収録した。

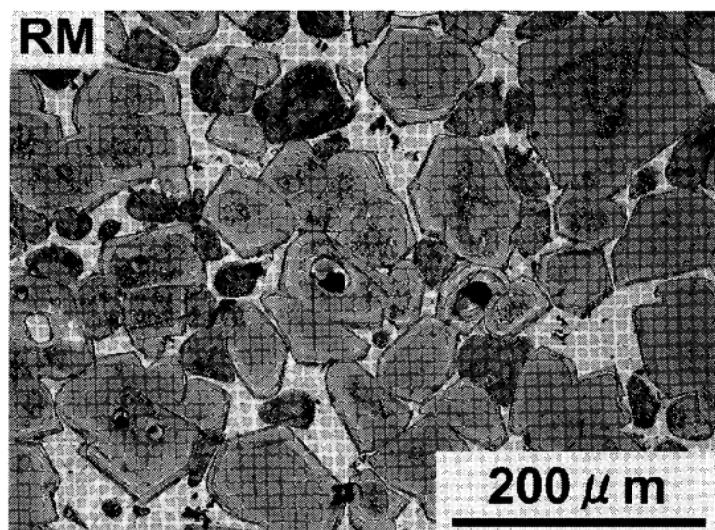


図-2.1(a) 試料RMの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッティング)

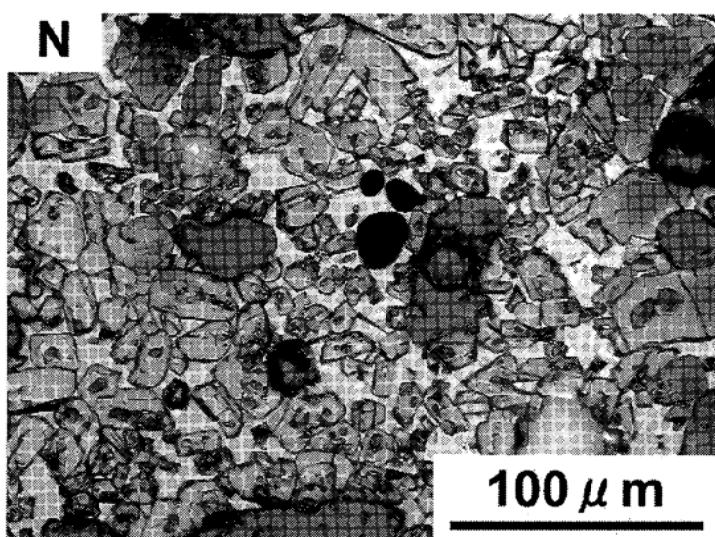


図-2.1(b) 試料Nの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッティング)

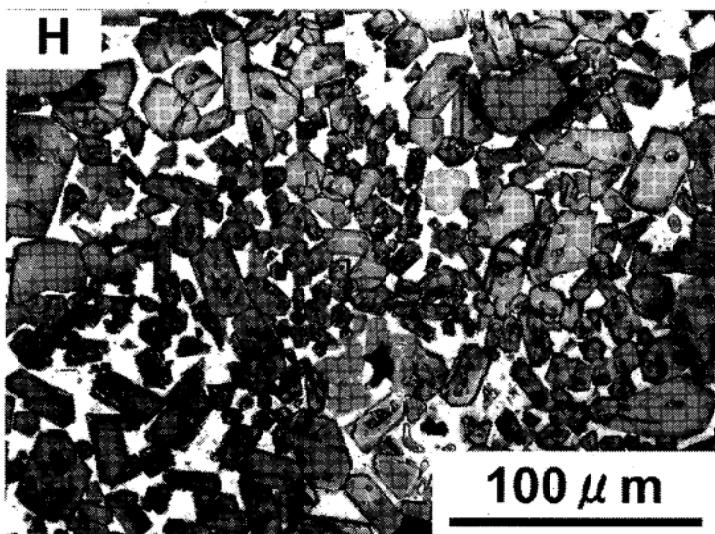


図-2.1(c) 試料Hの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッティング)

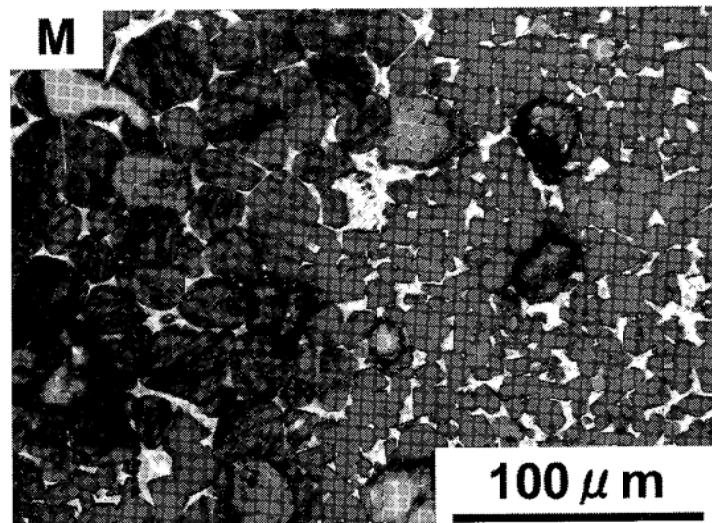


図-2.1(d) 試料Mの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッチング)

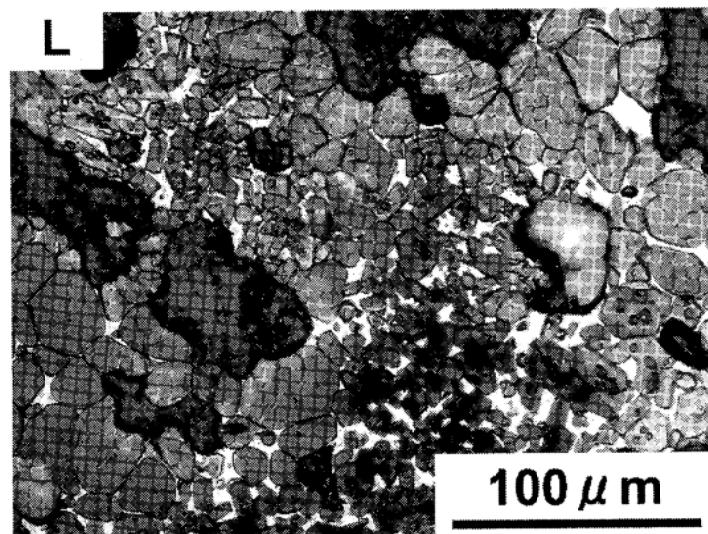


図-2.1(e) 試料Lの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッチング)

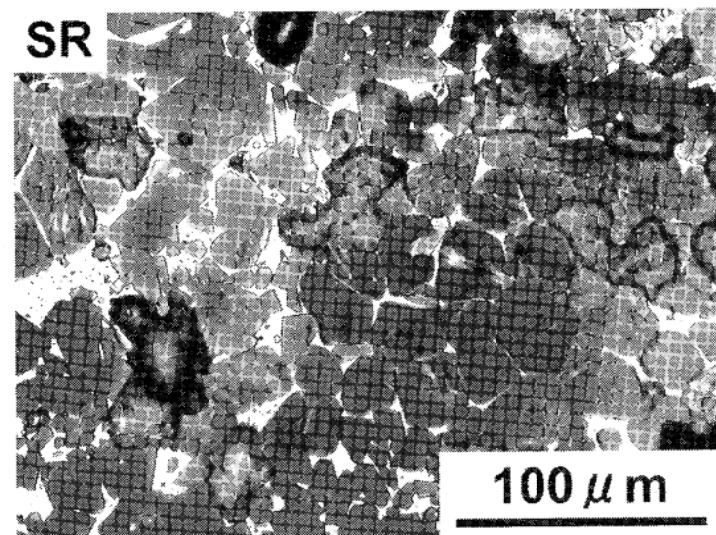


図-2.1(f) 試料SRの反射型光学顕微鏡像(ナイタルエッチング)

試料RMは、NISTより市販されているSRMクリンカー⁵⁾のうち、化学組成および鉱物組成がわが国のクリンカーにもっとも近いと考えられたため共同実験に採用したものである。シリケート相の組織は粗く、特にエーライトの大きさが50~100 μmと粗大であった。また、エーライトは自形・累帯構造がよく発達していた。強エッティング性の薄層が周縁に発達し間隙相へ突出する傾向があった。さらに、液相のインクルージョンが多かった。ビーライトは、50 μm程度の大きさでほぼ均一であった。また、不純物を点綴析出していた。エーライトおよびビーライトは良く混ざっており、しばしば認められるビーライトの群晶(ネスト、クラスター)は存在しなかった。間隙相の組織は、柱状晶の太さが5 μm程度ある粗い部分と非常に微細な部分があった。

次に、N、H、M、LおよびSRの5試料は、本共同実験のために試験所にて電気炉で焼成されたクリンカーであるが、いずれも試料RMよりもエーライトが小さく、ビーライトは一部で群晶をなすという特徴があった。エーライトの大きさは概ね5~50 μmであり、分布はプロードであった。ポイントカウント法に関する共同実験に参加したオペレーターらは、RMに比べ、測定に苦労したと想像される。

試料NおよびHは、エーライト表面に微細なフリンジを析出していた。また、ビーライトを内包している例も散見された。間隙相は、アルミニネートとフェライトの分離が明瞭であった。

試料Mは、エーライトの自形が発達していたが、累帯構造は未発達であった。高エッティング性で著しく侵食され易かった。ビーライトは一部にラメラが明瞭に観察されないものが認められた。また、特に群晶が多かった。

試料Lのビーライトは、鋸歯状を呈するものが多く、少量だがⅢ型も混在していた。また、他の試料に比べやや小さめの結晶であった。

試料SRは、エーライト周辺のフリンジは少なかった。ビーライトは一部でネストをなしていた。また、エーライトの結晶が特に小さく判別が難しかったと報告したオペレーターもいた。

以上、本共同実験に使用したクリンカーは、エーライトが大きくシリケート相が均一に混ざっているRMと、エーライトが微細でビーライトの群晶を持つその他の試料との2つに分けることができる。

次に、試料N、MおよびLの薄片試料を用い、 α' -ビーライトが存在するかどうか検討した。表-2.6³⁾に α' -ビーライトと β -ビーライトの違いを示す。

表-2.6 α' -ビーライトと β -ビーライトの違い³⁾

	α' -ビーライト	β -ビーライト
複屈折率	0.019、0.013(Chromy、1970)	0.019
光軸角	(+) 2V=30°	(+) 2V=64~69°
色	無色~黒、茶、黄、緑	無色~茶、黄
その他	1~3方向のラメラ(Boikova)	集片双晶、弱へき開

観察の結果は次の通りであった。

- 1) 複屈折：N、M、Lでとくに大きな違いは認められなかった。同一試料中で複屈折の異なるビーライトを確認することもできなかった。
- 2) 色：いずれも薄黄色であり、違いは認められなかった。

- 3) 光軸角：組織が微細なため測定不能。
- 4) 形状等：ラメラが交差するものが大半であったが、M及びLではラメラが明瞭でないものも確認された。

以上より、本薄片観察では α' -ビーライトの有無を明確にすることはできなかった。

2.7 試料のX線的特徴

図-2.2に、試料クリンカーのX線回折パターンを示す。

全品種においてエーライトでは M_3 相と M_1 相が混在すると推察された。また、MおよびLにはビーライトの多形である α' 相と推測されるピーク(■)がみられた。さらに、L、MおよびSRのアルミニネートのピークはエーライトやビーライトの回折ピークの裾に埋もれる形で存在し、明確なプロファイル分離は難しいことが推測された。

図-2.3には、使用したクリンカー試料の選択溶解をサリチル酸-アセトン-メタノール処理により実施(第5章参照)して得られた選択溶解残分の粉末X線回折パターンを示す。試料RM、NおよびHの残分ではアルミニネートおよびフェライトが、試料M、LおよびSRの残分では主にフェライトが認められた。サリチル酸-アセトン-メタノール処理では合成したビーライトは若干溶け残るという報告もある⁴⁾が、本実験で得られた残分中にはビーライトの回折線は確認できなかった。

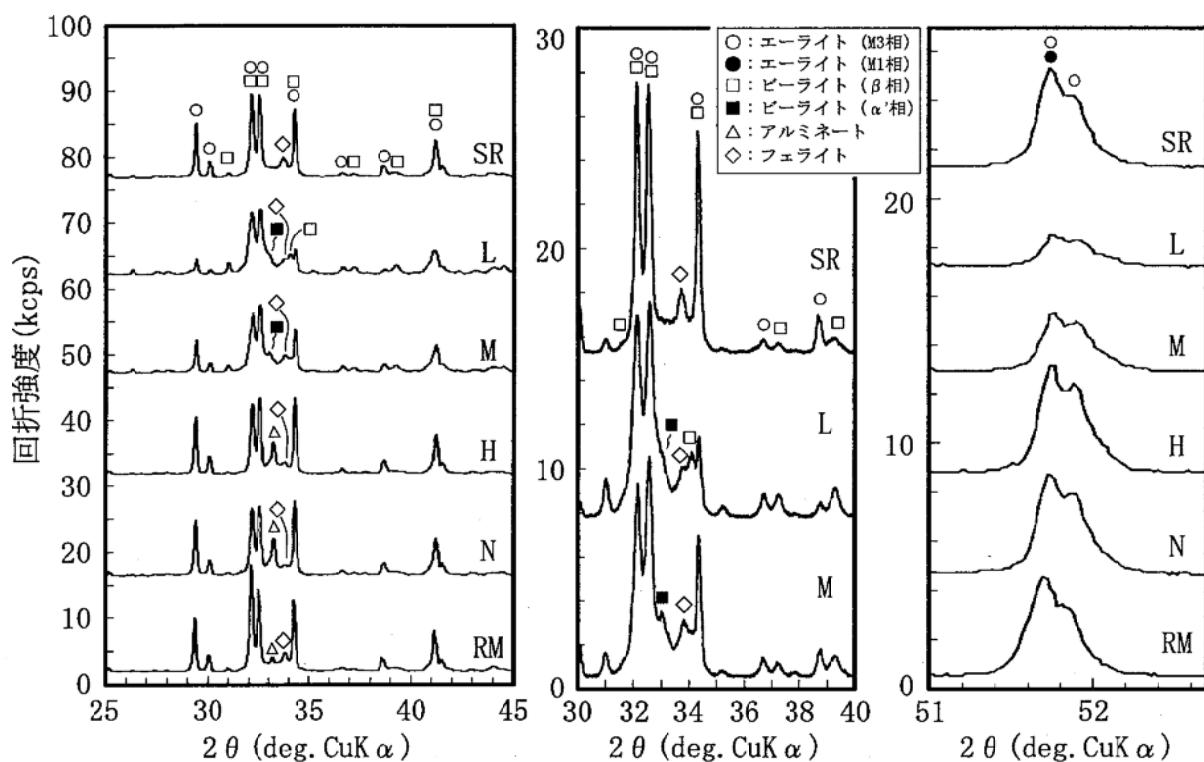


図-2.2 試料クリンカーのXRDパターン

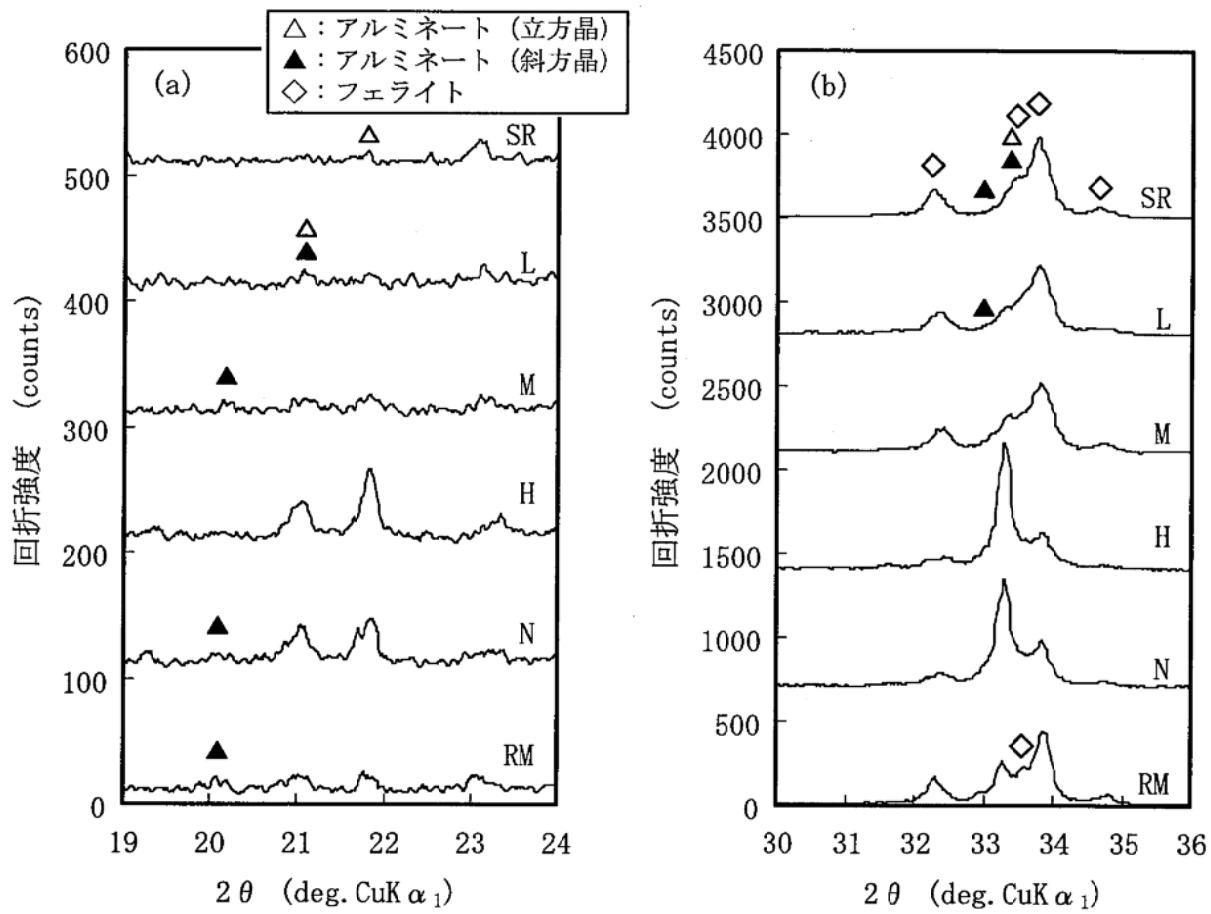


図-2.3 試料クリンカーのサリチル酸-アセトン-メタノール処理残分のXRDパターン

文献

- 1) G. Froehnsdorff and J. Rumble, Jr.: National Institute of Standards and Technology Certificate of Analysis for Standard Reference Material® SRM 2688 Portland Cement Clinker, US Department of Commerce, 04 February 2002.
- 2) P. Stutzman and S. Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, NIST Technical Note 1441, National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce (2002).
- 3) D.H. Campbell: Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker: Second Edition, PCA SP030.02T, R&D Serial No. 1754, pp. 29 – 42, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA (1999); ISBN-0-89312-084-7
- 4) 近藤連一, 大沢栄也: 高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol. 77, No. 2, pp. 39 – 46 (1966)

第3章 ポイントカウント法による定量に関する検討

3.1 目的

ポイントカウント法は、測定に際する前提がないため、やや古典的な手法ではあるものの、一定の信頼を寄せられている。この定量値には、(1)カウント数が有限であることによるばらつき、および、(2)試験者の識別のかたより、が含まれていると考えられている。(1)の要因に関しては計数誤差として二項定理に基づき統計学的に取り扱われている^{1)~4)}。しかし、この取り扱いはクリンカー鉱物の空間的な分布が均一であることを前提としている。実際のクリンカーは、ビーライトネットに代表されるような空間的な分布の偏りを持っていると考えられる。このため、実際の計数誤差は上記によって推定されるよりも大きいと考えられる。しかし、そのようなデータを実際に取得した例は多くない。また、(2)に関しては、多くの研究者が「ポイントカウント法による定量値は人による差が大きい」と想像しているにもかかわらず、調査事例が見られない。

そこで本共同実験では、クリンカーにおける実際の併行精度、試験者による個人差およびこれらを総合的した再現精度を把握することを目的とした。

3.2 実験

3.2.1 実施手順

ポイントカウント法による定量手順は、本章付録の手順書によった。この手順書は、ASTM C1356M : 1996(2001) "Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure" に準じた内容である。ただし、以下については、本共同実験の参加試験所の実情を勘案し、事前に代替法を取り決めた。

ASTM C 1356M : 1996(2001)では「接眼レンズに入れるメッシュは9、16または25の交点を持つものを使用し、メッシュ間隔が平均的なクリンカー結晶の大きさ以上となるように倍率を調整する」と規定している。また、「1回のステップ移動で視野像が全て入れ替わるようにステップ移動の距離を定める」と規定している。これらの規定は「特別に大きなクリンカー結晶を除き、同一結晶を2回カウントしない」ために必要な規定であると考えられる。

一方、本共同実験への参加試験所からの事前聴取では、(1)クリンカー鉱物の識別を容易にするために対物および接眼レンズはできるだけ高倍率のものを使用していること、および、(2)このような場合に複数のメッシュを持つものを使用すると2つ以上の十字線が同一結晶にかかってしまう場合があること、が判明した。

そこで、ステップ移動距離を平均的なクリンカー結晶の大きさ以上に定めれば、单一十字線のものを用いても本来の目的は達せられることから、これを条件にASTM C 1356M : 1996(2001)の上記2つの規定に従わないことを許容した。

3.2.2 定量対象相、カウント数

定量対象は、第2章に記述したクリンカー6試料におけるエーライト、ビーライト、間隙相およ

びフリーライムを必須とした。クリンカーの間隙相にはアルミニネートおよびフェライトの2相が存在するが、これらの弁別定量はオペレーターの任意とし、実施した場合には報告することとした。また、その他の相(ペリクレース等)が認められた場合にも報告することとした。ただし、実際にクリンカー鉱物とフリーライム以外の相の存在を報告したオペレーターはいなかった。

測定は、総カウント数1000ポイント毎に結果を集計し、これを5回繰り返した。つまり、1試料につき5000ポイントをカウントした。ポイントカウント法では体積分率(vol. %)での結果が直ちに求まる。ASTM C 1356M : 1996(2001)の方法では、X線密度から質量分率(mass%)に換算する方法が記載されているが、本章の検討では前提条件をできるだけ加えずに議論するために、各相の密度からの質量分率への換算は行っていない。また、共同実験では一部のオペレーターはアルミニネートおよびフェライトの弁別定量を実施したが、本章での検討対象は、全てのオペレーターが結果を報告したエーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライムの4つとした。

3.2.3 オペレーター(試験者)

本共同実験に参加したオペレーター(記号op. 1~6)は、いずれも社団法人セメント協会または同協会会員会社に所属する職員である。5名のオペレーターが6試料すべてを、1名のオペレーターは2試料のみを定量した。

3.2.4 報告事項

本共同実験では上記オリジナルデータの報告に加え、オペレーターの経験年数、エッチング方法、ポイント間の距離(x軸方向およびy軸方向)および試料に関する所見(任意)を聴取した。試料に関する所見は任意回答とし、その他の項目は必須回答とした。

3.2.5 併行精度、室間精度および再現精度の求め方

以上の手順により得られた測定結果を、JIS Z 8402-2: 1999「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)一第2部：標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法」により整理し、併行標準偏差、室間標準偏差および再現標準偏差を求めた。なお、本共同実験ではオペレーター毎に一つの試験室と見なした。

3.3 結果および考察

3.3.1 異常値の棄却

表-3.1に、実験結果の概要を示す。測定値 y のオペレーター毎の算術平均 \bar{y} (表-3.1(a))に関するGrubbs検定を実施したところ、5つの5%外れ値が認められた。しかし、積極的に棄却する理由が見出されなかつたので、これらは正しいものとして取り扱った。また、1%外れ値はなかつた。次に、測定値 y のオペレーター毎の標準偏差 s (表-3.1(b))に関するCochran検定の結果、5%外れ値が1つと1%外れ値が2つ(オペレーター4のRMおよびNのフリーライム)見出された。5%外れ値については積極的に棄却する理由が見出されなかつたので正しいものとして取り扱い、1%外れ値については積極

的に残す理由が見出されなかつたので棄却した。

以上の操作の後に再度一連の検定を実施したが、もはや1%外れ値は見出されなかつたので、最終の計算を実施した。

表-3.2には、1%外れ値を棄却した後のデータから一般平均(推定値) \bar{m} 、併行標準偏差(推定値) s_r および再現標準偏差(推定値) s_R を計算した結果を示す。

表-3.1(a) 試験結果の概要;各オペレーターの5回(1回1000点)の測定値 y の算術平均 \bar{y} および全てのオペレーターによる全平均 $\bar{\bar{y}}$ (単位:vol.%)

水準	\bar{y}						$\bar{\bar{y}}$	
	Op. 1	Op. 2	Op. 3	Op. 4	Op. 5	Op. 6		
エーライト	RM	65.86	64.82	64.34	67.48	64.12	68.20	65.80
	N	63.52	63.02	60.64	68.12	66.40	66.40	64.68
	H	68.70	65.86	69.16	75.00	71.04	-	69.95
	M	40.28	38.30	35.96	39.32	40.98	-	38.97
	L	18.30	16.24	15.96	19.58	18.50	-	17.72
	SR	60.58	56.32	56.12	60.28	58.04	-	58.27
ヒューライト	RM	18.26	16.44	17.54	16.32	18.48	16.88	17.32
	N	14.88	15.14	16.32	13.84	15.42	14.96	15.09
	H	10.60	10.68	10.58	9.08*	9.32*	-	10.05
	M	44.42	45.40	46.16	49.60	44.66	-	46.05
	L	70.46	71.98	69.76	72.66	71.32	-	71.24
	SR	24.16	25.92	27.70	26.64	29.00	-	26.68
間隙相	RM	15.82	18.72	18.04	15.54	17.14	14.74	16.67
	N	20.88	21.10	22.34	17.26	17.74	18.28	19.60
	H	19.96	22.74	19.34	15.20	19.12	-	19.27
	M	14.84	15.96	17.70	10.64	14.04	-	14.64
	L	11.00	11.42	14.02	7.62	9.92	-	10.80
	SR	13.92	16.78	14.94	12.26	11.74	-	13.93
フリーライム	RM	0.06	0.02	0.08	0.66*	0.26	0.18	0.21
	N	0.72	0.74	0.70	0.78	0.44*	0.36*	0.62
	H	0.74	0.72	0.92	0.72	0.52	-	0.72
	M	0.46	0.34	0.18	0.44	0.32	-	0.35
	L	0.24	0.36	0.26	0.14	0.26	-	0.25
	SR	1.34	0.98	1.24	0.82	1.22	-	1.12

*:5%外れ値、**:1%外れ値

表-3.2(b) 試験結果の概要:各オペレーターの5回(1回1000点)の測定値の標準偏差sおよび全てのオペレーターによる標準偏差の平均 \bar{s} (単位:vol.%)

水準		s						\bar{s}
		Op. 1	Op. 2	Op. 3	Op. 4	Op. 5	Op. 6	
ライト	RM	2.04	1.57	1.33	2.33	1.35	1.21	1.64
	N	1.31	2.35	1.58	1.15	1.10	3.36	1.81
	H	1.39	2.01	2.07	1.67	0.99		1.63
	M	2.69	2.43	0.72	1.61	1.77		1.85
	L	1.75	1.88	2.01	1.85	3.39		2.18
	SR	2.31	2.45	2.79	3.33	2.59		2.69
ビーライト	RM	1.21	1.43	1.06	1.48	0.56	1.27	1.17
	N	2.30	2.17	2.43	1.63	1.59	3.12	2.21
	H	1.08	2.72	1.86	1.92	1.09		1.73
	M	2.99	1.61	1.92	1.14	1.57		1.84
	L	1.76	2.40	2.51	2.55	3.06		2.46
	SR	1.78	1.66	2.10	4.02	2.72		2.46
間隙相	RM	1.16	1.37	1.07	1.15	1.13	1.26	1.19
	N	1.21	1.83	1.16	2.73	1.35	1.62	1.65
	H	0.91	1.19	1.15	0.59	2.06		1.18
	M	2.65*	1.03	1.32	1.24	0.35		1.32
	L	0.78	0.46	1.06	1.36	0.98		0.93
	SR	1.03	1.27	0.69	1.60	1.23		1.17
フリーライム	RM	0.05	0.04	0.04	0.82**	0.19	0.13	0.21
	N	0.19	0.13	0.28	0.61**	0.23	0.17	0.27
	H	0.13	0.24	0.38	0.20	0.16		0.22
	M	0.32	0.29	0.13	0.25	0.08		0.21
	L	0.13	0.18	0.05	0.09	0.21		0.13
	SR	0.34	0.26	0.32	0.47	0.56		0.39

*:5%外れ値、**:1%外れ値

表-3.3 1000点1測定とした場合のオペレーター数p(-)、一般平均m(vol.%)、併行標準偏差s_r(vol.%)、室間標準偏差s_L(vol.%)および再現標準偏差s_R(vol.%)

水準		p	m	s _r	s _L	s _R
上 イ ー ト H	RM	6	65.80	1.69	1.53	2.28
	N	6	64.68	1.98	2.62	3.28
	H	5	69.95	1.68	3.29	3.69
	M	5	38.97	1.97	1.75	2.64
	L	5	17.72	2.26	1.18	2.55
	SR	5	58.27	2.72	1.73	3.22
上 イ ー ト ビ	RM	6	17.32	1.21	0.75	1.42
	N	6	15.09	2.27	0.00	2.27
	H	5	10.05	1.84	0.00	1.84
	M	5	46.05	1.95	1.91	2.73
	L	5	71.24	2.49	0.32	2.51
	SR	5	26.68	2.61	1.41	2.96
間隙相 同	RM	6	16.67	1.19	1.46	1.88
	N	6	19.60	1.73	1.95	2.61
	H	5	19.27	1.28	2.64	2.93
	M	5	14.64	1.52	2.53	2.95
	L	5	10.80	0.98	2.29	2.49
	SR	5	13.93	1.20	1.97	2.31
下 イ ー ト フリ ム	RM	5	0.12	0.11	0.08	0.14
	N	5	0.59	0.21	0.15	0.26
	H	5	0.72	0.24	0.09	0.26
	M	5	0.35	0.23	0.04	0.24
	L	5	0.25	0.14	0.04	0.15
	SR	5	1.12	0.41	0.11	0.42

ここで、室間標準偏差(推定値)s_Lは、

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2 \quad (\text{式-3.1})$$

により求まるので、これも併記した。ただし、室間標準偏差(推定値)は統計量であるので、s_L²が負数となった場合には、JIS Z 8402-2 : 1999の規定に基づきゼロとした。

3.3.2 併行標準偏差

併行標準偏差は、同一試料に対し同一オペレーターが繰り返し測定を実施した場合の併行精度

に対応する。これは、しばしば議論されている計数誤差と同じであり、二項定理により次式の通りに表される^{1)~4)}。

$$\delta = [P(100-P)/N]^{1/2} \quad (\text{式-3.2})$$

ここに、 δ ：信頼区間68%の絶対計数誤差(vol. %)、P：着目する構成相の存在割合(vol. %)、N：カウント数である。

もし、ポイントカウント法における各構成相の計数結果のばらつきがこの計数誤差のみによって生じるのであるならば、一般平均 m (vol. %)から求まる $[m(100-m)]^{1/2}$ (vol. %)を横軸に、併行標準偏差 s_r (vol. %)を縦軸にとってプロットすると、実験結果は傾き $(1/N)^{1/2} = (1/1000)^{1/2} = 0.0316$ の原点を通過する直線に絡みつくはずである。そこで、図-3.1にこれらの関係を示す。図中の破線は $N=1000$ (傾き0.0316)の直線を、実線はプロットの回帰直線を表す。プロットは、各試料・構成相毎の結果である。ここではオリジナルデータに基づき $N=1000$ として結果を集計したが、任意のNに対する s_r は、図-3.1の結果を $(1000/N)^{1/2}$ 倍すれば求めることができる。実際のポイントカウント法では1000点でカウントを終了することではなく、3000~5000点のカウントを行うのが通例である。そこで、実用的なポイントカウント法の併行標準偏差は、ここで議論する大きさの $(1/3)^{1/2}$ ~ $(1/5)^{1/2}$ 倍すれば求まる。

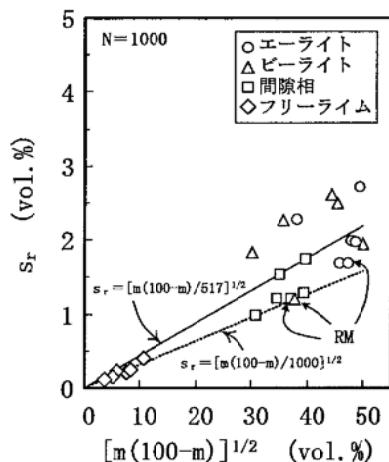


図-3.1 一般平均 m の関数 $[m(100-m)]^{1/2}$ と併行標準偏差 s_r との関係

間隙相およびフリーライムの併行標準偏差(□および◇)は、 $N=1000$ の直線近傍にプロットされたが、エーライトおよびビーライトのプロット群(○および△)はこの直線よりも明らかに上方に乖離した。したがって、エーライトおよびビーライトに関しては、式-3.2から予想されるよりも併行標準偏差が大きくなることが分かった。

このような、式-3.2による予想と実測値との差が生じる主な原因是、式-3.2が構成相の空間的分布が均一であることを前提として導出されるのに対し、実際のクリンカーでは定量対象相の空間的分布が不均一であることが関係していると推定される。すなわち、クリンカー構成相の分布の不均一さは、限られたカウント数の測定において構成相を連続してカウントするように作用し、併行標準偏差を増大させる。このように考える理由は次の通りである。

第一に、エーライトおよびビーライトの併行標準偏差が間隙相やフリーライムのそれよりも大きいということは、エーライトおよびビーライトの空間的分布は不均一で、間隙相およびフリーライムの分布は均一であることと対応している。すなわち、ビーライトがネストを形成しがちなことや、間隙相は必ずシリケートの周囲に存在することを反映していると説明できる。

第二に、各オペレーターの各試料に関する所見(第2.6節)によると、試料RMのシリケート相は一連の試料の中で最も均一に分布していた。このような試料では、ポイント間の距離が結晶粒の直径以上に確保されている限りは、式-3.2による計数誤差と併行標準偏差は等しくなると期待できる。実際に、試料RMのエーライトおよびビーライトの併行標準偏差は、他の試料のそれらよりも小さかった。

以上により、式-3.2は理想的なクリンカーにおける期待値であり、実際の併行精度は結晶粒の大きさに準拠してポイント間距離を確保したとしてもシリケート相の偏在によってこれよりも大きくなることが分かった。

次に、併行標準偏差全体の傾向について論じる。図-3.1より、併行標準偏差 s_r は $[m(100-m)]^{1/2}$ に従属しており、これが大きいほど併行標準偏差は大きくなつたと認めることができる。このときの傾きから所定の併行精度で測定を実施するために必要な総カウント数を経験的に求めることができる。

$$s_r = 0.0440 \times [m(100-m)]^{1/2} = [m(100-m)/517]^{1/2}, r = 0.8893 \quad (\text{式-3.3})$$

すなわち、1000点を1測定としたポイントカウント法は、式-3.2から求まる約500点を1測定とした併行精度を実効的に有していた。換言すれば、今回の試料に対するポイントカウント法では、実効的には、式-3.2から求まる併行精度の約1.4倍の大きさを有していた。

山口⁶⁾らは、ポイントカウント法において式-3.2から求まる併行精度を実現するためには実際のカウント数を約2倍に増やす必要があると報告している。つまり、実験結果である式-3.3は、従前の報告内容と極めてよく一致した。

厳密に言えば、試料毎の均一性に依存して式-3.3の定数部(傾き)は変化すると考えられる。しかし、本実験で使用したクリンカーのテクスチャは通常のクリンカーと比べて際立った不均一性を呈しているとはいはず、かつ、従来の結果ともよく一致しているので、この結果を実在クリンカーにおける一般的な経験式と見なしても差し支えないと判断される。

3.3.3 室間標準偏差

室間標準偏差 s_L は、同一試料に対し異なるオペレーターが測定を実施した場合の併行精度を除く個人差に対応し、併行標準偏差 s_r と再現標準偏差 s_R とに対して式-3.1に示した関係にある。なお、既述の通り、併行標準偏差 s_r はカウント数をk倍に増やすと $(1/k)^{1/2}$ 倍に減少するが、室間標準偏差 s_L はカウント数をいくら増やしても変化しない。

室間標準偏差は、シリケート相に関して約2~3%であった。また、ビーライトに関する2水準では s_L^2 が負数をしたことから、室間標準偏差の測定における偶然誤差は決して小さくなつたと判断される。このため、 $[m(100-m)]^{1/2}$ に対する従属性は併行標準偏差の場合ほどには明確ではなかった。しかし、併行標準偏差の $[m(100-m)]^{1/2}$ に対する従属性が確認されたので、室間標準偏差に

ついても $[m(100-m)]^{1/2}$ により整理した。図-3.2にその結果を示す。

$$s_L = 0.0394 \times [m(100-m)]^{1/2} = [m(100-m)/644]^{1/2}, r = 0.6844 \quad (\text{式-3.4})$$

なお、 s_L の m に対する従属性の検討では、 m 、 $\log m$ などを説明変数とした回帰分析も実施したが、対応関係はあまり良好ではなく、結果として $[m(100-m)]^{1/2}$ が最も良い説明変数であった。

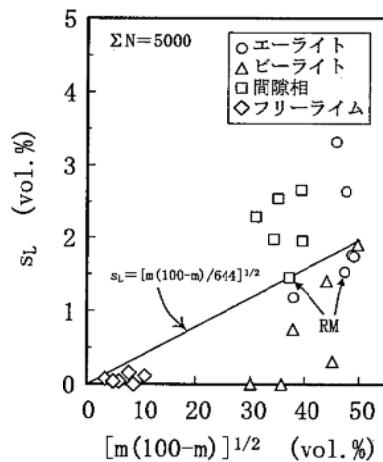


図-3.2 一般平均 m の関数 $[m(100-m)]^{1/2}$ と室間標準偏差 s_L との関係

エーライトおよび間隙相(○および□)の室間標準偏差はピーライトおよびフリーライム(△および◇)のそれよりも大きかった。このことは、エーライトおよび間隙相の定量における個人差がピーライトおよびフリーライムの定量における個人差よりも大きいことを意味する。ポイントカウント法では全て構成相の定量値の和は100vol.%となるので、エーライトを多くカウントするオペレーターは間隙相を少なくカウントする傾向があると言えそうである。

このことを確認するために個々のオペレーターの定量値と一般平均の差($y-m$)の関係を調べた。図-3.3にオペレーター毎の定量値と実験全体の一般平均の差($y-m$)を整理した結果を示す。これらの中ではエーライトと間隙相の組み合わせにおいて最も良好な直線関係が認められた。すなわち、エーライトを多くカウントするオペレーターほど間隙相を少なくカウントする傾向があった。したがって、オペレーターの個人差は、もっぱら「このポイントはエーライトか? それとも、間隙相か?」という判断における個人差によって生じたと言える。

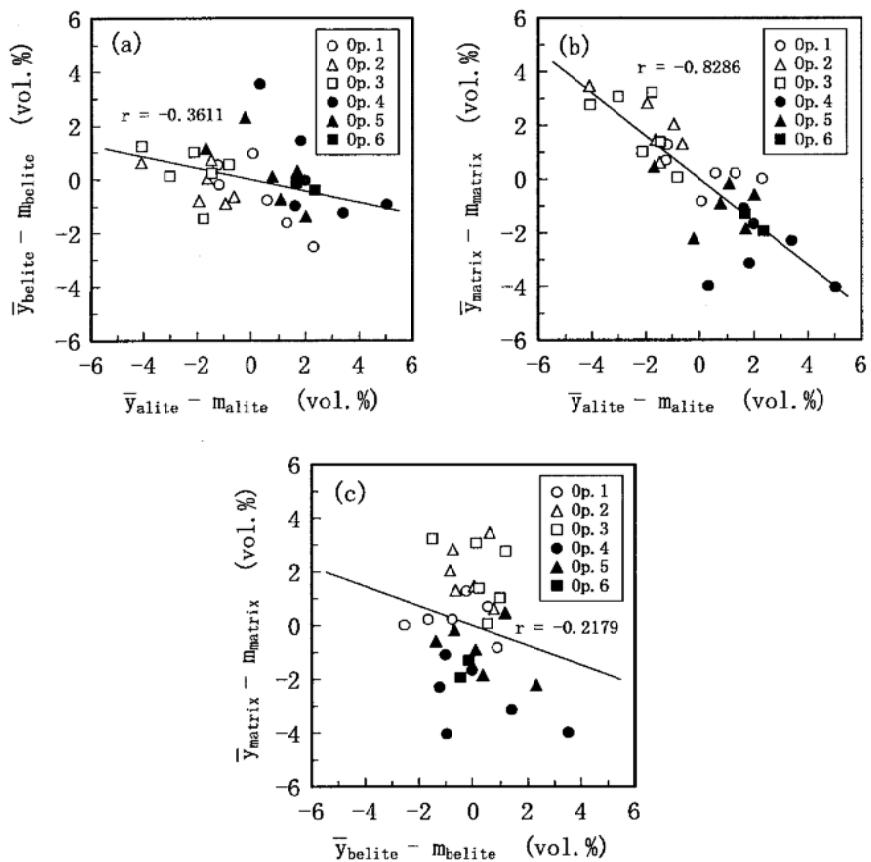


図-3.3 オペレーター毎の定量値と実験全体の一般平均の差($y-m$)

図-3.4にエーライトまたは間隙相を弁別する際の顕微鏡像の模式図を示す。(a)のように、クリンカーの弁別を行うための接眼レンズの十字線がエーライトの中心部に降りかかるケースでは、オペレーターの判定に個人差は生じないであろう。しかし、(b)のようにエーライトと間隙相の境界線近傍に十字線が降りかかるケースでは構成相の判定に個人差が生じ、いずれかの量を多めに、残る一方の量を少なめに定量することになる。ASTM C 1356M: 1996(2001)では、識別が難しい場合には、あらかじめ定めた一定のコーナーで識別を行うと規定している。この規定は、極力主観的な判断を避けるために設けられているが、「識別が難しいか？ それとも、難しくないか？」という判断もまた主観的なものであることには変わりがない。

図-3.4(b)のような局面が生じる確率は、エーライト結晶の大きさに反比例し、顕微鏡の空間分解能に比例する。ここで、他の試料よりもエーライトが大きかった試料RMでは、このような局面が少なく、結果として個人差は他の試料よりも小さくなつたと期待される。このことを図-3.3から直接読み取るのは難しいと思われる所以、 s_L と $[m(100-m)]^{1/2}$ の比をとって比較しやすくしたのが図-3.5である。試料RMはエーライトと間隙相における $s_L/[m(100-m)]^{1/2}$ がいずれも小さく、すなわち、エーライトと間隙相における個人差が相対的に小さい傾向であった。結論として、断定し得るほどに明確な差は検出できなかったものの、試料RMの特徴のひとつである粗大なエーライトは、エーライトと間隙相の測定結果の個人差を小さくすることに寄与したと判断される。

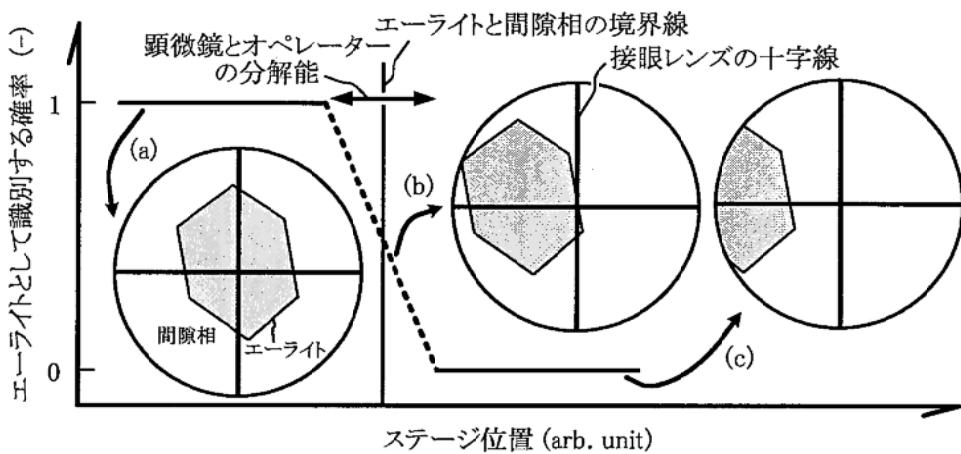


図-3.4 エーライトまたは間隙相を弁別する際の顕微鏡像の模式図(個人差が助長される原因を説明するための模式図)

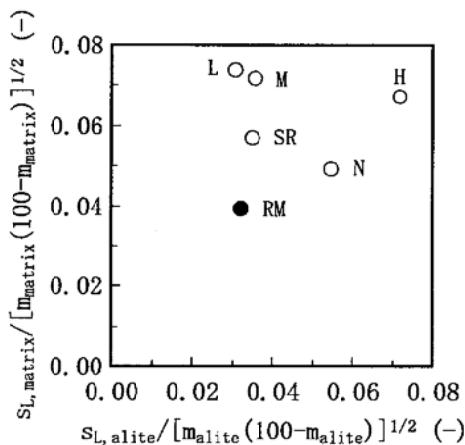


図-3.5 エーライトと間隙相の $s_L / [m(100-m)]^{1/2}$ のプロット

今回の実験で使用したクリンカーではエーライトの大きさに特徴が認められたが、同様のことはビーライトにおいても生じ得ると考えられる。すなわち、ビーライトが微細な組織を定量対象試料とした場合には、ビーライトと間隙相の識別において個人差が助長され、これらの定量値の室間標準偏差が大きくなると予想される。したがって、本項での考察を一般化すれば、オペレーターの個人差は微細なシリケート相と間隙相の境界線上での帰属において生じやすい、と言える。

3.3.4 再現標準偏差

再現標準偏差 s_R は、同一試料に対し異なるオペレーターが測定を実施した場合の再現性に対応し、式-3.1に示したように併行標準偏差 s_r と室間標準偏差 s_L に分解できる。それらの、再現標準偏差を構成する2つの標準偏差に影響を及ぼす要因については既に考察したとおりである。ここでは、以上の結果に基づきカウント数 $N(-)$ 、体積分率 $P(\text{vol.}\%)$ の構成相をポイントカウント法により定量した場合の再現標準偏差を推定する式を作成する。ここで、カウント数を k 倍に増やすと併

行標準偏差 s_r は $(1/k)^{1/2}$ 倍に減少するが、室間標準偏差 s_L は原理的にカウント数をいくら増やしても変化しないので、再現標準偏差は

$$s_R = (1/0.517N + 1/644)^{1/2} \times [P(100-P)]^{1/2} \quad (\text{式3.5})$$

と表すことができる。図-3.6に式-3.5の関係を図示した。最大の再現標準偏差を与える $P=50\text{vol.}\%$ に着目すると、 $N=3000$ 程度までは再現標準偏差は急激に減少するが、これを超えるとあまり小さくならない。

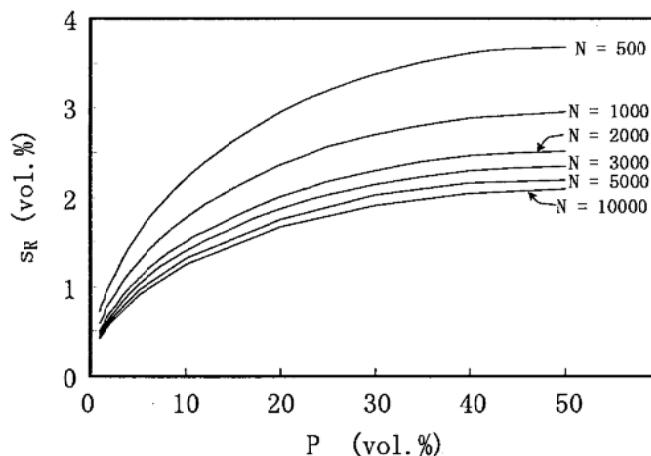


図-3.6 カウント数Nおよび構成相の体積分率P(vol.%)から推定される再現標準偏差 s_R

また、推定値と実測値を比較するために、図-3.7に $N=1000$ の計算結果と実際の結果を示す。この例から分かる通り、この予測式では大まかな傾向は再現できるが、実際と比べて $\pm 1\text{vol.}\%$ 程度の差を生じことがある。さらに、前項までの議論で示した通り、併行標準偏差および室間標準偏差はクリンカーテクスチャの影響を受けるため、この式は任意のクリンカーに対する予測値の計算方法としてはやや厳密さに欠ける。しかし、この式によってポイントカウント法の再現性をおおまかに知ることは可能と考えられる。

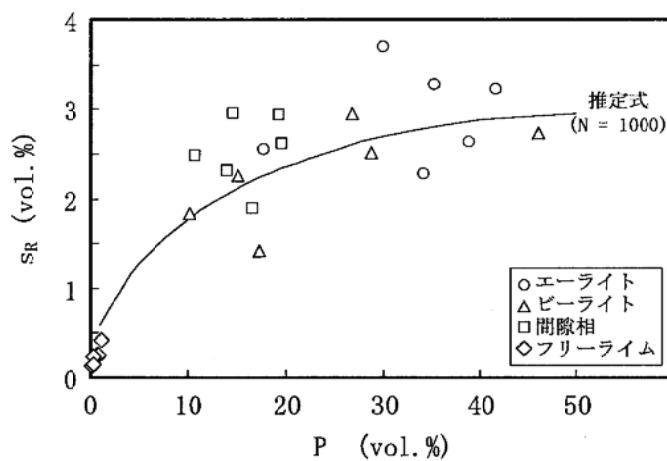


図-3.7 1000点1測定のポイントカウント法における再現標準偏差 s_R の推定値と実測値

3.4 まとめ

ポイントカウント法によるクリンカー構成相(エーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライム)の定量を、5名ないし6名のオペレーターによる共同実験で実施した。試料は、米国NIST SRM 1試料および電気炉焼成クリンカー5試料の合計6試料、1オペレーター1試料あたりのカウント数は5000点とした。以上の実験の結果を解析し、併行標準偏差、室間標準偏差および再現標準偏差を求めるとともに、これらに影響を及ぼす要因を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) 間隙相、フリーライム、および十分に均一な組織を呈するクリンカーのシリケート相に関する併行標準偏差は、二項定理に基づく期待値とほぼ一致した。一方、ビーライトネットに代表されるようなシリケート相の空間的分布が認められる場合にはシリケート相に関する併行標準偏差が上記期待値よりも大きくなつた。これは、シリケート相の偏在により実効的なカウント数が減少するためであった。
- (2) 室間標準偏差(オペレーター間の個人差)は、エーライトおよびビーライトで2~3vol.%であった。特に、微細なエーライトに代表されるような、シリケート相の組織が微細なクリンカーを対象とした場合に室間標準偏差(オペレーター間の個人差)が大きくなる傾向にあった。これは、シリケート相が微細であるほど接眼レンズの十字線がシリケート相と間隙相の境界線近傍に降りかかるケースが増え、相同定における個人差が増長されたためと推定された。
- (3) 併行標準偏差および室間標準偏差に関する上記知見に基づき、カウント数N(-)、体積分率P(vol.%)の構成相をポイントカウント法により定量した場合の再現標準偏差 s_R を推定する経験式 $s_R = (1/0.517N+1/644)^{1/2} \times [p(100-p)]^{1/2}$ を得た。

一連の実験により、ポイントカウント法の併行精度、室間精度および再現精度は、クリンカー組織の均一さ微細さにより変化することが示された。均一な組織を呈するクリンカーでは併行精度が、粗大な組織を呈するクリンカーでは室間精度が良好となり、結果として再現精度も良好となる。したがって、今回の実験に使用したクリンカーから得られた併行標準偏差、再現標準偏差は原理的にそれらのクリンカーに限って適用されるべきものである。しかし、今回の実験に使用したクリンカーの顕微鏡観察における所見は、実際のクリンカーにおいてもしばしば認められるレベルと判断されるので、本研究で記述した各種精度をポイントカウント法における一般的な経験値とみなすことは可能と考えられる。

文献

- 1) F. Hofmaenner: "Microstructure of Portland Cement Clinker," pp. 31 - 38, Holderbank Management & Consulting Ltd., Switzerland (1973).
- 2) 小野吉雄:「小野メソッド—ポルトランドセメントクリンカー顕微鏡観察と焼成条件の推定」, pp. 215 - 229, 秩父小野田株式会社中央研究所, 佐倉 (1995).
- 3) D. H. Campbell: "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker: Second Edition," PCA SP030.02T, R&D Serial No. 1754, pp. 163 - 171, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA (1999); ISBN-0-89312-084-7.
- 4) ASTM C 1356M-1996(2001): "Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure".
- 5) P. Stutzman and S. Leigh: "Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinker

- by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction," NIST Technical Note 1441, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, Washington, US, (2002).
- 6) 山口悟郎, 高木茂栄, 太田 威, 竹田俊二:「ポルトランドセメントの化学分析結果と相組成および化学成分との関係」, セメント技術年報, No. 21, pp. 130 - 134 (1967).

付録

共同実験手順書1

2006年02月16日作成

2006年05月17日改訂

共同実験実施手順書1「ポイントカウント法による鉱物組成の定量」

社団法人セメント協会
セメント化学専門委員会WG2

本手順書は、ポイントカウント法による鉱物組成の定量結果のばらつきについて検討するために実施される共同試験に適用されるものです。試験者におかれましては、以下の手順による実施をお願いします。

- (1) 実施手順は ASTM C 1356M: 1996 (2001) "Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure" (以下、試験方法とする)によることを基本とします。試験方法の日本語訳は添付資料1の通りです。
- (2) 試料は合計6試料です。1つはNIST SRM2688であり、残る5つは呼び寸法2.36mmのふるいを通過し0.71mmのふるいにとどまるように破碎・縮分・分級した電気炉焼成クリンカーです。いずれでも試料全体を定量対象としてください。
- (3) 試験方法10.1後段の記述に関し、単一の十字線の使用は差し支えありません。また、単一の十字線を用いる場合には、10.2に関しても像全体が入れ替わらなくても差し支えありません。ただし、隣接するポイント間の距離は平均的なクリンカー鉱物の大きさ以上にする、という10.1前段および10.2の趣旨は満たすように倍率・ステップ幅を決めてください。
- (4) 報告は、試験方法12.にかかわらず添付報告書(MS Excelファイルにて配布)によることとします。
- (5) 報告書冒頭にいくつかの基礎的事項に関する質問が設けられていますので、ご回答をお願いします。
- (6) 必須でカウントしていただくクリンカー鉱物は、エーライト、ビーライト、間隙相、フリーライムおよびペリクレースです。クリンカー鉱物以外のボイド(ポア)はカウントしないでください。また、可能であるならば、間隙相について任意項目(アルミニネート、フェライト、硫酸アルカリおよびその他(鉱物名を明記))の結果も報告してください。
- (7) 総カウント数は5000ポイントとします。結果の考察のため、各試料においてカウント数1000ポイント毎に結果を集計してご報告をお願いします。

- (8) ご報告いただくのは各鉱物のカウント数です。体積割合または質量割合のご報告は必要ありません。カウント数は半角数字で記入してください。ファイルの名称は自由に変更できます。ただし電算処理合理化のため、ワークシートの名称は変更しないでください。
- (9) 任意項目に関し、カウントする意図であったにもかかわらずカウントされなかつた(存在が認められなかつた)鉱物は「0」(ゼロ)と、計数する意図が最初からなかつた鉱物は「-」(ハイフン)と報告してください。
- (10) 「任意項目」をカウントした場合、それらの和は「間隙相」と等しくなりますのでご注意ください。
- (11) 試験に関する照会および結果の報告は、貴社・貴団体所属の当WG委員を経由してください。
- (12) 報告期限は2006年8月21日です。

以上

共同実験結果報告書(抜粋；MS Excelファイルにて配布)

ポイントカウント法に関する共同実験報告書

報告日

試験所名	部署名	試験者
		(経験年)

試料名：SRM2688

実験条件

光学顕微鏡種類	対物レンズ倍率	接眼レンズ倍率	ポイント間距離	エッティング剤	エッティング方法
	倍	倍	× μm		

実験結果

ポイント	必須項目					任意項目(「間隙」の細目)			
	エーライト	ビーライト	間隙	フリーライム	ペリクレース	アルミニート	フェライト	硫酸アルカリ	他()
1~1000									
1001~2000									
2001~3000									
3001~4000									
4001~5000									

気付

以上

第4章 粉末X線回折/Rietveld解析による定量に関する検討

4.1 目的

粉末X線回折/Rietveld解析を用いたクリンカー鉱物定量は、試料作製が容易であり解析の所要時間も短いといった利点のため、近年急速に普及してきた定量手法である。その一方で、本手法で得られる定量値の精度を疑問視する声も聞かれ、これは特に試験所間差異を調査した研究がみられないことによる。

そこで本共同実験では、粉末X線回折/Rietveld解析によるクリンカー鉱物定量における実際の併行精度(繰り返し性)および室間精度(試験所間の差異)を把握することを目的とした。

また、定量値の差異要因としては、(1)使用する結晶構造データ、(2)測定データ(測定範囲、X線強度等)、および(3)解析条件(①解析ソフト、②精密化パラメータ、③精密化する順序)があげられるため、これらの影響について調査した。

4.2 実験(XRD/Rietveld解析)

4.2.1 実施手順

付録に記載の「共同実験手順書2」により実施した。

まず、手順①および②として、各自試験所の測定データを、各自試験所のRietveld解析ソフトを用いて、使用結晶構造データを同一にして解析を行い定量値を比較した。なお、手順①はビーライト多形を β 相のみ、手順②は β 相に加えて α' 相を入れて解析した。また、それぞれの手順において、アルミニネートの格子定数を固定値として解析した場合(A)と精密化を実施した場合(B)の2種類を行った。これらによって、解析手順を同一にした場合の定量値の差異を確認した。

次に、手順③として、各試験所で取得した測定データを全試験所へ配布し、各試験所の解析ソフトで解析を行った。これにより、測定データの違いが定量値に及ぼす影響を確認した。

さらに、手順④として、使用結晶構造データや解析手順が異なる各試験所独自の方法でも解析を行い、試験所間の定量値の差異を確認した。

4.2.2 試験所

本共同実験に参加した試験所は、いずれもセメントメーカーに属する研究・試験部署である。

表-4.1に各試験所で使用のXRD測定装置とRietveld解析ソフトを記したが、本報告の試験結果はあくまで試験者の解析手順の違いを反映した結果であり、解析ソフトの優劣を示したものではないことに注意を払わなくてはならない。

表-4.1 使用した測定装置とRietveld解析ソフト

試験所	測定装置	測定条件	解析ソフト
Lab. 1	XRD (A)	管電圧=35kV, 管電流=350mA, DS=0.5° SS=8mm RS=12mm $\Delta 2\theta = 0.023^\circ$, 計数時間=0.13sec/step	Soft(a)
Lab. 2	XRD (B)	管電圧=45kV, 管電流=40mA, DS=SS=可変 一定照射(12.0mm) $\Delta 2\theta = 0.017^\circ$, スキャンスピード=0.1759°/s	Soft(b)
Lab. 3	XRD (C)	管電圧=40kV, 管電流=300mA, DS=SS=0.5° RS=0.15mm $\Delta 2\theta = 0.020^\circ$, 計数時間=2s	Soft(c)
Lab. 4	XRD (D)	管電圧=40kV, 管電流=130mA, DS=SS=0.5°, RS=0.15mm $\Delta 2\theta = 0.020^\circ$, 計数時間=2s	Soft(d)

4.2.3 定量対象相

定量対象としたクリンカー鉱物は、手順①では、NIST Technical Note 1441¹⁾に準拠して、エーライト(M_3 相)、ビーライト(β 相)、アルミネート(立方晶、斜方晶)およびフェライトの5鉱物とした。また、ビーライトでは β 相と α' 相の多形が存在する可能性があったため、手順②では、上記5鉱物に加えてビーライトの多形2種(α' 相および α 相)を追加した解析も行った。

さらに、クリンカー試料中にはエーライトでは M_3 相と M_1 相の多形が存在する可能性もあったため、本報告のオリジナルとしてエーライトの多形1種(M_1 相)を加えた場合も検討した。

なお、使用する結晶構造データの初期値は、各試験所とともに表-4.2に示す基本結晶構造データに統一して解析を行った。

表-4.2 Rietveld解析に用いた基本結晶構造データの初期値

クリンカー鉱物		結晶系	空間群	参考文献
エーライト	M_3 相	単斜晶	Cm	F. Nishi et al. ²⁾
	M_1 相	単斜晶	Am	M. N. de Noirlfontaine et al. ³⁾
ビーライト	β 相	単斜晶	P21/n	K. H. Jost et al. ⁴⁾
	α' 相	斜方晶	Pnma	W. G. Mumme et al. ⁵⁾
アルミネート	立方晶	立方晶	Pa3	Mondal and Jeffrey ⁶⁾
	斜方晶	斜方晶	Pbca	Y. Takeuchi and F. Nishi ⁷⁾
フェライト		斜方晶	Ibm2	A. A. Colvile and S. Geller ⁸⁾

4.2.4 粉末X線回折データの測定

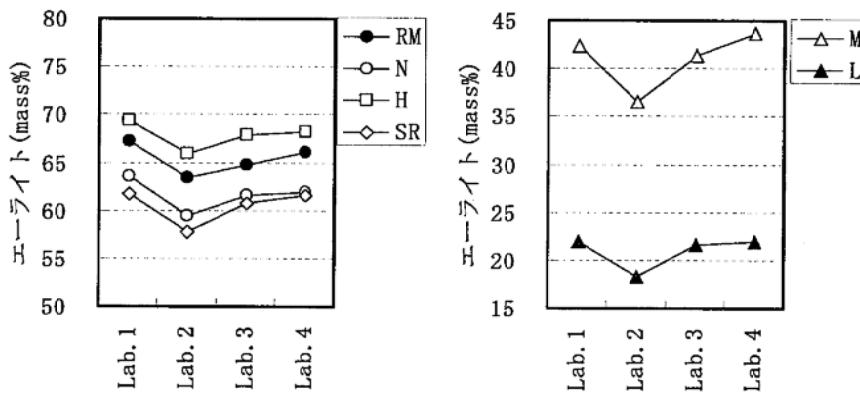
XRDデータの測定はいずれの試験所においても測定範囲(2θ)は10~70°で行った。測定間隔、スリット幅、管電圧・電流等の諸条件はX線回折装置の性能によって異なるため、これらの条件設定は各試験所の判断に委ねることとした。

4.3 結果および考察

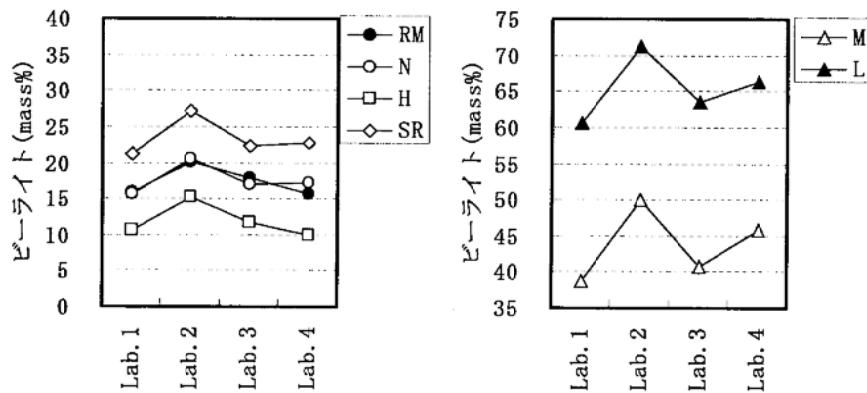
4.3.1 各試験所独自の方法による定量値の比較

解析方法が異なる場合の定量値の差異を把握するため、「共同実験手順書2」の手順④にしたがって、4試験所(Lab. 1~4)にて、使用する結晶構造データに制約を設けず、試験所独自の方法で行ったクリンカー鉱物の定量値の比較を図-4.1に示し、定量結果の概要を表-4.3に整理した。

①エーライト



②ビーライト



③間隙相

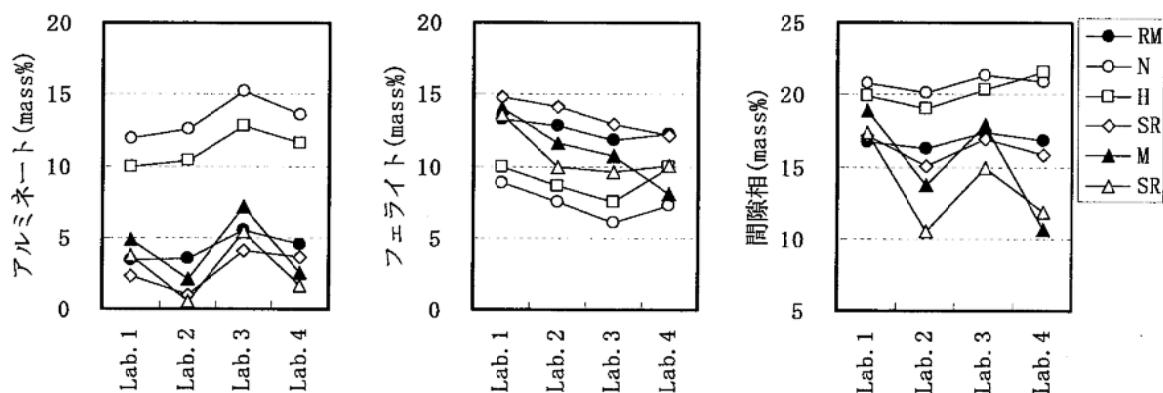


図-4.1 試験所独自の方法(手順④)で測定した定量値の比較

表-4.3 試験所独自の方法(手順④)による測定値および全平均(mass%)

		Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Lab. 4	全平均	標準偏差	範囲
エーライト	RM	67.3	63.5	64.7	66.1	65.41	1.66	3.8
	N	63.6	59.5	61.7	61.9	61.68	1.69	4.1
	H	69.4	65.9	68.0	68.3	67.89	1.46	3.5
	M	42.3	36.6	41.4	43.6	40.98	3.05	7.0
	L	21.9	18.3	21.6	21.9	20.92	1.75	3.6
	SR	61.7	57.8	60.7	61.6	60.46	1.82	3.9
ビーライト	RM	16.0	20.2	17.9	15.6	17.43	2.11	4.6
	N	15.6	20.5	17.0	17.2	17.57	2.07	4.9
	H	10.7	15.2	11.7	10.0	11.91	2.30	5.2
	M	38.7	50.0	40.6	45.8	43.80	5.10	11.3
	L	60.7	71.2	63.4	66.3	65.42	4.47	10.5
	SR	21.2	27.1	22.3	22.7	23.33	2.60	5.9
間隙	RM	16.7	16.3	17.4	16.8	16.79	0.44	1.1
	N	20.8	20.1	21.3	20.9	20.77	0.52	1.2
	H	19.9	19.0	20.3	21.6	20.21	1.08	2.6
	M	19.0	13.7	17.9	10.6	15.30	3.87	8.4
	L	17.3	10.5	15.0	11.8	13.66	3.10	6.8
	SR	17.1	15.1	16.9	15.8	16.24	0.96	2.0
アルミニート	RM	3.4	3.5	5.5	4.5	4.24	0.98	2.1
	N	11.9	12.6	15.3	13.6	13.35	1.48	3.4
	H	10.0	10.4	12.8	11.6	11.19	1.27	2.8
	M	4.9	2.1	7.2	2.5	4.16	2.35	5.1
	L	3.7	0.6	5.4	1.7	2.87	2.15	4.8
	SR	2.3	1.0	4.0	3.7	2.77	1.39	3.0
トライカーフ	RM	13.3	12.8	11.8	12.3	12.55	0.62	1.4
	N	8.9	7.5	6.1	7.3	7.43	1.15	2.8
	H	9.9	8.6	7.6	10.0	9.02	1.17	2.4
	M	14.1	11.6	10.8	8.1	11.14	2.47	6.0
	L	13.6	9.9	9.6	10.1	10.79	1.89	4.0
	SR	14.8	14.1	12.9	12.1	13.47	1.21	2.7

*: 範囲 = 最大値 - 最小値

試験所間の差異は、エーライト量で4~7%程度、ビーライト量で5~11%程度、アルミニートで3~5%程度およびフェライトで1~6%程度は生じることがあり、特にMおよびLのようにビーライトを多く含む品種でばらつきが大きい傾向にあった。

試験所毎にみると、Lab. 2では、エーライトが少なく、ビーライトが多く定量される傾向があった。またLab. 3ではアルミニートが多く定量される傾向があった。

このような試験所間の定量値の差異は、使用する結晶構造データ、測定データ、解析ソフト等の違いが影響していると考えられるが、この時点においては明確にはできない。これについては、結晶構造データを統一して解析した結果を用いて次項より考察していく。

4.3.2 同じ結晶構造データを用いた場合の定量値の比較

(1) 各試験所の定量値の比較

「共同実験手順書2」の手順①および②に従って行った各試験所のクリンカー鉱物の定量値の比

較を行った。結果として、手順①および②のいずれでも定量値の傾向は同じであったので、図-4.2～4.5に、ビーライトの多形として β 相のみを使用した手順①の結果を示す。ここで、RM、NおよびHの結果はアルミニネートの格子定数を精密化した手順①-Aによるものであり、M、LおよびSRの結果はアルミニネートの格子定数をNでの結果に固定した手順①-Bによるものである。

なお、アルミニネートの格子定数は、アルミニネート含有量の少ないクリンカー（品種：M、LおよびSR）において、精密化によって誤った値に収束することが多いため固定値として解析した。

各図におけるローソク足の上ヒゲ（線の上端）および下ヒゲ（線の下端）は各試験所での定量値の最大値および最小値を示し、実体部分（長方形の上下端）は平均値から標準偏差を加減した範囲を示す。

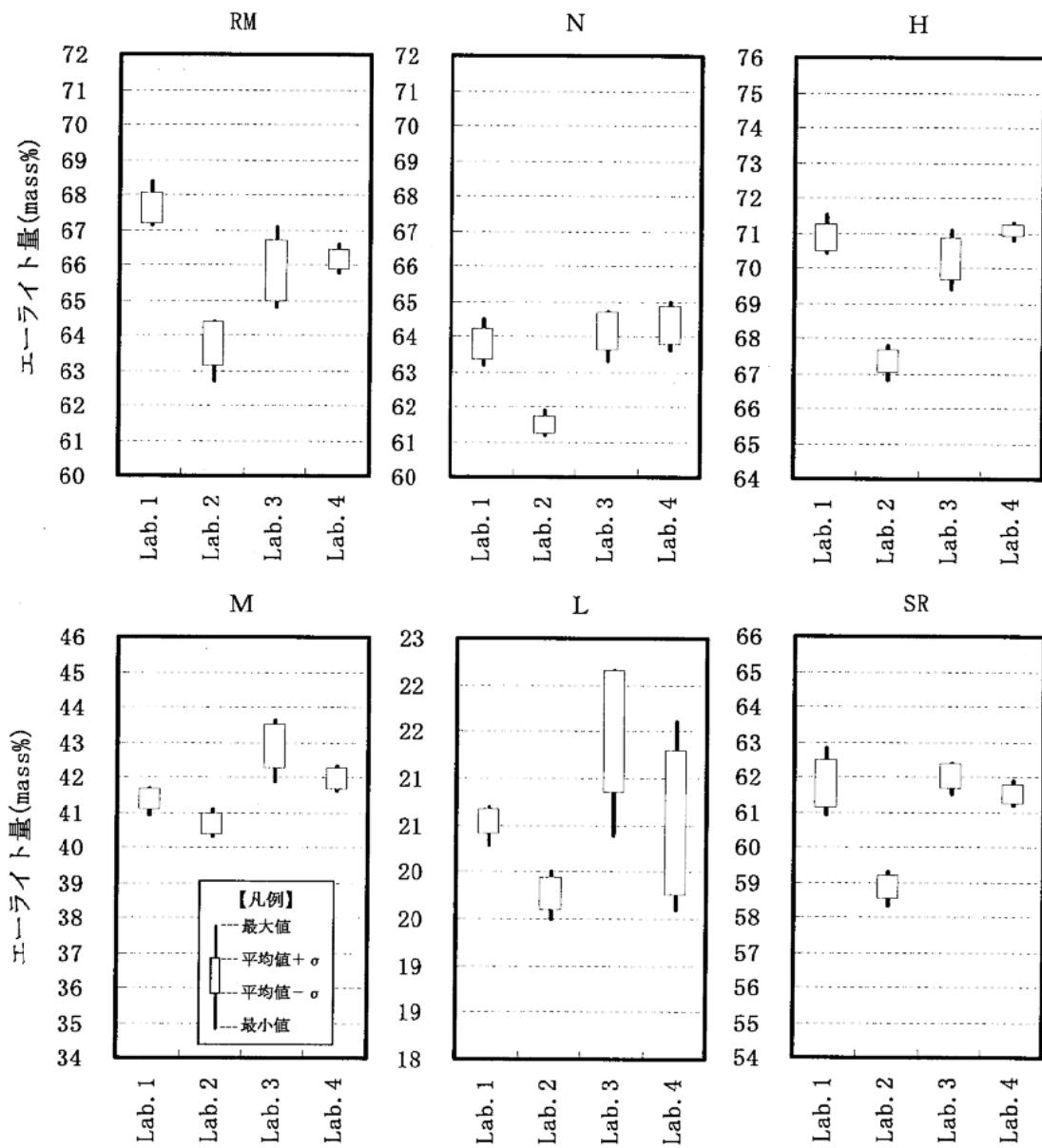


図-4.2 各試験所におけるエーライトの定量値；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

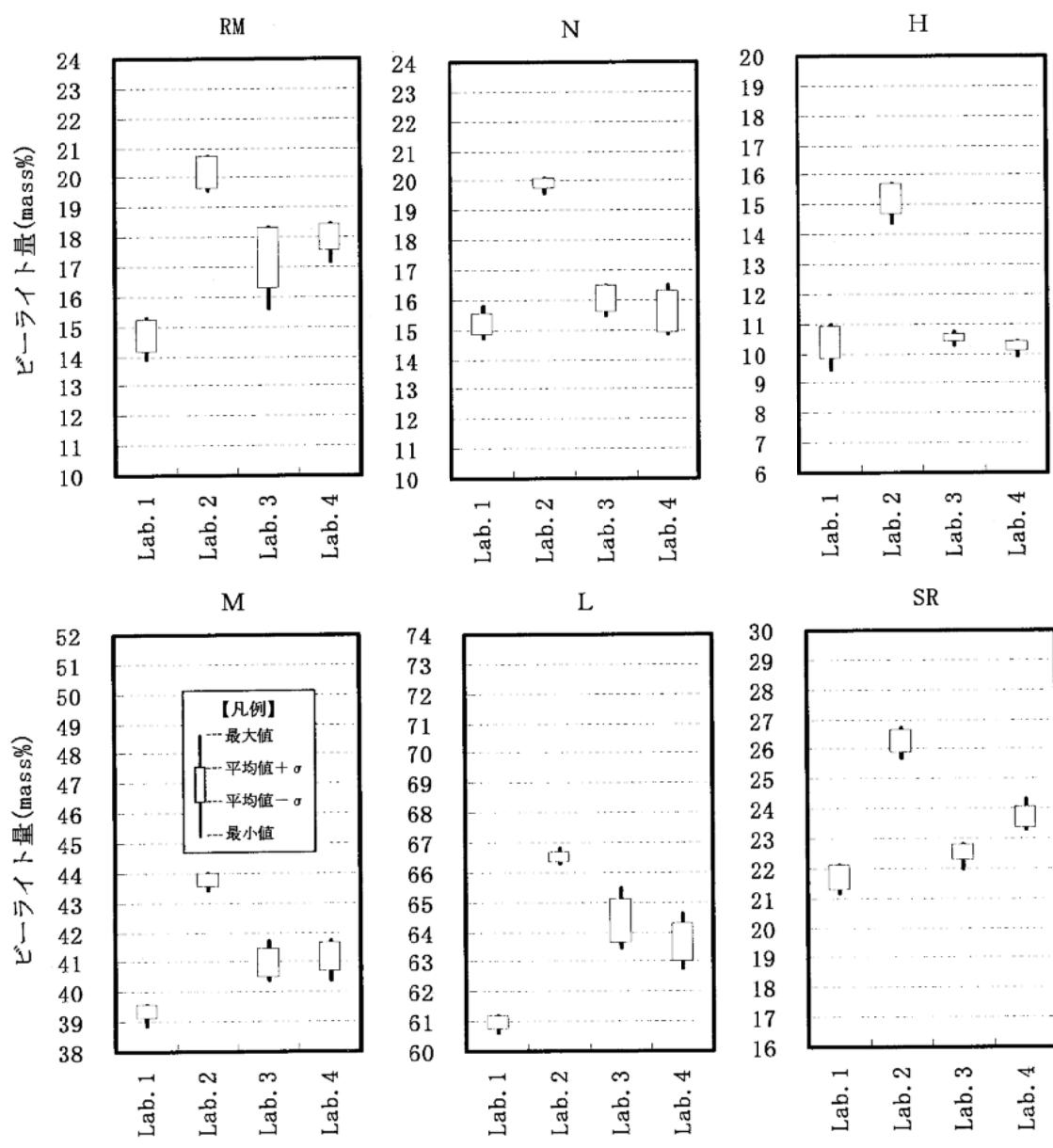


図-4.3 各試験所におけるピーライトの定量値；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

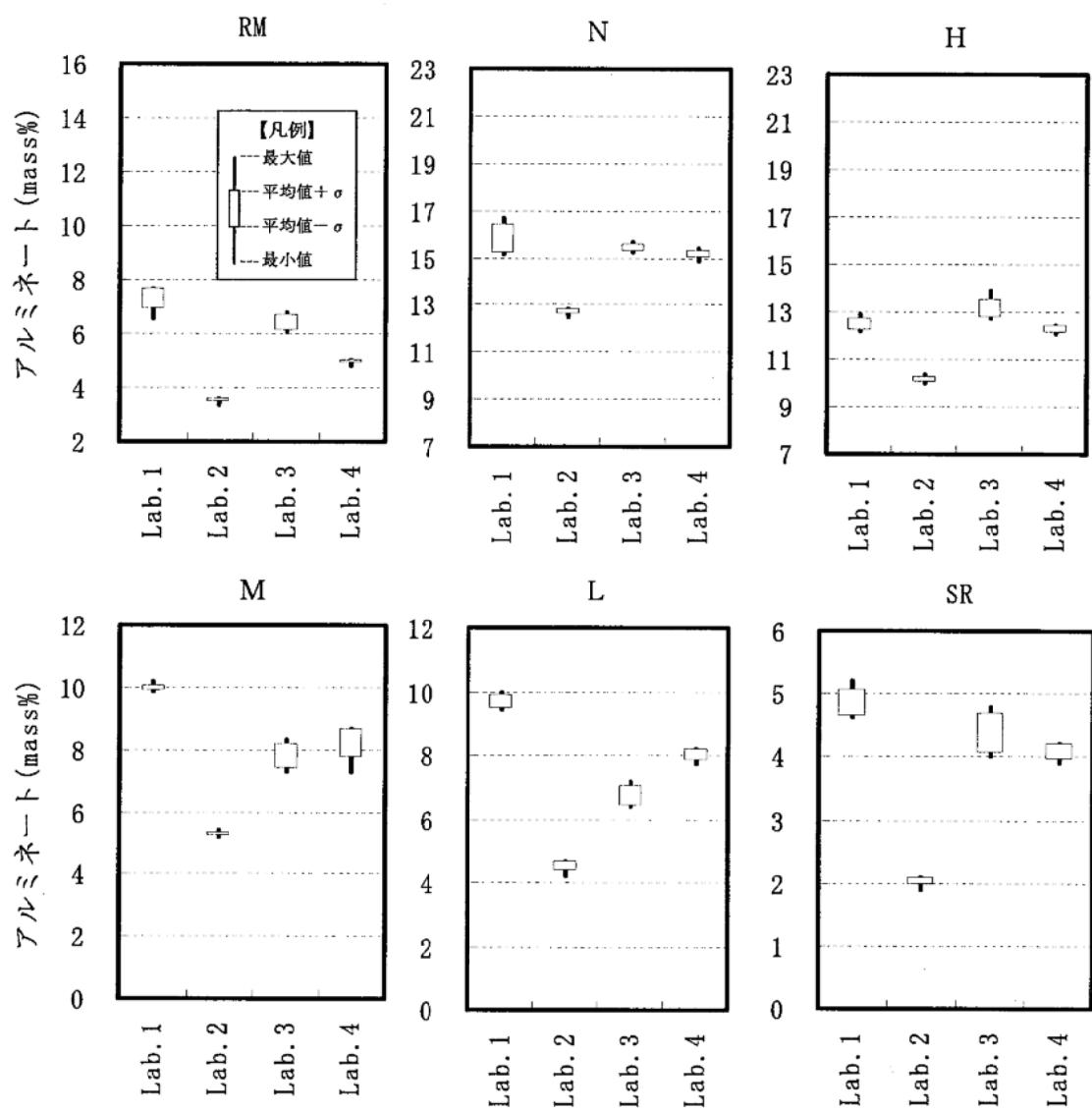


図-4.4 各試験所におけるアルミニートの定量値；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

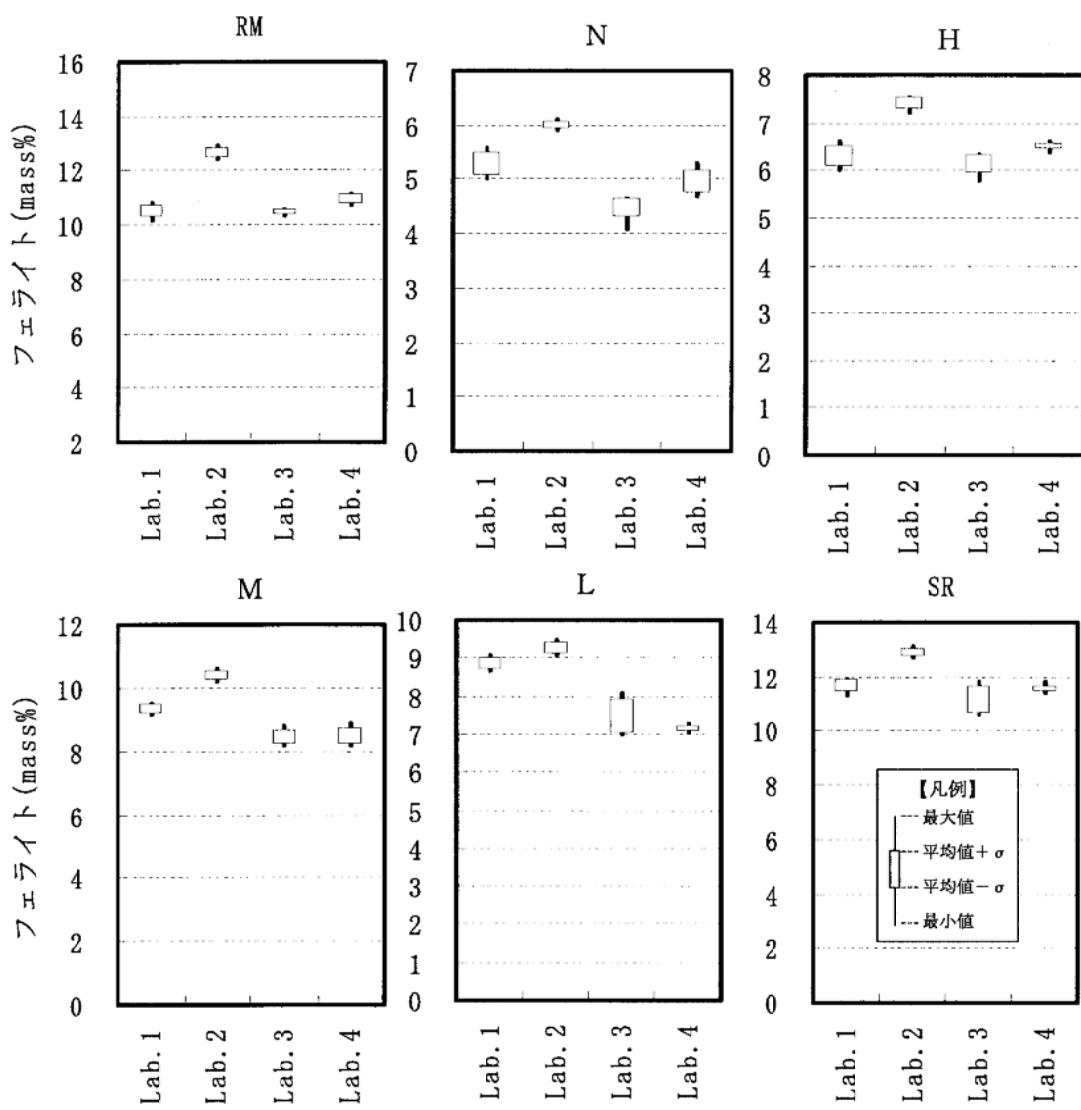


図-4.5 各試験所におけるフェライトの定量値：RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

エーライトおよびビーライトでは、図-4.2および図-4.3のように、最大で5~7%程度の試験所間の差異がみられた。また、アルミネートおよびフェライトでは、図-4.4および図-4.5のように、最大で3~6%程度の試験所間の差異がみられた。

なお、Lab. 2の試験値は、全体的にエーライトとアルミネートが少なく、ビーライトとフェライトが多い傾向にあり、これは解析に使用する結晶構造データを各試験所の任意とした定量結果(手順④；第4.3.1項)と同様であった。

(2) 併行標準偏差、室間標準偏差および再現標準偏差

次に、表-4.4に本項の実験結果の概要を示す。ここでの結果は、「共同実験手順書2」に記載する手順①の結果であり、解析相としてエーライト(M_3 相)、ビーライト(β 相)、アルミネート(立方

晶、斜方晶)およびフェライトの計5相の結晶構造データを用いて、RM、NおよびHではアルミニートの格子定数を可変とし、M、LおよびSRではアルミニートの格子定数をNの解析結果に固定して計算を行ったものである。

測定値yの試験所毎の算術平均(表-4.4(a))に関するGrubbs検定を実施したところ、1つの1%外れ値が認められ、積極的に残す理由が見つからなかったため、HのLab. 2の試験値を棄却した。次に、測定値yのオペレーター毎の標準偏差s(表-4.4(b))に関するCochran検定の結果、1%外れが2つ見出された。しかしながら、これらの値は異常値とはみなさず正しい報告値として取り扱った。

表-4.4(a) 試験結果の概要；各試験所の5回測定値yの算術平均 \bar{y} および全ての試験所による全平均 $\bar{\bar{y}}$ (単位: mass%)；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

水準	y				$\bar{\bar{y}}$	
	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Lab. 4		
トライア ル	RM	67.60	63.72	65.82	66.14	65.82
	N	63.74	61.46	64.14	64.30	63.41
	H	70.85	67.32	70.25	71.04	69.87
	M	41.37	40.64	42.85	42.24	41.77
	L	20.54	19.76	21.50	21.20	20.75
	SR	61.78	58.84	61.99	60.66	60.82
トライア ル	RM	14.67	20.16	17.29	17.98	17.52
	N	15.20	19.88	16.00	15.58	16.66
	H	10.37	15.18**	10.50	10.24	11.57
	M	39.31	43.72	40.98	41.16	41.29
	L	60.95	66.48	64.37	63.64	63.86
	SR	21.69	26.26	22.53	23.70	23.54
鋼 鋼	RM	17.73	16.12	16.89	15.90	16.66
	N	21.06	18.68	19.86	20.10	19.92
	H	18.77	17.52	19.25	18.74	18.57
	M	19.33	15.64	16.16	16.64	16.94
	L	18.51	13.78	14.13	15.16	15.40
	SR	16.54	14.92	15.50	15.62	15.64
ト リ カル	RM	7.26	3.50	6.41	4.94	5.53
	N	15.78	12.70	15.40	15.16	14.76
	H	12.48	10.12	13.14	12.24	12.00
	M	9.98	5.28	7.74	8.18	7.79
	L	9.66	4.52	6.70	8.00	7.22
	SR	4.85	2.02	4.36	4.08	3.83
ト リ カル	RM	10.47	12.62	10.48	10.96	11.13
	N	5.28	5.98	4.46	4.94	5.16
	H	6.29	7.40	6.11	6.50	6.58
	M	9.35	10.36	8.42	8.46	9.15
	L	8.85	9.26	7.44	7.16	8.18
	SR	11.69	12.90	11.14	11.54	11.82

**1%外れ値

*5%外れ値

表-4.4(b) 試験結果の概要：各試験所の5回測定値yの標準偏差sおよび全ての試験所による全平均s (単位: mass%) ; RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

水準	s				s	
	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Lab. 4		
ホールイト	RM	0.47	0.65	0.90	0.30	0.58
	N	0.45	0.27	0.57	0.59	0.47
	H	0.41	0.36	0.62	0.18	0.39
	M	0.32	0.31	0.64	0.79	0.52
	L	0.14	0.18	0.66	0.65	0.41
	SR	0.71	0.37	0.39	0.42	0.47
ビーライト	RM	0.56	0.59	1.03	0.49	0.67
	N	0.38	0.18	0.47	0.72	0.44
	H	0.58	0.52	0.15	0.19	0.36
	M	0.24	0.24	0.51	0.52	0.38
	L	0.24	0.20	0.76	0.65	0.46
	SR	0.43	0.42	0.28	0.37	0.37
間隙	RM	0.28	0.22	0.41	0.27	0.29
	N	0.51	0.13	0.28	0.22	0.29
	H	0.34	0.22	0.50	0.18	0.31
	M	0.24	0.15	0.35	0.27	0.25
	L	0.27	0.13	0.50	0.27	0.29
	SR	0.21	0.08	0.32	0.13	0.18
トネルミラード	RM	0.39	0.07	0.31	0.09	0.21
	N	0.67	0.12	0.20	0.19	0.30
	H	0.27	0.16	0.41	0.17	0.25
	M	0.10	0.08	0.42	0.51	0.28
	L	0.23	0.19	0.32	0.20	0.23
	SR	0.21	0.08	0.32	0.13	0.18
フエライト	RM	0.24	0.19	0.11	0.19	0.18
	N	0.23	0.08	0.19	0.22	0.18
	H	0.24	0.12	0.21	0.07	0.16
	M	0.16	0.17	0.24	0.25	0.21
	L	0.17	0.17	0.46*	0.09	0.22
	SR	0.24	0.16	0.52	0.15	0.27

表-4.5には、ポイントカウント法での解析(第3章参照)と同様に、1%外れ値を棄却した後のデータから一般平均(推定値) m 、併行標準偏差(推定値) s_r 、再現標準偏差(推定値) s_R および試験室間標準偏差(推定値) s_L を計算した結果を示す。

表-4.5 試験結果のまとめ：試験所数p(−)、一般平均m(mass%)、併行標準偏差s_r(mass%)、試験室間標準偏差s_L(mass%)および再現標準偏差s_R(mass%)；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

	p	m	s _r	s _L	s _R
トライ H	RM	4	65.82	0.62	1.58
	N	4	63.41	0.49	1.30
	H	4	69.87	0.42	1.72
	M	4	41.77	0.55	0.94
	L	4	20.75	0.48	0.74
	SR	4	60.82	0.49	1.42
トライ ビ	RM	4	17.52	0.70	2.24
	N	4	16.66	0.48	2.16
	H	4	11.57	0.41	2.40
	M	4	41.29	0.40	1.81
	L	4	63.86	0.53	2.27
	SR	4	23.54	0.38	1.98
隙	RM	4	16.66	0.30	0.82
	N	4	19.92	0.32	0.97
	H	4	18.57	0.33	0.72
	M	4	16.94	0.26	1.64
	L	4	15.40	0.32	2.15
	SR	4	15.64	0.20	0.66
ト ネ アル	RM	4	5.53	0.25	1.65
	N	4	14.76	0.37	1.39
	H	4	12.00	0.27	1.30
	M	4	7.79	0.34	1.93
	L	4	7.22	0.24	2.17
	SR	4	3.83	0.20	1.24
ト ライ H	RM	4	11.13	0.19	1.01
	N	4	5.16	0.19	0.63
	H	4	12.00	0.18	1.31
	M	4	9.15	0.21	0.91
	L	4	8.18	0.26	1.03
	SR	4	11.82	0.31	0.75

(a) 併行標準偏差

併行標準偏差s_rは、同一試料に対し同一試験所で繰り返し測定を実施した場合の併行精度(繰り返し性)に対応する。XRD/Rietveld解析を用いたクリンカー鉱物定量の併行標準偏差は、エーライトで0.42～0.62mass%、ビーライトで0.40～0.70mass%、アルミニートで0.20～0.37mass%、フェライトで0.18～0.31mass%であり、比較的小さかった。

図-4.6には、クリンカー中の含有量(一般平均値m)と併行標準偏差との関係を示す。含有量の増大とともに併行標準偏差が増大する傾向がみられた。また、図-4.7には、顕微鏡法の併行標準偏差と比較して示すために、一般平均mの関数[m(100-m)^{1/2}]と併行標準偏差との関係を示した。XRD/Rietveld解析による定量結果は、 $s_r = (m(100-m)/10^4)^{1/2}$ の近似式で良く近似できた。これは、

XRD/Rietveld解析が1回10000点のポイントカウント法を実施した場合の理想的な併行精度を実現することを意味する。また、第3章で見たように、実際のポイントカウント法では各相の空間的な分布のかたよりにより、1000点をカウントしても理想的な測定での517点に相当する併行精度しか実現しなかった。そのため、1回のXRD/Rietveld解析の併行精度は、約20000点をカウントする実際のポイントカウント法の併行精度に相当すると換言できる($10^4/517 \times 10^3 \approx 2 \times 10^4$)。さらに、通常のXRD/Rietveld解析では2回の測定を繰り返すことが実際には行われていると想像される。このようであるとすると、実用的なXRD/Rietveld解析の併行精度はさらに $(1/2)^{1/2}$ 倍となるので、約30000点をカウントする実際のポイントカウント法の併行精度に相当することになる。以上より、XRD/Rietveld解析はポイントカウント法ではほとんど実現不可能な併行精度を実現することが判明した。なお、このような繰り返し測定における併行精度には、主に試料をホルダーに詰める際の配向が関係していると思われる。

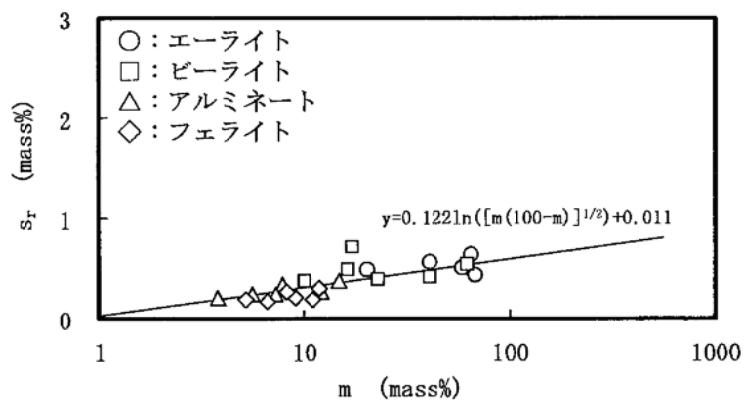


図-4.6 一般平均値 m と併行標準偏差との関係；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

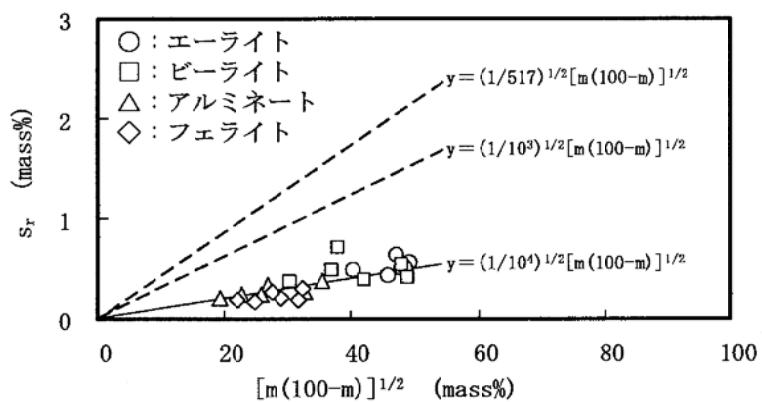


図-4.7 一般平均値 m の関数 $[m(100-m)]^{1/2}$ と併行標準偏差との関係；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

(b) 室間標準偏差

試験室間標準偏差 s_L は、同一試料に対し異なる試験所で測定を実施した場合の併行精度を除く試験所間の差異に対応する。

XRD/Rietveld解析における試験室間標準偏差は、エーライトで0.74~1.58mass%、ビーライトで1.98~2.40mass%、アルミネートで1.24~2.17mass%、フェライトで0.63~1.31mass%であり、併行標準偏差に比べると大きい値であった。

図-4.8には、顕微鏡法の室間標準偏差と比較するため、一般平均 m の関数 $[m(100-m)]^{1/2}$ と試験室間標準偏差との関係を示した。XRD/Rietveld解析による定量結果は $s_L = (m(100-m)/789)^{1/2}$ で良く近似できた。因みに、ポイントカウント法で得られた近似式($s_L = (m(100-m)/644)^{1/2}$)も点線で併記したが、Rietveld解析のデータはこの近似線と概ね同等であり、室間精度はポイントカウント法とXRD/Rietveld解析とで概ね同等であるといえる。

このような試験室間での差異は、測定装置や解析ソフトの性能の違いにより、各クリンカー鉱物のプロファイルの分離精度が異なり生じたものと考えられる。

なお、クリンカー鉱物ごとにみてみると、室間標準偏差はエーライトおよびフェライトが近似式に対して下方に、ビーライトおよびアルミネートが近似式に対して上方にプロットされた。このことは、ビーライトおよびアルミネートの定量における試験所間の差異がエーライトおよびフェライトのそれよりも大きいことを意味する。

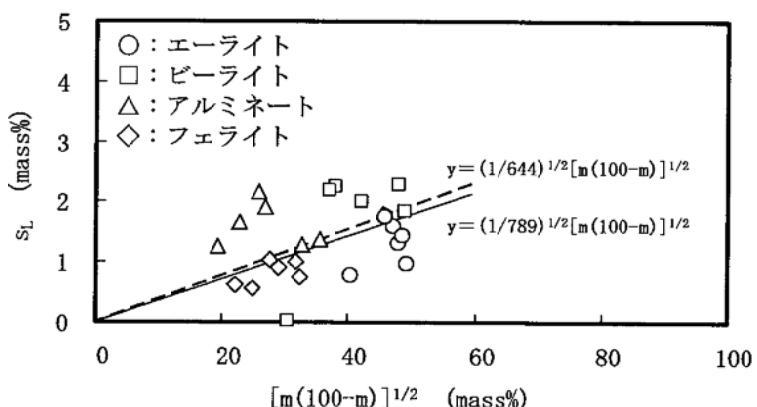


図-4.8 一般平均値 m の関数 $[m(100-m)]^{1/2}$ と試験室間標準偏差 s_L との関係；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

図-4.9および図-4.10には、それぞれのクリンカー鉱物の定量値どうしの関係を示す。RM、N、HおよびSRでは、エーライト量とビーライト量との関係が傾き約1.5の直線で近似することができ、エーライト量を多く定量した試験所ではその分ビーライト量が少なくなる傾向がみられた。一方、MおよびLでは、Lab. 2、Lab. 3およびLab. 4はエーライト量とビーライト量との関係が1本の直線で近似できるが、Lab. 1の定量値は同様の関係で示すことができなかった。しかしながら、アルミネート量とビーライト量との関係で整理すると両者に良い相関関係がみられ、MおよびLではアルミネートを多く定量した試験所でビーライトが少なくなる傾向がみられた。

以上より、プロファイルフィッティングの際、何らかの原因でエーライトあるいはアルミネートを多く定量した場合にビーライトの定量値が小さくなると考えられる。

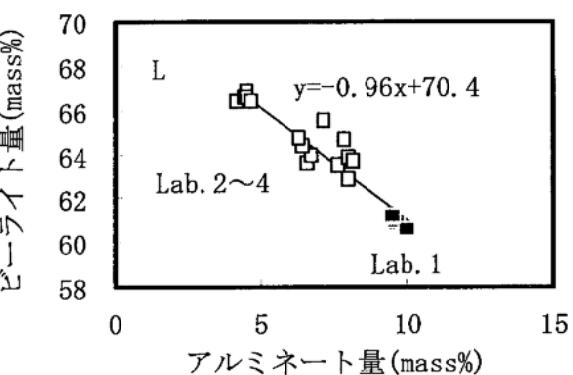
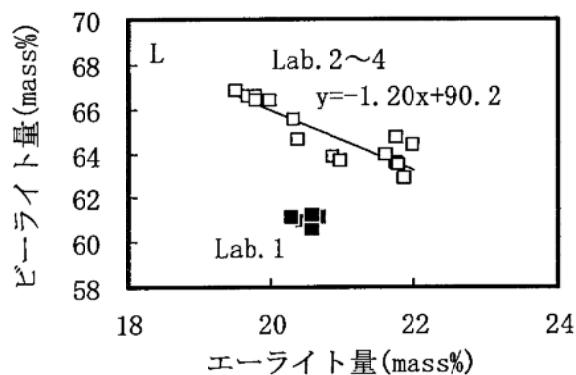
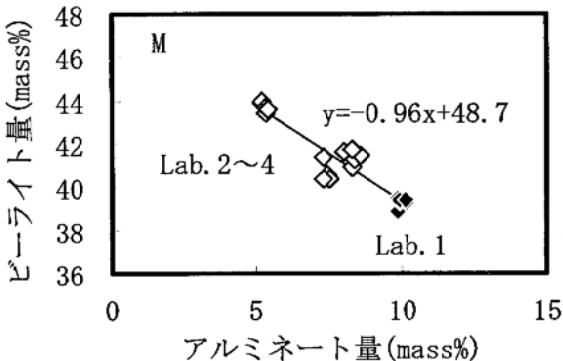
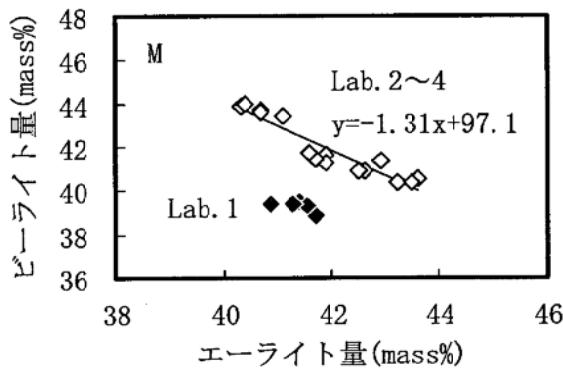
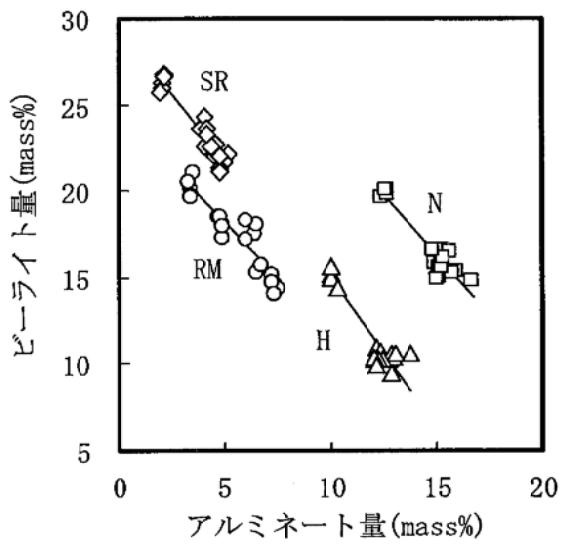
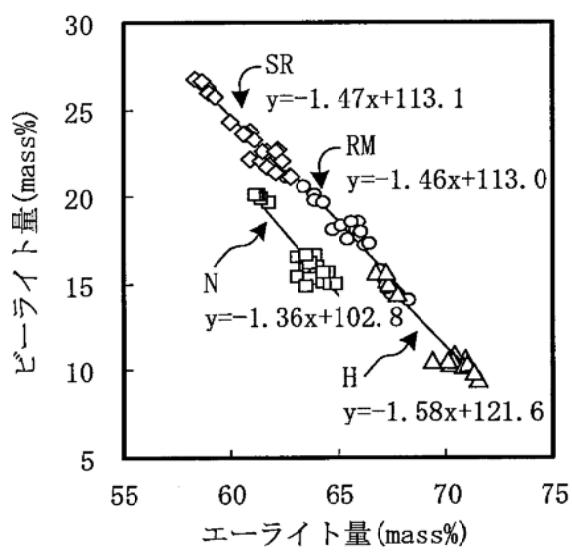


図-4.9 XRD/Rietveld解析によるエーライトおよびビーライトの定量値の比較；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

(c) 再現標準偏差

再現標準偏差 s_R は、同一試料に対し異なる試験所で測定を実施した場合の再現性に対応する。XRD/Rietveld解析における再現標準偏差は、エーライトで0.88～1.70mass%、ビーライトで1.86～2.35mass%、アルミネートで1.26～2.18mass%、フェライトで0.66～1.32mass%であり、

図-4.10 XRD/Rietveld解析によるアルミネートおよびビーライトの定量値の比較；RM、NおよびHは手順①-Aに、M、LおよびSRは手順①-Bによる

室間標準偏差と概ね同等の値であった。言い換えれば、XRD/Rietveld解析による定量値の差異は、試験所間の差異によるものが大きいということである。

今回の共同実験のように同じ結晶構造データを初期値として用いた場合においても、測定データや解析ソフトの性能によって試験所間の定量値に差異が生じていることがわかった。

4.3.3 試験所間の定量値の差異要因の検討

(1) XRD測定データの影響

測定データの違いの影響をみるために、「共同実験手順書2」の手順③に従い、それぞれの試験所で測定したXRDデータ(回折プロファイル)を各試験所間に配布し、それぞれの解析ソフトを用いて解析してみた。すなわち、4試験所で同一試料(試料はN)のXRD測定を行い、次にその測定データを4試験所に配布し、それぞれの試験所の解析ソフトを用いてクリンカー鉱物の定量を行った。

その解析結果を鉱物別にまとめたものを、図-4.11に示す。図中の「Lab. x測定」および「Lab. y解析」とは、それぞれ測定および解析を行った試験所がLab. xおよびLab. yであることを示す。例えば、「Lab. 1測定-Lab. 2解析」のプロットは、「Lab. 1で測定したXRD測定データをLab. 2の解析ソフトで解析した結果」を表す。

この試みの結果の特徴として、Lab. 2の測定データは、いずれの試験所においてもエーライト組成比が低く、ビーライト組成比が高い結果となった。同様にLab. 3の測定データは、いずれの試験所でもフェライト組成比が低い結果となった。これらのことから、試験室間の差異に対する測定データの影響、すなわち測定装置の性能あるいは測定条件の影響は小さくないことがわかった。

また、各試験所での測定データ別にフィッティングの指標Rwp値を比較した場合、いずれの解析試験所においてもLab. 1測定 \approx Lab. 2測定 $<$ Lab. 4測定 $<$ Lab. 3測定の傾向があった(表-4.6)。この原因の一つとして、各試験所の測定データでS/N比が異なることが挙げられる。解析値は、図-4.12に示すように、測定値のバックグラウンドのノイズ振幅まではフィッティングしない。つまり、ノイズ振幅が大きい(S/N比が低い)と、限界までフィッティングさせた場合でもRwp値は相対的に大きくなる。このことから、Lab. 3の測定データのS/N比は、他の試験所と比較してS/N比が低い傾向にあると考えられる。一般的に、S/N比が低いと組成比の低い鉱物は過小評価される。このことが、Lab. 3の測定データでフェライト組成比が少なくなった原因と推測される。一方で、エーライト組成比に関しては、Lab. 3およびLab. 4の測定データがLab. 1およびLab. 2の測定データよりも若干多くなる傾向があった。これについても上記のS/N比との関係があると考えられる。しかしながら、ビーライト定量値の差異に及ぼす測定データの影響は明確ではない。

XRD測定条件の違いに注目すると、Lab. 2では発散スリットを可変としている。これによって 2θ の変化にかかわらずX線照射幅を一定に保っている。そのため、高角領域での強度が相対的に強まりS/N比が向上する。このような違いも定量値やRwp値に影響を及ぼしている可能性がある。なお、組成比の高い成分を過小評価する原因の一つとして、X線強度が大きすぎることによるカウンターの数え落としがあるが、さすがに今回の測定条件では考えられないことである。

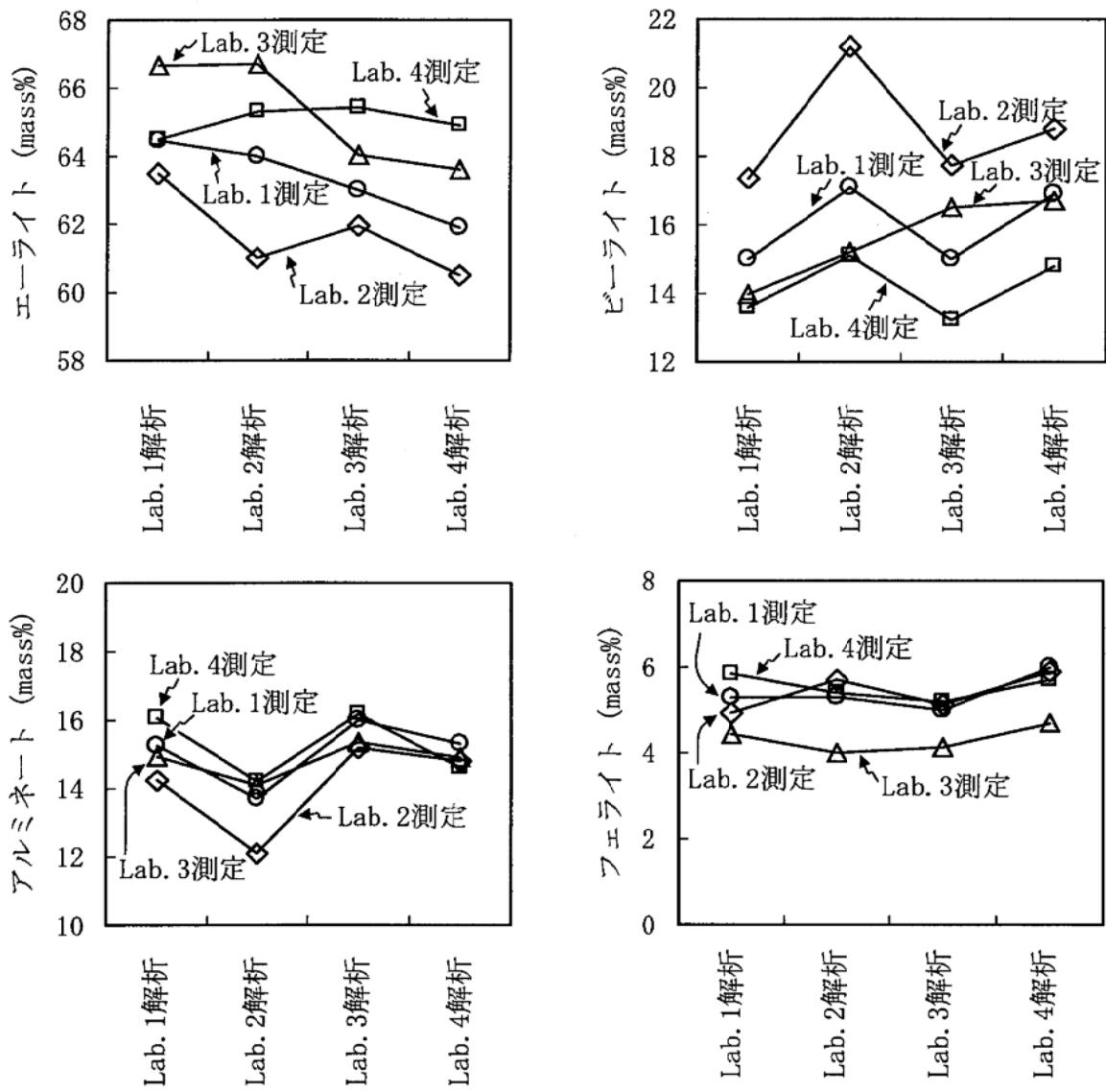


図-4.11 各試験所によるNの測定・解析(手順③)結果;「Lab. x測定」とはLab. xで測定したXRDデータを使用したことを、「Lab. y解析」とはLab. yでの解析結果であることを表す

表-4.6 各試験所によるNの測定・解析(手順③)結果のRwp値;「Lab. x測定」とはLab. xで測定したXRDデータを使用したことを、「Lab. y解析」とはLab. yでの解析結果であることを表す

	Lab. 1解析	Lab. 2解析	Lab. 3解析	Lab. 4解析
Lab. 1測定	5.0	4.8	7.5	6.6
Lab. 2測定	4.5	5.8	6.8	6.4
Lab. 3測定	11.6	11.4	14.4	13.2
Lab. 4測定	9.5	9.0	13.7	10.7

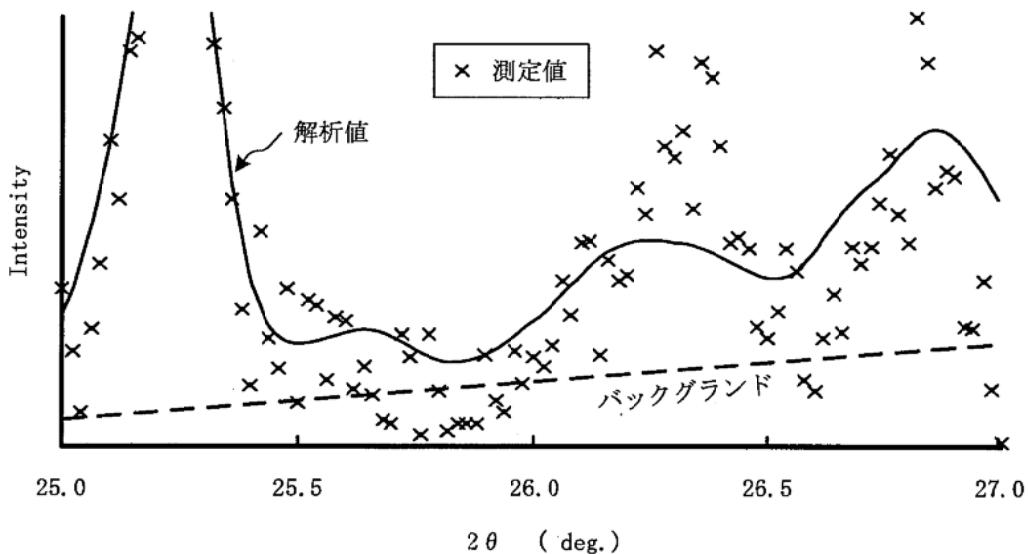


図-4.12 解析結果例 (Lab. 3-測定、Lab. 3-解析)

(2) 基本結晶構造データの影響

(a) エーライト多形の選択

図-4.13に、エーライトの結晶構造データとして、 M_3 相を単独で使用して解析、 M_1 相を単独で使用して解析もしくは M_3 相と M_1 相を併用して解析した場合のエーライトの定量値の差異を示す。エーライトの回折プロファイルは、 M_3 相と M_1 相とで似ているため、相対的に見て定量値に大きな差異は生じなかったが、 M_3 相を単独で使用した方が試験所間の差異がやや小さい傾向であった。

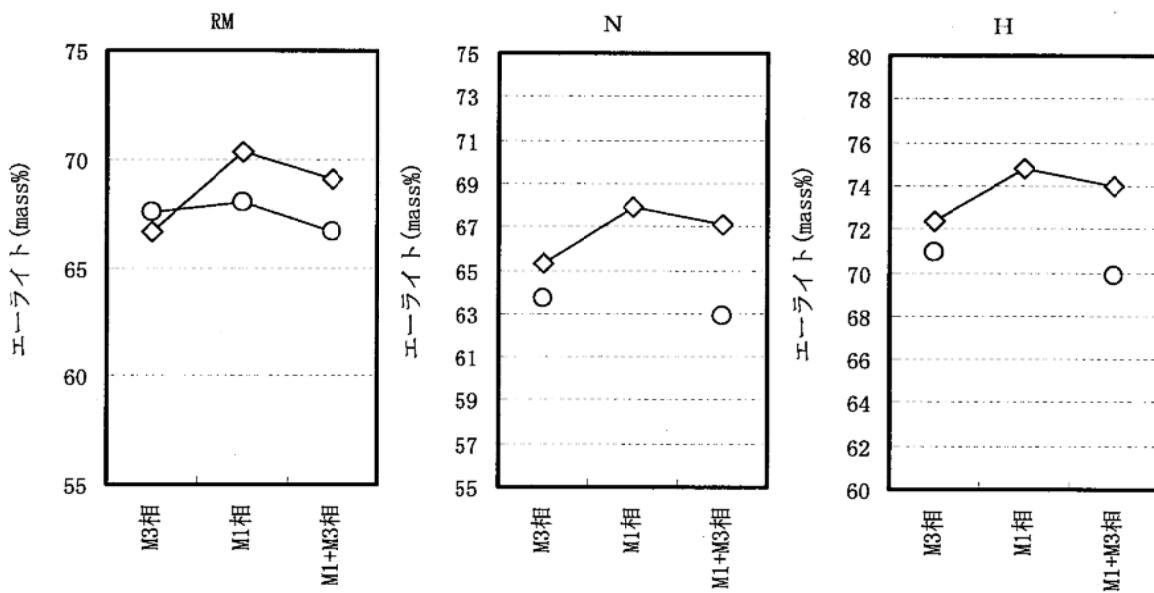
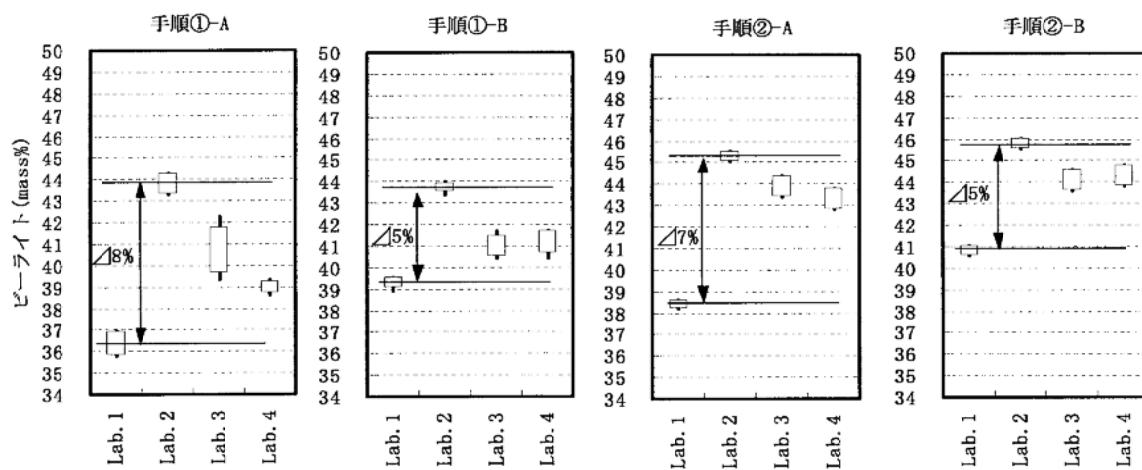


図-4.13 エーライト多形の選択によるエーライト定量値の違い；○：Lab. 1、◇：Lab. 4

(b) ピーライト多形の選択

図-4.14に、ピーライト多形として β 相のみを使用しアルミネートの格子定数を可変(手順①-A)あるいは固定(手順①-B)として解析した場合およびピーライト多形として β 相および α' 相を使用しアルミネートの格子定数を可変(手順②-A)あるいは固定(手順②-B)して解析した場合の試験所間の定量値の差異を示す。

【Mの場合】



【Lの場合】

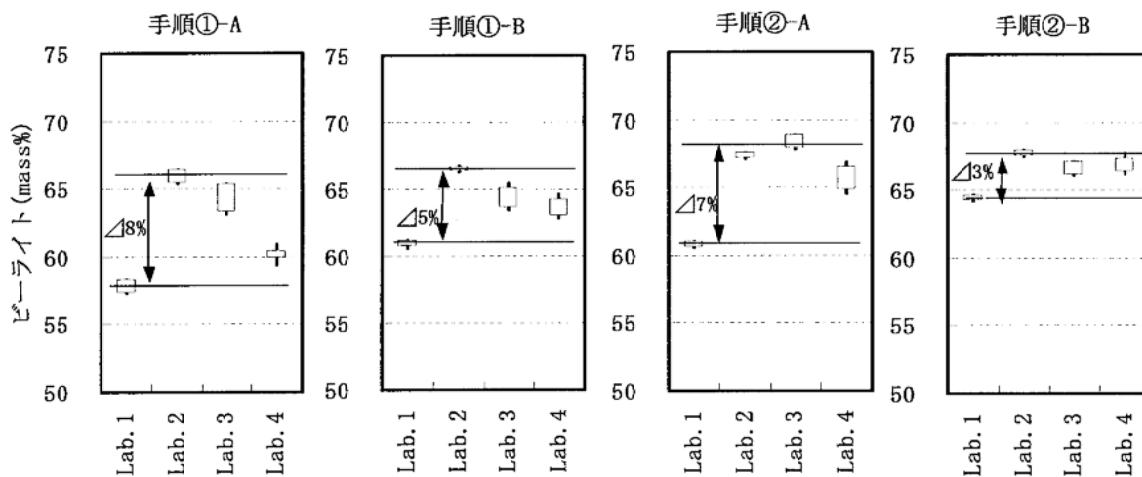


図-4.14 ピーライト多形の選択によるピーライト定量値の違い

手順①および②のいずれにおいても、アルミネートの格子定数を固定して解析した方が試験所間の差異が小さい傾向があった。また、ピーライト多形としては β 相と α' 相を併用し、アルミネート格子定数を固定した場合が試験所間の差異が最も小さくなった。

また、ピーライト定量値に関しては、ピーライト多形として β 相と α' 相を併用した場合が β 相単独の場合に比べて多い傾向があった。

なお、この結果から、XRD/Rietveld解析における試験所間での定量値の差異には、ピーライト

多形の選択よりも、アルミネートの格子定数を精密化する方法の違いの方が影響が大きいと思われた。

(c) アルミネート多形の考慮

アルミネート多形を考慮・未考慮が定量値に及ぼす影響を検討するため、「共同実験手順書2」の手順①において、アルミネートを立方晶のみ、斜方晶のみおよび立方晶および斜方晶の併用の3手順によってクリンカー鉱物の定量を行った。

図-4.15に、使用するアルミネートの結晶構造データを変えた場合のアルミネートの定量値の差異を示す。図中で、「立のみ」とは立方晶アルミネートのみを用いて計算した場合、「斜のみ」とは斜方晶アルミネートのみを用いて計算した場合、「立+斜」とは立方晶と斜方晶を併用した場合のことを表す。

図から判るように、使用するアルミネートの結晶構造データの違いにより、同一試験所でも定量値に差異が生じた。ただし、その影響は試験所によって異なった。アルミネート定量値は、Lab. 2およびLab. 4では「立+斜」>「斜のみ」>「立のみ」の順に多く、Lab. 1およびLab. 3では「立+斜」>「立のみ」≈「斜のみ」の順に多くなる傾向があった。また、斜方晶のみを使用した場合に、Lab. 3ではアルミネート量が著しく減少し、試験所間の差異が大きくなる場合があった。この場合、プロファイルの一致度も著しく低下した。この原因については明確ではないが、解析ソフトの性能の違いにより、アルミネートの回折ピークがいずれの結晶構造データで合わせ易いかに差異を生じるのであろう。但し、全体的にみて、「立+斜」の解析方法が試験所間の差異を小さくする傾向にはあった。

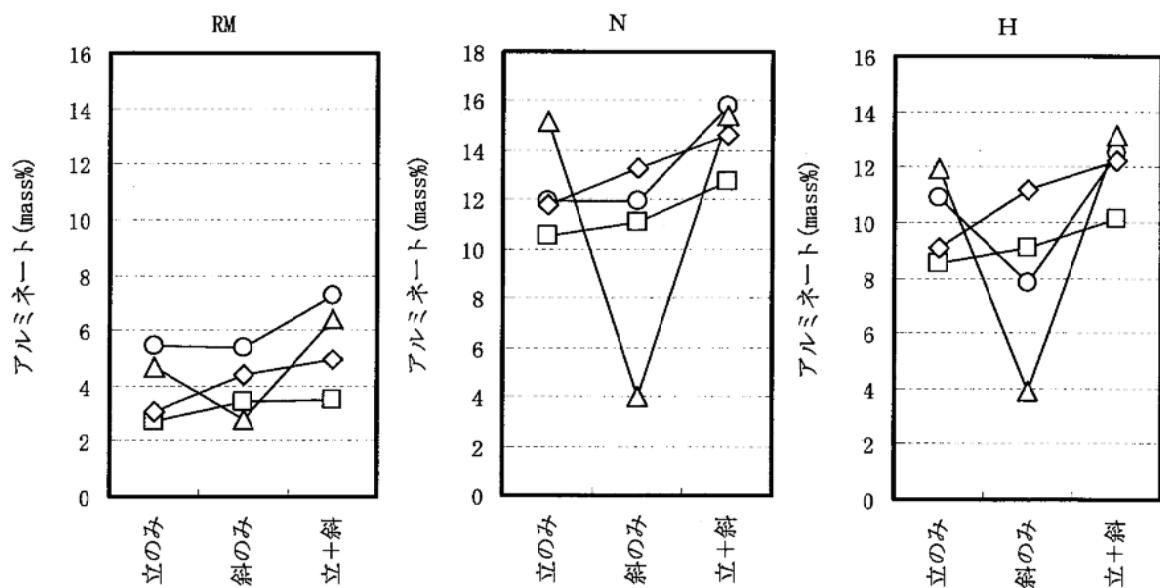


図-4.15(a) 解析で使用するアルミネートの多形によるアルミネート定量値の差異 (RM、N および H); ○: Lab. 1、□: Lab. 2、△: Lab. 3、◇: Lab. 4

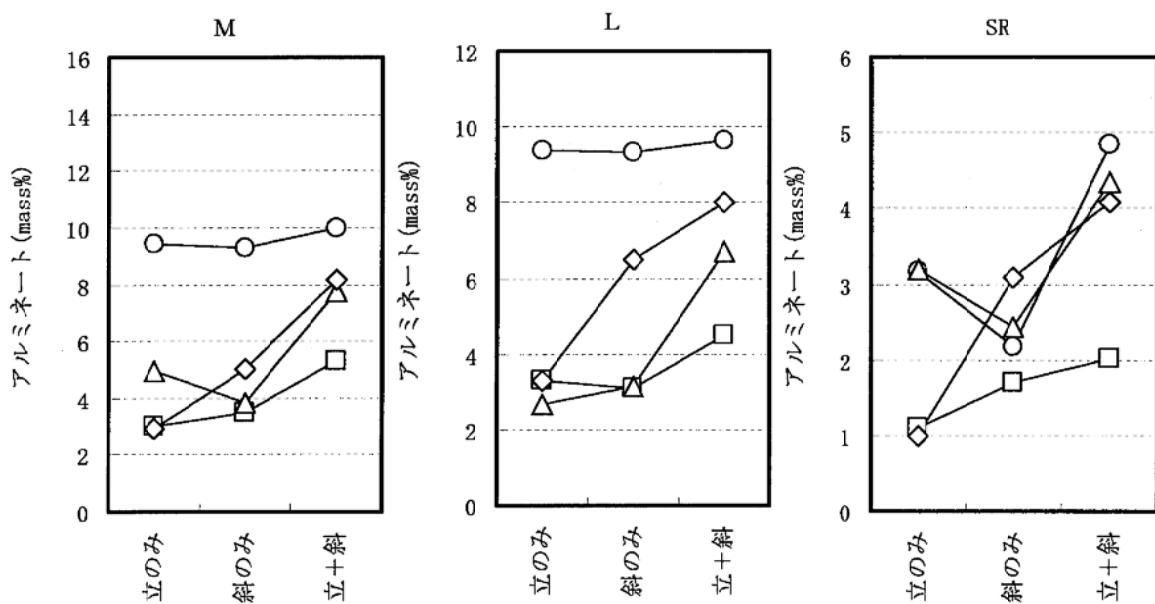


図-4. 15(b) 解析で使用するアルミニートの多形によるアルミニート定量値の差異 (M、LおよびSR) ; ○ : Lab. 1、□ : Lab. 2、△ : Lab. 3、◇ : Lab. 4

4.4 まとめ

本章では、複数の試験所で同一試料中のクリンカー鉱物のXRD/Rietveld解析による定量を実施し、併行精度、室間精度および使用する結晶構造データの違いによる試験室間の定量値の差異を検討した。主な結果を要約すると次の通りである。

1回のXRD/Rietveld解析の併行精度は0.5mass%程度であった。これは、ポイントカウント法でカウント数を20000点程度とした場合に相当し、実用的なポイントカウント法よりも優れることが確認された。一方、室間精度は1.2mass%程度であり、ポイントカウント法とほぼ同等であった。以上により、XRD/Rietveld解析の再現標準偏差は1.3mass%程度となった。XRD/Rietveld解析の再現精度はもっぱら室間精度に依存することがわかった。

試験室間の差異の要因を調査するため、それぞれの試験所で測定したXRDデータを交換し、各試験所の解析ソフトで定量を行ったところ、特定の測定データを解析した場合にビーライトが多く、エーライトが少なく定量される場合があり、回折プロファイルの違いによって試験室間の定量値の差異が生じている可能性が考えられた。また、特定の試験所での解析ではいずれの試験所で測定した回折プロファイルを用いてもアルミニートを多く定量する傾向があり、これは解析ソフトのプロファイルのフィッティング性能の違いによるものと推察された。以上より、試験室間の差異の大きな要因として、回折プロファイル(測定装置の性能)および解析ソフトのプロファイルフィッティングプログラムの性能が関与している可能性が考えられた。

さらに、使用する結晶構造データの影響も把握するために、エーライト、ビーライトおよびアルミニートについて多形の影響を調査した。その結果、少量の多形を含む場合にはこれを考慮することが試験所間の差異を小さくするために重要と考えられた。すなわち、エーライトの多形はいずれを使用しても大きな定量値の差異はみられなかったが、ビーライトでは、 β 相単独で解析

するとビーライト定量値が少なくなり、 α' 相を併用すると多くなる傾向があった。また、アルミニートについては斜方晶単独で解析した場合に試験所間の差異が大きくなる傾向があり、また立方晶単独で解析した場合が最も定量値が小さくなる傾向がみられた。

このような試験室間での結果の差異をさらに回避または軽減するためには、透過光学顕微鏡観察等による多形の確認を通じた解析相の適切な選定や、解析ソフトの性能に応じた適切な対応(格子定数を精密化する範囲に制限を設ける、多形を解析相に含めるなど)が必要と考えられた。

文献

- 1) P. Stutzman and S. Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, NIST Technical Note 1441 (2002)
- 2) F. Nishi and Y. Takéuchi: Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The monoclinic Superstructure, Zeitschrift fur Krystallographie, Vol. 172, pp. 297 – 314 (1985)
- 3) K.H. Jost, B. Xiemer and R. Seydel: Redetermination of the Structure of β -Dicalcium Silicate, Acta Crystallographica, Vol. B33, pp. 1696 – 1700 (1977)
- 4) W.G. Mumme, R.J. Hill, G. Bushnell-Wye and E.R. Segnit: Rietveld Crystal Structure refinements, Crystal Chemistry and Calculated Powder Diffraction Data for the Polymorphs of Dicalcium Silicate and Related Phases, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, Vol. 169, No. 1, pp. 35 – 68 (1995)
- 5) P. Mondal and W.J. Jeffrey: The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, Acta Crystallographica, Vol. 36, pp. 689 – 697 (1975)
- 6) Y. Takéuchi and F. Nishi: Crystal-chemical Characterization of the $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ Solid Solution Series, Zeitschrift fur Kristallographie, Vol. 152, pp. 259 – 307 (1980)
- 7) A.A. Colville and S. Geller: The Crystal Structure of Brownmillerite, Ca_2FeAl_5 , Acta Crystallographica, Vol. B27, p. 2311 (1971)

付録

共同実験手順書2

共同実験実施手順書「XRD/Rietveld 解析による鉱物組成の定量」

社団法人セメント協会
セメント化学専門委員会 WG2

本手順書は、X線回折(Rietveld 解析)による鉱物組成の定量結果のばらつきについて検討するための共同試験に適用される。試験者においては、以下の手順による実施をお願いする。

1. 供試クリンカー

供試クリンカーは、表1に示す6種とし、ジョークラッシャーを用いて3.4mm 篩を全通さ

せたものを、更にボールミルにて粉碎し、 90μ 篩を全通させて使用する。なお、これらは同一試験所で粉碎し、その試料を縮分して各試験所に分配することとする。

表1 クリンカーのモジュラスおよびBogue式による鉱物組成

記号	モジュラス(-)					Bogue式による鉱物組成(%)			
	HM	SM	IM	AI	LSF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
SRM2688	2.10	2.53	1.20	4.63	93.5	59	21	6	12
N	2.18	2.58	2.07	3.82	96.2	60	18	11	8
H	2.23	2.50	1.79	3.90	99.0	67	11	9	9
M	2.00	3.27	1.14	6.15	85.5	42	40	5	11
L	1.89	3.99	0.98	8.04	78.6	25	58	3	10
SR	2.13	2.83	0.72	6.75	93.5	64	18	1	14

2. 試験方法

試験方法は、以下の手順に従う。

2.1 粉末X線回折測定

測定条件は、以下の項目について統一した。

- ① 特性X線: Cu-K α
- ② 測定範囲: $2\theta = 10\sim 70^\circ$
- ③ ステップ幅: $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$
- ④ 計数方法: 定時計数(ステップ・スキャン方式)
- ⑤ スリット: 分解能を最優先させる設定にした。
- ⑥ 管電圧・管電流: カウンターの数え落としが無い範囲内で、できるだけ高い設定した。

2.2 解析ソフト

解析ソフトは各試験所で使用のものとする。

2.3 定量対象鉱物

定量対象鉱物は、エーライト(M_3 相)、ビーライト(β 相)、立方晶アルミニネート、斜方晶アルミニネートおよびフェライトの5相、あるいは前記5相にビーライト(α 相)およびビーライト(α' 相)を加えた7相のいずれかで行う。解析手順の詳細は2.4項に記す。

2.4 解析手順

2.4.1 基本結晶構造データ

使用するクリンカー鉱物の基本結晶データの初期値は表2の通りとする。なお、基本結晶構造データの詳細は付表1~7に示す。

表2 Rietveld解析に用いた基本結晶構造データの初期値

クリンカー鉱物		結晶系	空間群	参考文献
エーライト	M ₃ 相	单斜晶	Cm	F. Nishi et al. ²⁾
	M ₁ 相	单斜晶	Am	M. N. de Noirlfontaine et al. ³⁾
ビーライト	β相	单斜晶	P21/n	K. H. Jost et al. ⁴⁾
	α'相	斜方晶	Pnma	W. G. Mumme et al. ⁵⁾
アルミネート	立方晶	立方晶	Pa3	Mondal and Jeffrey ⁶⁾
	斜方晶	斜方晶	Pbca	Y. Takeuchi and F. Nishi ⁷⁾
フェライト		斜方晶	Ibm2	A. A. Colvile and S. Geller ⁸⁾

2.4.2 解析手順

解析手順は以下の手順①～④に従い行う。

【手順①】

(1) X線回折データ

各試験所で測定したデータを各試験所の解析ソフトで解析する。

(2) 精密化パラメータ

全般：バックグラウンド，尺度因子，ピークシフト，プロファイル関数，配向補正
各鉱物：格子定数のみ

(3) 定量対象相

エーライト，ビーライト(β)，立方晶アルミネート，斜方晶アルミネート，フェライトの計5相

(4) 格子定数の精密化手順

(手順①-A)

全品種および全鉱物について格子定数を可変とする。(SRM2688, NおよびHのみ5回繰り返し詰替え測定実施。L, MおよびSRは平均的なXRDデータ1つを使用。)

(手順①-B)

M, LおよびSRについて，アルミネートの格子定数をNの解析結果に固定する。
(5回繰り返し詰替え測定実施) (平均的なXRDデータ1つを使用。)

(5) 結果の報告

解析ソフト，各クリンカー鉱物の含有量比(トータル100%)，最小二乗誤差(R_{wf}, S値)を報告書に記入する。

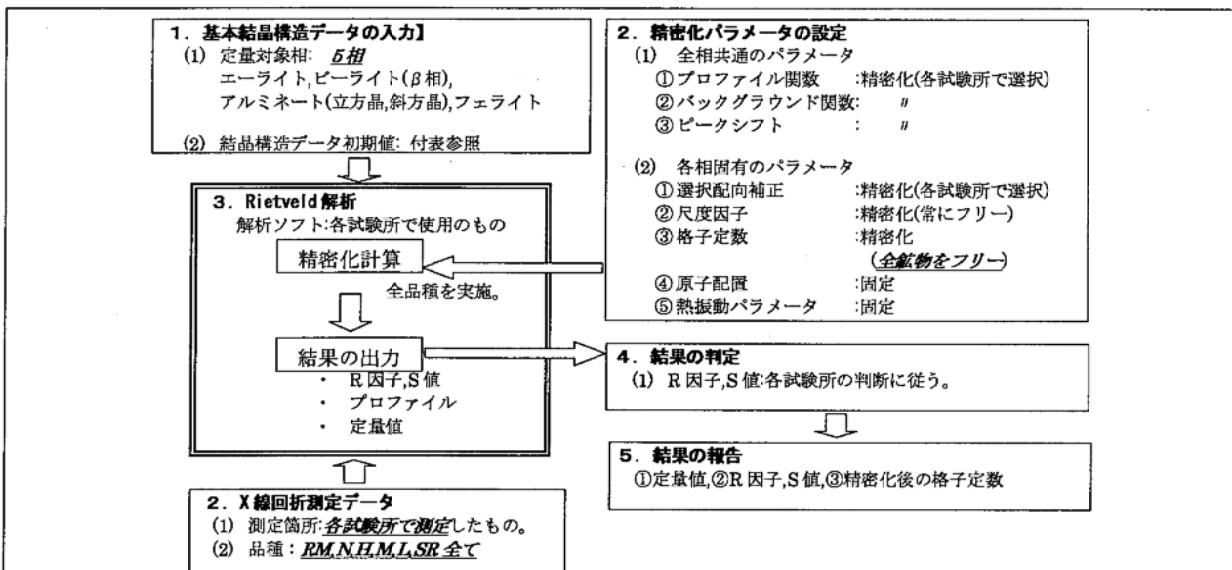


図1 手順①-Aによるクリンカー鉱物定量の流れ

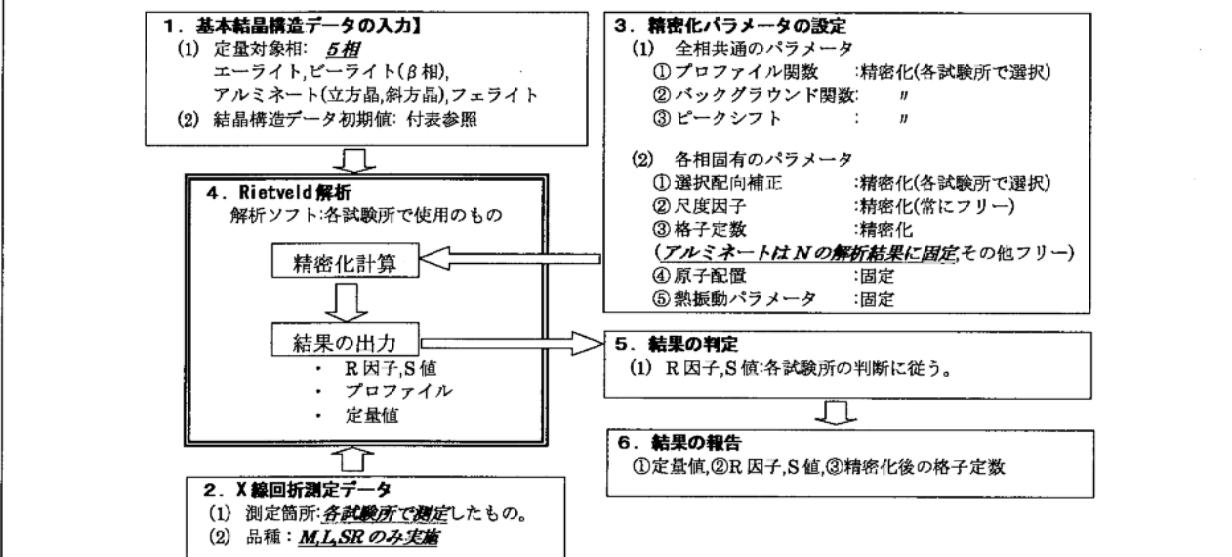


図2 手順①-Bによるクリンカー鉱物定量の流れ

【手順②】

(1) X線回折データ

各試験所の測定データを各試験所にて解析する。

(2) 精密化パラメータ

全般: パックグラウンド, 尺度因子, ピークシフト, プロファイル関数, 配向補正

各鉱物: 格子定数のみ

(3) 定量対象相

エーライト, ピーライト(β), ピーライト(α), ピーライト(α'), 立方晶アルミニネート, 斜方晶アルミニネート, フェライトの計7相

(4) 格子定数の精密化手順

(手順②-A)

全品種および全鉱物について格子定数を可変とする。(いずれも平均的な XRD データ 1 つを使用。)

(手順②-B)

M, L および SR について、アルミネートの格子定数を N の解析結果に固定する。
(いずれも平均的な XRD データ 1 つを使用。)

(5) 結果の報告

解析ソフト、各クリンカー鉱物の含有量比(トータル 100%)、最小二乗誤差(R_{wp} , S 値)を報告書に記入する。精密化パラメータは以下の通りとする。

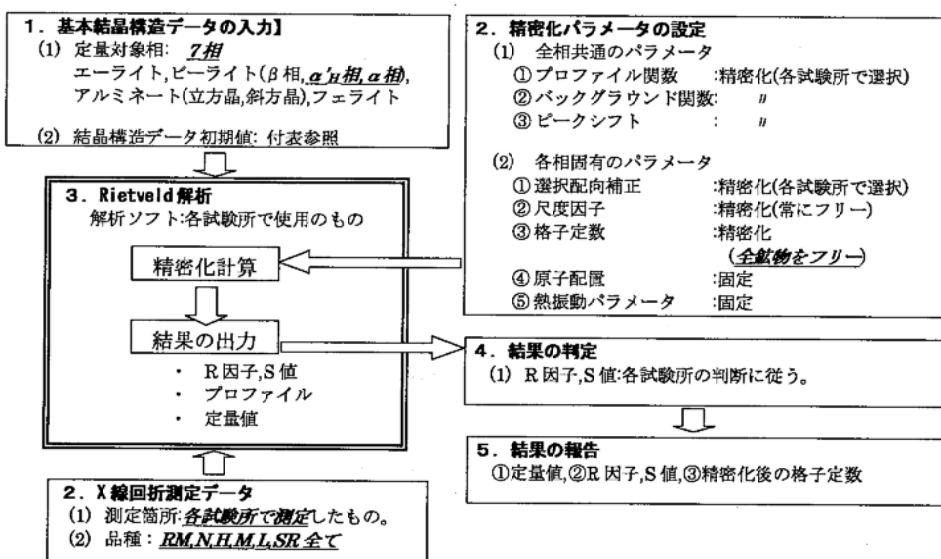


図 3 手順②-A によるクリンカ一鉱物定量の流れ

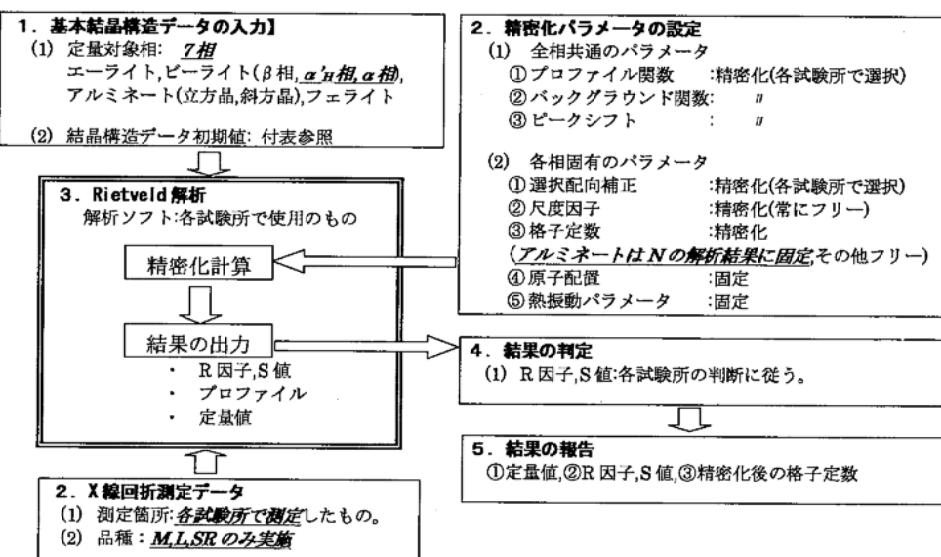


図 4 手順②-B によるクリンカ一鉱物定量の流れ

【手順③】

4 試験所で測定した N の X 線回折データを用い、手順①と同様に最低限のパラメータを精密化してクリンカー鉱物を定量する。各試験所が提供する XRD データは、各試験所の測定値で平均的なものを選択する。

(1) X 線回折データ

4 試験所で測定した N の X 線回折データを用い、4 試験所にて前記 4 データの解析を行う。

(2) 精密化パラメータ

全般：バックグラウンド、尺度因子、ピークシフト、プロファイル関数、配向補正
各鉱物：格子定数のみ

(3) 定量対象相

エーライト、ビーライト(β)、立方晶アルミニネート、斜方晶アルミニネート、フェライトの計 5 相

(4) 格子定数の精密化手順

全鉱物の格子定数を可変とする。

(5) 結果の報告

解析ソフト、各クリンカー鉱物の含有量比(トータル 100%)、最小二乗誤差(R_{wp} 、S 値)を報告書に記入する。①精密化パラメータは以下の通りとする。

全般：バックグラウンドパラメータ、尺度因子

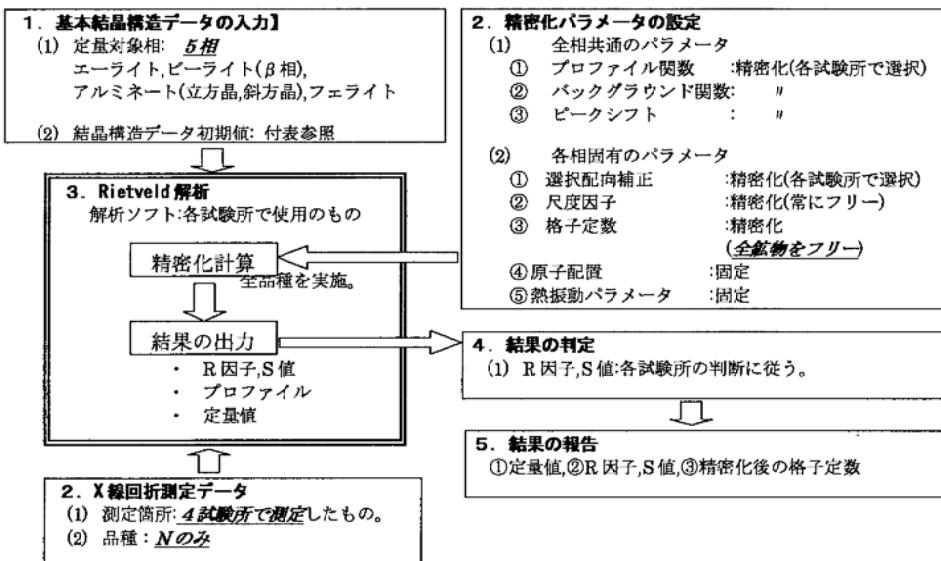


図 5 手順③によるクリンカー鉱物定量の流れ

【手順④】

4 試験所で測定した N の X 線回折データを用い、各試験所独自に使用している結晶構造データおよび解析手順で定量する。

(1) X 線回折データ

XRD データは、各試験所の測定値で平均的なものを選択する。

- (2) 精密化パラメータ
全て各試験所毎に自由に設定。
- (3) 定量対象相
エーライト, ピーライト, アルミネート, フェライトの4鉱物の定量に関して, 使用する結晶構造データ(多形)は各試験所独自で選択する。
- (4) 結果の報告
クリンカー鉱物の定量値のみ報告。使用した結晶構造データや解析手順については各試験所のノウハウにも係ることなので報告しない。

2.5 その他

- (1) 手順①にて, 基本結晶構造データおよび解析手順を同一にした場合の試験所間差異(解析ソフトおよび測定装置の違い)を確認する。また, 手順①と手順②との比較で使用する基本結晶構造データ(ピーライト多形)の影響を確認する。
- (2) また, 手順①-Aと手順①-B、あるいは手順②-Aと手順②-Bとの比較により解析操作による違いを確認する。
- (3) 手順③により粉末X線回折データの違い(測定装置の違い)を確認する。
- (4) 手順④にて各試験所毎に異なるXRDデータ, 異なる結晶構造データおよび解析手順とした場合の定量値の差異を確認する。

以上

第5章 サリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量に関する検討

5.1 目的

選択溶解法はクリンカー中の各クリンカー鉱物の「抽出」を行うことが可能であるが、抽出には、粉末X線回折などの各クリンカー鉱物の標準試料の作製を目的として定量性を要しない「濃縮」、選択溶解の残分量が各クリンカー鉱物量に一致することを前提として定量性を要する「分離」がある。

今日分離技術として定着している手法としては、サリチル酸を用いた方法がある。サリチル酸を用いる方法には第一部第5章で見てきたとおり、サリチル酸-アセトン-メタノール処理およびサリチル酸-メタノール処理がある。しかし、これらの方法には、以下の疑問点がある。

第一に、これらの方の違いが明確でない。純薬合成したアルミニネートとフェライトで残分率を検討した結果によると、両方法によるフェライトの残分率が異なる。しかし、同一試料での実験結果ではないため、本当にこのような違いがあるのかどうか不明である。

第二に、試験室間で残分率がどの程度異なるかが分かっていない。既存の報告では試料量、サリチル酸量、溶媒量、溶解時間などの溶解条件が異なることも試験室間の差の比較を難しくしている。

そこで本章では、サリチル酸-アセトン-メタノール処理とサリチル酸-メタノール処理による残分率を比較する同一試料を用いた予備実験を行うとともに、同一試料および同一条件で選択溶解を行った場合の試験所間の差を把握する共同実験を行うこととした。

5.2 サリチル酸による選択溶解法

一般的に知られているサリチル酸-アセトン-メタノール処理¹⁾およびサリチル酸-メタノール処理²⁾の選択溶解条件を表-5.1に示す。表-5.1からサリチル酸と溶媒の比率が各選択溶解法により異なることが分かる。また、それら2種類の方法で試製した各クリンカー鉱物の選択溶解の残分率を表-5.2^{1), 2)}に示す。表-5.2からはサリチル酸-メタノール処理の方が選択率は良いと推測される。

表-5.1 サリチル酸を用いた選択溶解法の条件(試料量を1.0gに統一)

試料	サリチル酸	アセトン	メタノール	攪拌時間	温度	静置時間	文献著者
1.0g (0.5g)	5.0g (2.5g)	70mL (35mL)	30mL (15mL)	1時間	室温	1日	近藤 ¹⁾
1.0g (0.5g)	6.0g (3.0g)	—	40mL (20mL)	30分	—	—	高島 ²⁾

()内は論文中で記載されている条件

表-5.2 試製した各クリンカーア鉱物の選択溶解の残分率(%)

記号	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO
S-A-M ¹⁾	4.1	17.8	98.6	92.3	91.6
S-M ²⁾	-	-	99.7*	99.6*	-

S-A-M: サリチル酸-アセトン-メタノール処理

S-M: サリチル酸-メタノール処理

*:強熱減量とフリーライム量を差し引いて再計算を行った。

5.3 予備実験(1) : サリチル酸-アセトン-メタノール処理とサリチル酸-メタノール処理の比較

5.3.1 試料

クリンカーア試料として米国NIST SRM 2686を使用した。報告されているクリンカーアの鉱物組成を表-5.3に示す。また、表-5.2から予想される残分率を表-5.4に示す。表-5.4の計算では以下の仮定をおいている。

- (1) サリチル酸-アセトン-メタノール処理(記号S-A-M)では、表-5.2の通りの残分率を仮定した
- (2) サリチル酸-メタノール処理に関しては、シリケート相とペリクレースの残分率が報告されていないので、記号S-M(1)ではシリケート相は100%溶解し、ペリクレースはサリチル酸-アセトン-メタノール処理と同程度に溶解すると仮定した。
- (3) しかし、サリチル酸-メタノール処理はサリチル酸-アセトン-メタノール処理よりもマイルドな処理条件であると考えられることから記号S-M(2)ではシリケート相、ペリクレースとともにサリチル酸-アセトン-メタノール処理と同程度に溶解すると仮定した。

表-5.3 NIST標準物質SRM2686のクリンカーア鉱物組成(%)

	エーライト	ビーライト	アルミネート	フェライト	ペリクレース	合計
報告書記載値	58.6	23.3	2.3	14.1	3.3	101.6
計算値 ^{*1}	57.7	22.9	2.3	13.9	3.2	100.0
	80.6 ^{*2}			19.4 ^{*3}		100.0

*1: 合量が100%になるように割り戻し計算を行った ; *2: エーライトとビーライトの計算値の合計 ; *3: アルミネート、フェライトおよびペリクレースの計算値の合計

表-5.4 予想される残分率(%)

記号	エーライト	ビーライト	アルミネート	フェライト	ペリクレース	合計
S-A-M	2.4	4.1	2.3	12.8	2.9	24.5
S-M(1)	(0.0)	(0.0)	2.3	13.8	(2.9)	19.0
S-M(2)	(>2.4)	(>4.1)	2.3	13.8	(2.9)	(>25.5)

5.3.2 選択溶解法

試料量と試薬および溶媒量を表-5.5に、溶解条件を表-5.6に示す。手順は本章末尾に付録した共同実験実施手順書3と同じである。ただし、この実験では洗浄時のデカンテーションを15分/回で実施した。

表-5.5 試料量と試薬および溶媒量

	試料量	サリチル酸	アセトン	メタノール
S-A-M	1.5g	7.5g	105mL	45mL
S-M	1.5g	9.0g	—	60mL

表-5.6 選択溶解条件

溶解温度	25°Cの恒温水槽内に浸せき
溶解時間	2時間(スターラーを用いて攪拌)
静置時間	1時間(恒温水槽内)
ろ過方法	メンブランフィルター($0.5\mu\text{m}$)で吸引ろ過
洗浄方法	ろ過の過程でビーカー内の残分の洗浄をメタノールで3回実施

5.3.3 実験結果

選択溶解の残分率を表-5.7に、選択溶解残分の粉末X線回折図を図-5.1に示す。

表-5.7 選択溶解の残分率(%)

	1回目	2回目	平均	予想値
S-A-M	21.89	21.50	21.70	24.5
S-M	19.82	19.56	19.69	19.0または>25.5

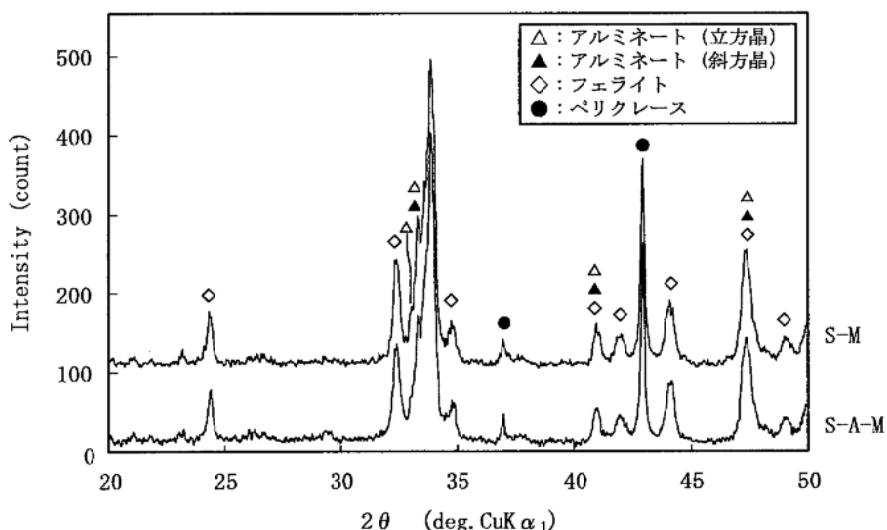


図-5.1 選択溶解残分の粉末X線回折図

サリチル酸-アセトン-メタノール処理はサリチル酸-メタノール処理に比べ残分率が2%程度多かった。サリチル酸-アセトン-メタノール処理による残分率は予想値(記号S-A-M)より若干少なかった。サリチル酸-メタノール処理の残分率は、シリケート相は100%溶解すると仮定した予想値(S-M(1))に近かった。ただし、粉末X線回折図では2つの方法に違いは見られず、サリチル酸-アセトン-メタノール処理で予想されるシリケート相のピークは確認できなかった。また、ろ過および洗浄処理においてサリチル酸-アセトン-メタノール処理に比べ、サリチル酸-メタノール処理は2倍近い時間を要した。この原因としては、サリチル酸-メタノール処理は溶媒量が少ないため、溶解したシリケート相の溶媒中の濃度が高くなり、溶液の粘性が高くなつたことが考えられる。

5.3.4 予備実験(1)の結論

粉末X線回折の結果からは2つの方法には差異が認めらず、いずれにおいてもシリケート相のピークは認められなかつたものの、サリチル酸-メタノール処理の残分率はサリチル酸-アセトン-メタノール処理による残分率よりも小さかつた。そのため、サリチル酸-メタノール処理は間隙相の一部を過剰に溶解している可能性がある。さらに、サリチル酸-アセトン-メタノール処理はろ過時間が短く操作性が良かった。以上より、以下の実験ではサリチル酸-アセトン-メタノール処理による選択溶解についてさらに検討を行うこととした。

5.4 予備実験(2):サリチル酸-アセトン-メタノール処理による溶解時間および溶解温度の影響

5.4.1 試料

試料として、セメント協会が頒布している研究用セメント(試験結果用紙の記載年月が2005年10月のもの)を使用した。

5.4.2 選択溶解法

表-5.8に選択溶解条件を示す。詳細な溶解方法は共同実験実施手順書3と同じである。ただし、この実験では洗浄時のデカンテーションを15分/回で実施した。

表-5.8 選択溶解条件

選択溶解溶液	サリチル酸-アセトン-メタノール
試料量、溶媒量	セメント1.50g、サリチル酸7.50g、アセトン105mL、メタノール45mL
溶解温度	20°Cまたは30°Cの恒温水槽内に浸せき
溶解時間	1時間、2時間、24時間(スターラーを用いて攪拌)
静置時間	1時間(恒温水槽内)
ろ過方法	メンブランフィルター(0.5 μm)で吸引ろ過
洗浄方法	ろ過過程でビーカー内の残分の洗いをメタノールで3回実施

5.4.3 実験結果

溶解温度と溶解時間を変化させた時の選択溶解の残分率を表-5.9に示す。また、実験結果より以下のことがわかった。

[溶解時間]

- ・1時間のばらつきは大きく、2時間が最もばらつきが小さい。
- ・24時間では2時間に比べ増加する傾向にある。

[溶解温度]

- ・恒温水槽の温度が20°Cと30°Cでは、30°Cの方が残分率は高く、選択溶解時間2時間で比較すると約1.5%の差があった。

表-5.9 溶解時間と溶解温度の影響

恒温水槽の温度：20°C			恒温水槽の温度：30°C		
溶解時間	残分率(%)		溶解時間	残分率(%)	
1時間	1	23.97	1時間	1	23.95
	2	28.86		2	33.20
2時間	1	22.80	2時間	1	24.29
	2	22.07		2	23.58
24時間	1	23.49	24時間	1	25.57
	2	22.45		2	24.23

5.4.4 予備実験(2)の結論

実験結果より共同実験の条件を以下の通りと決定した。

- (1)選択溶解の時間は一般的に用いられており、ばらつきが小さい2時間とする。
- (2)溶解時間が2時間の場合、溶解温度20°Cと30°Cで残分率に1.5%程度の差が生じるが、各試験所が同一の実験設備を備えていないため溶解温度は任意とし、通常用いている温度条件で選択溶解を行い、各試験所間のばらつきの程度を確認することとする。
- (3)選択溶解の共同実験用の試料については、粒度の影響をなくすため同一の粉碎試料を使用することとする。

5.5 共同実験

5.5.1 試料

試料は、第2章に記載した米国NIST SRM 2688(RM)ならびに試製クリンカー5種(記号N、H、M、L、およびSR)の6つとした。試料は、前処理による差を避けるために、1試験所にて粉碎・混合したものを使用した。それぞれ振動ミルにより粉碎し、150 μmのふるいを全通させた。次いでV字型混合器を用いて30分間混合し、さらに二縮分器を用いて縮分したものを各試験所に配布した。図-5.2に、日機装社製粒度分布計(マイクロトラック)により測定した試料の粒度分布を示す。

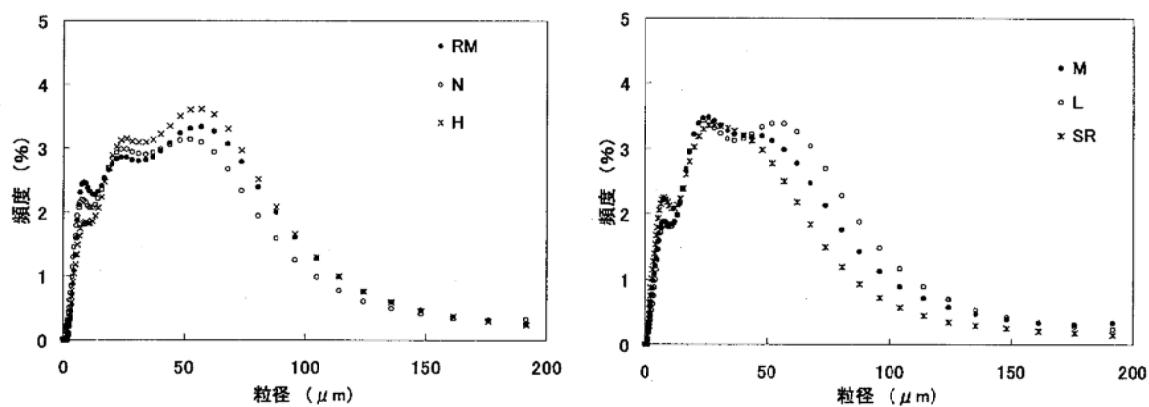


図-5.2 粉碎した試料の粒度分布

5.5.2 実験方法

「共同実験実施手順書3」により実施した。今回の実験では乾燥が適切に終了していることを確認するために、選択溶解残分の真空乾燥を12時間以上行った後に1回目の質量測定を、さらに1回目の質量測定の24時間後に2回目の質量測定を実施した。結果として、1回目と2回目の質量測定結果による残分率の差は $0.01 \pm 0.04\%$ とほとんど差がなかった(±の後の値は標準偏差)ため、ここでは2回目の測定結果を用いて結果を整理した。

5.5.3 各試験所の実験条件

各試験所の実験条件を表-5.10に示す。

表-5.10 各試験所の実験条件

試験所	A	B	C	D	E	F
溶液温度の管理方法	室温	室温	室温	室温	室温	恒温水槽
実験室の温度(℃)	22	20	20	24	23	-
初期の溶液温度(℃)	22	20	19	18	22	22
最終の溶液温度(℃)	27	22	22	28	24	30
メンブランフィルター*	疎水性	疎水性	疎水性	疎水性	親水性	疎水性

*:いずれの試験所も孔径 $0.5 \mu\text{m}$ 、直径47mmのものを使用した

5.5.4 共同実験結果

選択溶解の残分率の結果を表-5.11に示す。

JIS Z 8402-2:1999 「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)－第2部：標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法」により、併行標準偏差、試験室間標準偏差および再現標準偏差を求めた結果を表-5.12に示す。

試験所内のばらつきを示す併行標準偏差(s_r)は大きいもので0.33%であった。そのため定量値として選択溶解の残分率を使用する場合には、2回の測定を行った平均の残分率を用いることが望ましいことが示唆された。また、試験室間標準偏差(s_L)は、特に大きな値が得られた記号Hの結果を除くと0.4%程度であった。ここでHの結果を除いて考えることに関する妥当性については後述する。

表-5.11 選択溶解の残分率(%)

試験所		A	B	C	D	E	F
RM	1	18.71	18.79	18.76	19.39	18.16	19.31
	2	18.65	18.64	18.56	18.33	17.92	19.04
	平均	18.68	18.71	18.66	18.86	18.04	19.18
N	1	20.88	20.95	20.56	20.33	20.09	20.50
	2	21.13	21.09	20.29	19.93	19.54	20.75
	平均	21.01	21.02	20.42	20.13	19.82	20.63
H	1	20.30	17.76	19.79	20.18	18.98	20.86
	2	20.24	18.38	20.06	19.91	19.00	20.62
	平均	20.27	18.07	19.92	20.05	18.99	20.74
M	1	15.62	15.90	15.17	15.20	15.15	15.94
	2	15.42	15.54	15.34	15.61	15.36	15.92
	平均	15.52	15.72	15.25	15.40	15.26	15.93
L	1	13.37	13.34	12.72	13.18	13.32	14.06
	2	13.21	13.36	12.76	12.95	13.73	13.39
	平均	13.29	13.35	12.74	13.06	13.53	13.73
SR	1	16.20	16.20	15.97	16.23	15.62	16.35
	2	16.45	16.38	15.79	15.97	15.77	16.68
	平均	16.32	16.29	15.88	16.10	15.70	16.52

表-5.12 試験所数p(-)、一般平均m(%)、併行標準偏差 s_r (%)、試験室間標準偏差 s_L (%)および再現標準偏差 s_R (%)

	試験所数 p (-)	一般平均 m (%)	併行標準偏差 s_r (%)	試験室間標準偏差 s_L (%)	再現標準偏差 s_R (%)
RM	6	18.69	0.33	0.29	0.44
N	6	20.50	0.24	0.45	0.51
H	6	19.67	0.22	0.96	0.99
M	6	15.51	0.18	0.24	0.30
L	6	13.28	0.24	0.30	0.39
SR	6	16.13	0.16	0.28	0.33

試験室間標準偏差(s_L)は水準Hで極端に大きかった。このことを確認するために、図-5.3に各水準での選択溶解残分量の一般平均(m)と各試験室の平均値(\bar{y})との差を示す。水準Hの残分率は試験所Bで極端に大きく、試験所Fでは極端に小さかった。各試験所の平均値から外れ値を棄却するGrubbsの方法では、両側に広がる外れ値を同時に棄却する方法がない。そのため、今回の手順ではこれらの結果を棄却できなかった。Hで試験室間標準偏差が大きくなつた理由は、これらの棄却すべきかもしれない結果を棄却できなかつたことにあると考えられる。もしこれらの結果を棄却する場合には、Hの s_L は0.56%となり他の水準とほぼ同じとなる。

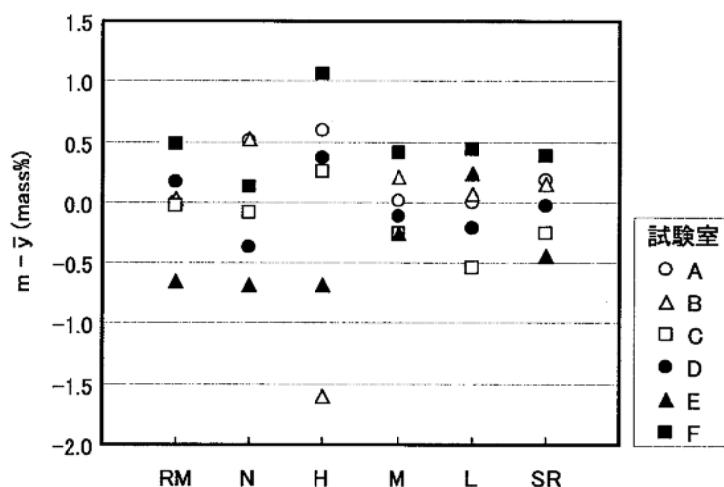


図-5.3 一般平均 m と各試験室の平均値 \bar{y} との差

図-5.4に一般平均 m と(a)併行標準偏差 s_r 、(b)室間標準偏差 s_L 、および(c)再現標準偏差 s_R の関係示す。図-5.4(a)の併行標準偏差(s_r)には一般平均(m)に対する従属性は認められず、0.2%前後の一定であった。

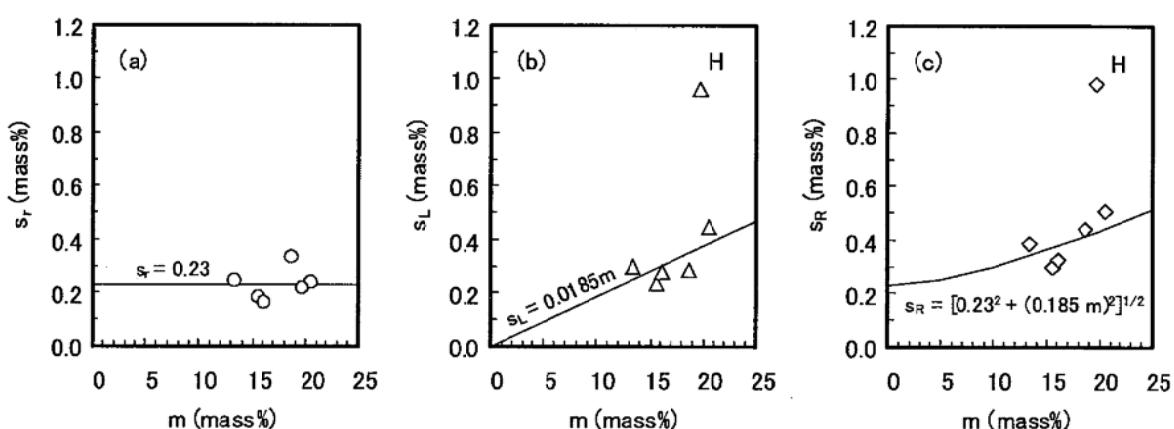


図-5.4 一般平均 m と(a)併行標準偏差 s_r 、(b)室間標準偏差 s_L 、および(c)再現標準偏差 s_R の関係

一方、図-5.4(b)の室間標準偏差(s_L)は0.3%程度であった。また、上記の通り著しく大きな値を示したHの結果を除くと、 m に正比例する傾向があった。そこで、図-5.4(b)および(c)には、室間

標準偏差(s_L)に一般平均(m)に対する従属性があると仮定した場合の室間標準偏差および再現標準偏差の予測式を示してある(ここではIIの結果を除外して計算)。以上より、実用的な鉱物組成の試料に対する1回のサリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量値の再現標準偏差は0.4%程度であることが分かった。

図-5.3より、選択溶解残分量が多い傾向の試験所と少ない傾向の試験所があることが分かった。例えば、試験所Fは結果を大きめに、試験所Eは小さめに報告する傾向があった。また、予備実験(2)で溶解温度が異なった場合に残分率に差が生じた。これらのことから、溶解時の溶液温度に着目し、本実験での溶解処理における搅拌2時間後の溶液の温度(最終溶液温度)と残分率の関係を図-5.5に示す。図-5.5より、最終溶液温度と残分率の関係からは温度依存性は確認できなかった。

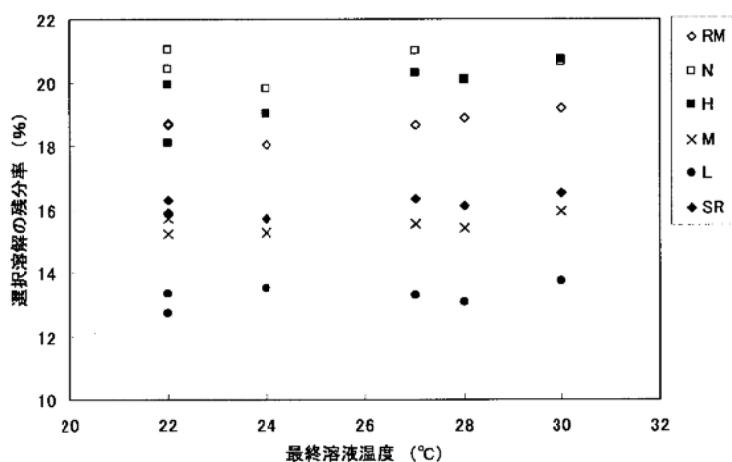


図-5.5 搅拌2時間後の溶液の温度と選択溶解の残分率の関係

なお、選択溶解のろ過処理において、M、LおよびSRは、その他の試料に比べ、ろ過に長時間を要した。この3種類のクリンカーは残分率が小さく、シリケート相の溶出量が多いため溶け出したカルシウム分またはシリカ分によって溶液の粘性が若干高くなつたためであると推測される。

5.6 まとめ

選択溶解条件を統一してサリチル酸-アセトン-メタノール処理による選択溶解実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 試験室内のばらつきを示す併行標準偏差は0.2%前後であり、一般平均に対する従属性は認められなかつた。
- (2) 試験室間の再現標準偏差は0.3%前後であり、一般平均に正比例する傾向があつた。
- (3) 以上より、実用的なクリンカー鉱物組成を有する試料に対する1回のサリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量値の再現標準偏差は0.4%程度と推定された。
- (4) 選択溶解処理における搅拌2時間後の溶液の温度と残分率の関係からは選択溶解の温度依存性は確認できなかつた。

文献

- 1) 近藤連一, 大沢栄也: 高炉水碎スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, No. 77, No. 2, pp. 39-46 (1969)
- 2) 高島三郎: ポルトランドセメント中の礫土酸三石灰の含有量について, セメント技術年報, No. 13, pp. 51-54 (1959)

付録

共同実験手順書3

[共同実験実施手順書 3]

サリチル酸-アセトン-メタノール選択溶解の実験フロー

[クリンカーは 1 バッチ 1.5g とし、2 バッチの実験を行い、合計 3g を使用する。]

メンプランおよび秤量ビンの質量をあらかじめ測定する。



サリチル酸 7.50g、アセトン(例. 関東化学製特級)105mL、メタノール(例. 関東化学製特級)45mL



トールビーカー200mL



スターラーでよく攪拌している中に入れる。 ← セメント 1.50g *0.1mgまで精秤すること
(攪拌速度は上面から渦が 1cm 程度へこみ、まわりに飛び散らない程度の状態とする。)



ガラス棒で塊を壊し、(出力 50W 程度の) 超音波洗浄機に 1 分間かける。



ビーカーにうわ皿をして、(水浴上の) スターラーで 2 時間攪拌する。

なお、30 分毎にガラス棒で塊を壊し、超音波洗浄機に 1 分間かける。



スターラーを止め、(水浴中で) 1 時間静置する。



上澄みを孔径 0.5 μm のフィルターを用いて吸引ろ過を行う。

↓ *セメント協会は疎水性のメンプランフィルター (ADVANTEC 製 T050A047A) を使用

残分の入ったトールビーカーにメタノール 50ml を加え超音波洗浄機に 1 分間かけ、デカンテーションを 5 分間行い、同一のフィルターで上澄みの吸引ろ過を行う。この作業を合計 3 回行う。

*ロート上の液量が少なくなったら、リークして減圧を停止する。また、フィルターは常に濡らした状態にし、乾燥しそうな場合には少量のメタノールを加える。



残分をポリスマンで移し入れ、ロート内の溶液の減少に伴いポリスマンで吸引ロート内をきれい

にする。移し入れおよび洗いはメタノールを用いる。

↓

メンプランをシャーレなどの乾燥させやすい容器に移し入れ、真空乾燥を 12 時間以上行い、

1 回目の質量を量る。

↓

容器内の残分をスパチュラーで細かくし、(フィルターごと秤量ビンに移し入れた後)、真空乾燥

を 24 時間行い、2 回目の質量を量る。

第6章 定量方法間での結果の差異の検討

6.1 目的

本章では、第5章までで見てきた各種方法による計算・定量結果を相互に比較可能とするために必要な加工を施した、それぞれの方法における「合意値」を作成し、計算・定量結果の比較を行った。本検討では、ポイントカウント法の結果を基準として議論を行うこととした。その理由は次の通りである。

第一に、本共同実験ではエーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトおよびフリーライムの定量を同時に実施したのはポイントカウント法だけであった。残る方法では、これらのうちの一部の相のみ、または一部の相を除いて定量した。全ての方法による定量結果を相互に比較可能な形式に加工するにあたっては、ポイントカウント法を基準とするのがデータの加工を最小限に抑えられる。

第二に、計算による方法およびXRD/Rietveld解析による方法では複数の計算方法・解析方法を検討したため、これらによる結果を含めた全ての定量結果を比較しようとすると、定量方法間の比較が極めて煩雑となる。さらに、計算による方法およびXRD/Rietveld解析による方法を代表するような結果は提示できないと判断された。したがって、一義的な定量値のみが得られるポイントカウント法の結果を基本として、各方法のより詳細な計算・解析手順の違いによる結果の違いの比較を行うこととした。

ポイントカウント法による定量結果が最も真の値に近い結果を与えると考えて比較の基準としたわけではないことに注意されたい。

6.2 合意値の計算

前章までに提示した結果は定量対象がそれぞれ異なるため、単純にこれらを比較することができない。そこで、本章では各試料におけるエーライト、ビーライト、間隙相(アルミネートおよびフェライト)およびフリーライムの計算結果・定量値の和が常に100mass%となるように可能な限り妥当と考えられる加工を施した「合意値」(各方法における便宜上の真値)を作成し、相互の比較ができるようにした。表-6.1に各種方法による合意値を示す。「±」の後の数字はそれぞれの試験方法における現実的な繰返し数を考慮した再現標準偏差である。この数字がないものは、本共同実験で繰返し測定を行わなかったか、参加試験所(オペレーター)が1試験所(オペレーター)のみであったために再現精度について検討できなかった水準である。各合意値は以下の手順で求めた。

6.2.1 各種計算方法による合意値の計算

各種計算法では全ての化学成分を計算で考慮するわけではないので、エーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライトの計算結果の合計は97mass%程度となるのが普通である。一方、XRD/Rietveld法ではエーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトの合計量が常に100mass%となり、ポイントカウント法ではエーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライムの合計量

が常に100mass%となる。そこで、計算結果をこれらの結果と容易に比較できるようにするため、計算による各相の合計が[100(mass%)-JCAS I-01によるフリーライム量(mass%)]となるように割戻し、エーライト、ビーライト、間隙相(アルミネートおよびフェライト)およびフリーライムの計算結果・定量値の合計が常に100mass%となるようにした。なお、第2章で見た通り一部の計算結果は負数を示したが、ここではそのまま取り扱った。

表-6.1(a) 合意値一覧(その1: 計算による方法; 単位: mass%)

水準		Bogue	Newkirk	Lea	Holderbank	山口-高木	Harrison	Taylor	藤井-高橋
フライ アイト	RM	62.31	65.30	62.31	67.44	71.96	68.78	65.86	65.45
	N	59.46	64.77	63.50	65.57	67.84	67.11	64.39	65.95
	H	66.39	72.71	68.40	71.94	74.62	74.31	71.82	72.84
	M	40.93	43.75	40.93	46.65	51.79	45.15	42.18	40.31
	L	23.63	25.53	23.63	29.27	35.42	25.82	21.70	16.97
	SR	62.21	65.92	62.21	67.53	73.14	67.41	64.74	65.36
フライ アイト	RM	19.22	16.32	19.22	16.92	13.30	13.45	17.39	18.73
	N	19.46	16.83	17.45	16.43	12.95	12.54	16.15	14.82
	H	13.13	9.39	12.01	10.37	6.95	5.61	9.08	8.40
	M	41.91	40.59	41.91	39.22	36.27	39.80	43.64	45.40
	L	61.63	60.41	61.63	59.17	56.74	62.88	67.76	71.07
	SR	20.09	16.54	20.09	17.89	14.56	15.53	19.33	20.60
アル ミニ ム	RM	5.96	5.48	5.96	2.87	-2.00	-1.11	1.07	1.82
	N	11.30	8.41	9.08	10.84	11.37	8.74	10.29	9.49
	H	9.82	6.92	8.82	8.97	8.00	6.25	8.03	7.52
	M	5.07	3.42	5.07	3.04	-4.26	-2.69	-0.80	0.83
	L	3.30	2.57	3.30	0.85	-8.29	-5.53	-3.89	-1.25
	SR	1.20	1.18	1.20	-1.95	-14.09	-9.95	-7.26	-3.72
フライ アイト	RM	12.37	12.76	12.37	12.62	16.60	18.74	15.54	13.85
	N	9.07	9.29	9.26	6.45	7.13	10.90	8.46	9.02
	H	9.93	10.26	10.04	7.99	9.70	13.10	10.35	10.51
	M	11.66	11.81	11.66	10.66	15.77	17.32	14.55	13.03
	L	11.06	11.11	11.06	10.32	15.76	16.45	14.05	12.83
	SR	15.45	15.31	15.45	15.47	25.34	25.97	22.13	16.70
間隙相	RM	18.33	18.24	18.33	15.50	14.60	17.63	16.61	15.68
	N	20.37	17.69	18.34	17.29	18.50	19.64	18.75	18.51
	H	19.75	17.17	18.86	16.96	17.71	19.35	18.38	18.03
	M	16.73	15.23	16.73	13.70	11.51	14.63	13.76	13.86
	L	14.36	13.68	14.36	11.17	7.46	10.92	10.16	11.58
	SR	16.65	16.49	16.65	13.52	11.25	16.01	14.87	12.98

表-6.1(b) 合意値一覧(その2: ポイントカウント法、XRD/Rietveld解析およびサリチル酸-アセトン-メタノール処理による方法; 単位: mass%; 土の後の数字は再現標準偏差)

水準	ポイント カウント法	XRD/Rietveld解析※			サリチル酸-アセトン- メタノール処理
		手順①	手順②	手順④	
エーライト-H	RM	65.39±1.69	65.73±1.64	65.73±1.64	65.56(±1.60)
	N	64.68±2.76	62.96±1.34	62.96±1.34	61.22(±1.66)
	H	69.95±3.38	70.19±1.75	70.19±1.75	67.39(±1.43)
	M	38.25±1.93	41.59±0.99	41.19±1.46	40.77(±3.04)
	L	17.23±1.51	20.67±0.79	20.14±0.94	20.84(±1.73)
	SR	57.72±2.09	60.18±1.45	60.18±1.45	59.81(±1.79)
ビーライト	RM	17.92±0.95	17.50±2.29	17.50±2.29	17.47(±2.05)
	N	15.71±1.06	16.55±2.17	16.55±2.17	17.44(±2.04)
	H	10.46±0.86	10.42±0.26	10.42±0.26	11.82(±2.29)
	M	47.04±2.14	41.11±1.82	42.44±2.75	43.58(±5.09)
	L	72.11±1.17	63.61±2.28	65.02±3.40	65.17(±4.47)
	SR	27.52±1.88	23.30±1.98	23.30±1.98	23.08(±2.59)
アルミニウム オルム	RM	4.30±0.28	5.52±1.66	5.52±1.66	4.25(±0.97)
	N	13.46±0.75	14.66±1.40	14.66±1.40	13.25(±1.47)
	H	11.18	12.05±1.32	12.05±1.32	11.11(±1.26)
	M	3.82	7.76±1.93	6.57±1.94	4.14(±2.32)
	L	1.61	7.19±2.17	6.01±2.76	2.86(±2.14)
	SR	1.84	3.79±1.24	3.79±1.24	2.74(±1.37)
トドライ フエライト	RM	10.79±0.93	11.12±1.02	11.12±1.02	12.58(±0.58)
	N	5.48±1.08	5.13±0.64	5.13±0.64	7.38(±1.13)
	H	8.31	6.61±0.58	6.61±0.58	8.95(±1.15)
	M	10.79	9.11±0.95	9.37±0.95	11.08(±2.47)
	L	9.02	8.14±1.04	8.46±1.05	10.75(±1.86)
	SR	11.83	11.69±0.77	11.69±0.77	13.32(±1.20)
間隙相	RM	16.47±1.55	16.64±0.85	16.64±0.85	16.83(±0.40)
	N	18.95±2.07	19.78±0.99	19.78±0.99	20.62(±0.45)
	H	18.82±2.67	18.66±0.76	18.66±0.76	20.06(±1.06)
	M	14.35±2.63	16.87±1.64	15.94±2.39	15.22(±3.87)
	L	10.41±2.30	15.34±2.16	14.46±3.54	13.61(±3.09)
	SR	13.59±2.06	15.48±0.67	15.48±0.67	16.06(±0.95)

※ XRD/Rietveld解析の解析手順の概略は次の通り; 手順①: クリンカー鉱物としてエーライト(M₃相)、ビーライト(β相)、アルミネート(立方晶、斜方晶)およびフェライトの5相を用い、アルミネートの格子定数はRM、NおよびHでは可変、M、LおよびSRでは固定して解析；手順②: 手順①のクリンカー鉱物に加え、ビーライト(α'相)を入れて、アルミネートの格子定数は可変で解析；手順④: 各試験所独自の結晶構造データおよび手順にて解析；手順④の再現標準偏差(s_R)は、各試験所定量値の標準偏差(σ)を1回測定の再現標準偏差と見なし、手順①の併行標準偏差(s_r)を用いて $s_R = (\sigma^2 - s_r^2/2)^{0.5}$ により算出

表-6.1(c) 合意値一覧(その3; 単位: mass%; 土の後の数字は再現標準偏差)

水準	ポイントカウント法	JCAS I-01(A法)
マ イ ク ル リ フ	RM	0.13±0.10
	N	0.62±0.19
	H	0.76±0.15
	M	0.36±0.12
	L	0.26±0.08
	SR	1.17±0.22

6.2.2 ポイントカウント法による合意値の計算

ポイントカウント法により間隙相のアルミニネートとフェライトを弁別定量したのは、5名または6名のオペレーターのうち1名または2名のみであった。そこで最初に、間隙相をアルミニネートとフェライトに弁別定量したオペレーターによる間隙相ベースのアルミニネートとフェライトの体積比を他のオペレーターの間隙相に適用し、全てのオペレーターについてアルミニネートとフェライトの体積分率(vol.%)を得た。次いで、試料の密度(2試験所で実施した結果の平均値)および各相の密度(ASTM C 1356M: 1996(2001)による)を用いて結果をmass%に換算した。この計算の結果につき第3章で記載した方法により不良標本の棄却を行い、各水準の一般平均(mass%)、1000点1測定の併行標準偏差(mass%)、室間標準偏差(mass%)を計算した。なお、ここで棄却されたデータは第3章の実験で棄却されたものと同じであった。一部のデータが棄却された試料では、各相の平均値の合計は必ずしも100mass%とはならない。このような場合、エーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライムの合計が100mass%となるように割戻しを行った。また、一連の手続きにより、エーライト、ビーライト、間隙相およびフリーライムの合計は常に100mass%となるが、エーライト、ビーライト、アルミニネート、フェライトおよびフリーライムの合計は100mass%となるとは限らない。

上記で得られる併行標準偏差は1000点1測定における値である。ポイントカウント法では通常3000~5000点カウントするので、この値をそのまま他の方法と比較するのは不適切である。そこで、ここでは上記計算によって得られた1000点1測定の併行標準偏差に $(1/5)^{1/2}$ を乗じて5000点1測定の場合の併行標準偏差 s_x を求め、さらに5000点1測定の併行標準偏差 s_x と室間標準偏差 s_L から再現標準偏差 s_R を $s_R = (s_L^2 + s_x^2)^{1/2}$ により計算した。

6.2.3 XRD/Rietveld解析による合意値の計算

本章での検討には、手順①として定量対象相をエーライト、ビーライト(β 相)、アルミニネート(立方晶および斜方晶)およびフェライトの5相とした場合、手順②として手順①の解析相にビーライト(α' 相)を加えた6相で解析した場合、および手順④として各試験所独自の方法で解析を行った場合の3通りについてポイントカウント法の定量値との比較を行った。RM、NおよびHに関してはアルミニネートの格子定数を可変、SR、MおよびLについてはアルミニネートの格子定数を固定して解析した結果を採用した。また、報告値(mass%)に対してJIS Z 8402-2: 1999「測定方法及び測定結

果の精確さ(真度及び精度)ー第2部:標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法」による不良標本の棄却ならびに一般平均および各種標準偏差の計算を行った。棄却されたのは、手順②における試験所記号Lab. 2によるHのビーライト量のみであった。得られた結果より、定量を2回繰り返すことを前提として再現標準偏差を計算した。さらに、計算結果に対して[100(mass%)-JCAS I-01によるフリーライム量(mass%)]による割戻しを行い、エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトおよびフリーライムの和が常に100mass%となるようにした。

6.2.4 サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値の計算

サリチル酸-アセトン-メタノール処理による間隙相の定量値は、JIS Z 8402-2:1999「測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)ー第2部:標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法」により不良標本の棄却ならびに一般平均および各種標準偏差の計算を行った。この結果に基づき、2回の平均値を用いた場合の再現標準偏差を求めた。

6.3 各種方法による結果の比較

6.3.1 ポイントカウント法と各種計算方法による結果の比較

本項では、計算による方法で得られたクリンカー鉱物量の合意値について、ポイントカウント法による合意値と比較した。図-6.1(a)~(h)に、ポイントカウント法による合意値をx軸にとり、Bogue式、Newkirk式、Lee式、Holderbank式、山口-高木式、Harrison式、Taylor式および藤井-高橋式による合意値をy軸にプロットした図を示す。それぞれの関係に対する所見は次の通りである。

(1) Bogue式(図-6.1(a))

Bogue式は、主要4成分(CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃)から、クリンカー鉱物の理想組成としてエーライトが3CaO·SiO₂、ビーライトが2CaO·SiO₂、アルミネートが3CaO·Al₂O₃およびフェライトが4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃と仮定して各鉱物の含有量を計算する。各鉱物への少量成分の固溶を一切考慮していない最も単純な計算方法である。それにもかかわらずBogue式は、より複雑な前提条件を導入している他の計算方法と同等またはそれよりも妥当と考えられる結果を与えた。

一方、試料LやMのようなビーライトを多く含む試料において、Bogue式による計算結果は、ポイントカウント法による合意値よりもエーライト量および間隙相量(アルミネートとフェライトの合量)がやや多く、ビーライト量が少なかった。この主な原因としては、少ながらぬ量のFe₂O₃およびAl₂O₃がビーライトに固溶していることが関係していると推察される。すなわち、Bogue式ではFe₂O₃は全てフェライトに、Al₂O₃は全てアルミネートおよびフェライトに存在すると仮定するのに対し、実際にはこれら的一部がビーライトに固溶するからであろう。

(2) Newkirk式(図-6.1(b))

Newkirk式ではアルミネート量が試料NおよびHにおいて極端に少なく計算された。アルカリの固溶したC₃Aの生成を考慮してBogue式を修正しているが、固溶アルカリ量を全てアルミネートとして計算しているため、アルミネートの計算値に差異が生じたと考えられる。

(3) Lea式(図-6. 1(c))

Lea式でも、アルミニネート量が試料NおよびHにおいて極端に少なく計算された。この計算方法は、冷却過程での $C_{12}A_7$ の生成を仮定し、鉄率(IM)に応じてBogue式を修正する。しかし、IMが高い領域で $C_{12}A_7$ の存在を仮定している。そのため、アルミニネート量の計算値が減少し、結果としてBogue式よりもポイントカウント法による合意値との対応が悪くなつたと考えられる。

(4) Holderbank式(図-6. 1(d))

Holderbank式は、Bogue式による計算値をMgO、Na₂O、K₂O等によって補正した経験的な計算方法である。この方法による計算値は、Bogue式に比べると間隙相量がポイントカウント法による合意値に近かつたが、エーライトおよびビーライトでは逆にポイントカウント法による合意値との差異が大きかつた。

Holderbank式は、少量成分の分配を経験的に考慮した計算方法である。そのため、実測値に対する計算結果を得るためにには、計算の対象となるクリンカー中の少量成分の含有量が、同式の補正項の係数を決定した際の範囲内にあることが必須となる。今回の実験でHolderbank式によるエーライト量およびビーライト量の計算値とポイントカウント法によるそれらの合意値が大きく乖離したのは、Holderbank式における少量成分に関する補正項の係数が今回用いた試料に適合していなかつたためと考えられる。Holderbank式のような手法でクリンカー鉱物量を計算するのであれば、補正項の係数を決定するためのデータを実状にあったクリンカーから正確に取得し、補正式を作成することが必要となろう。

(5) 山口-高木式(図-6. 1(e))

(6) Harrison式(図-6. 1(f))

(7) Taylor式(図-6. 1(g))

これら3つの計算方法は、アルミニネート量の少ない試料M、LおよびSRにおいてその計算値が負の値を与えた。このようになつてしまふ原因は、前提となつているクリンカー鉱物の実際の化学組成が試料毎に変化しているためと考えられる。クリンカー鉱物の化学組成として1つしか用意していない(できない)計算方法は、その前提条件を導き出した範囲での実測値との一致の度合いは良いが、その範囲を外れると物理的に意味のない数字を与えてしまうことに注意が必要である。

(8) 藤井-高橋式(図-6. 1(h))

藤井-高橋式は、各クリンカー鉱物への少量成分の固溶を考慮するために、CaO当量としてMgO、Na₂O、K₂O等を含めて計算を実施する。また、Al₂O₃およびFe₂O₃のエーライトおよびビーライトへの固溶、更にはフェライト中のAl/Fe比を経験則によって補正し各鉱物の化学組成を求め、次いでBogue式と同様に4元1次方程式を解いてクリンカー鉱物量を求める。すなわち、この方法の特徴は①CaO当量としてCaOに置換する成分を考慮する、②エーライトおよびビーライトへのAlおよびFeの固溶を考慮する、③フェライト中のAl/Fe比を補正する点にある。

結果として、本実験ではエーライトおよびビーライトについてはポイントカウント法に近い値が得られた。これは、藤井-高橋式がBogue式の欠点のひとつであるビーライトへのAl₂O₃およびFe₂O₃の固溶の影響をうまく補正できているためと考えられる。

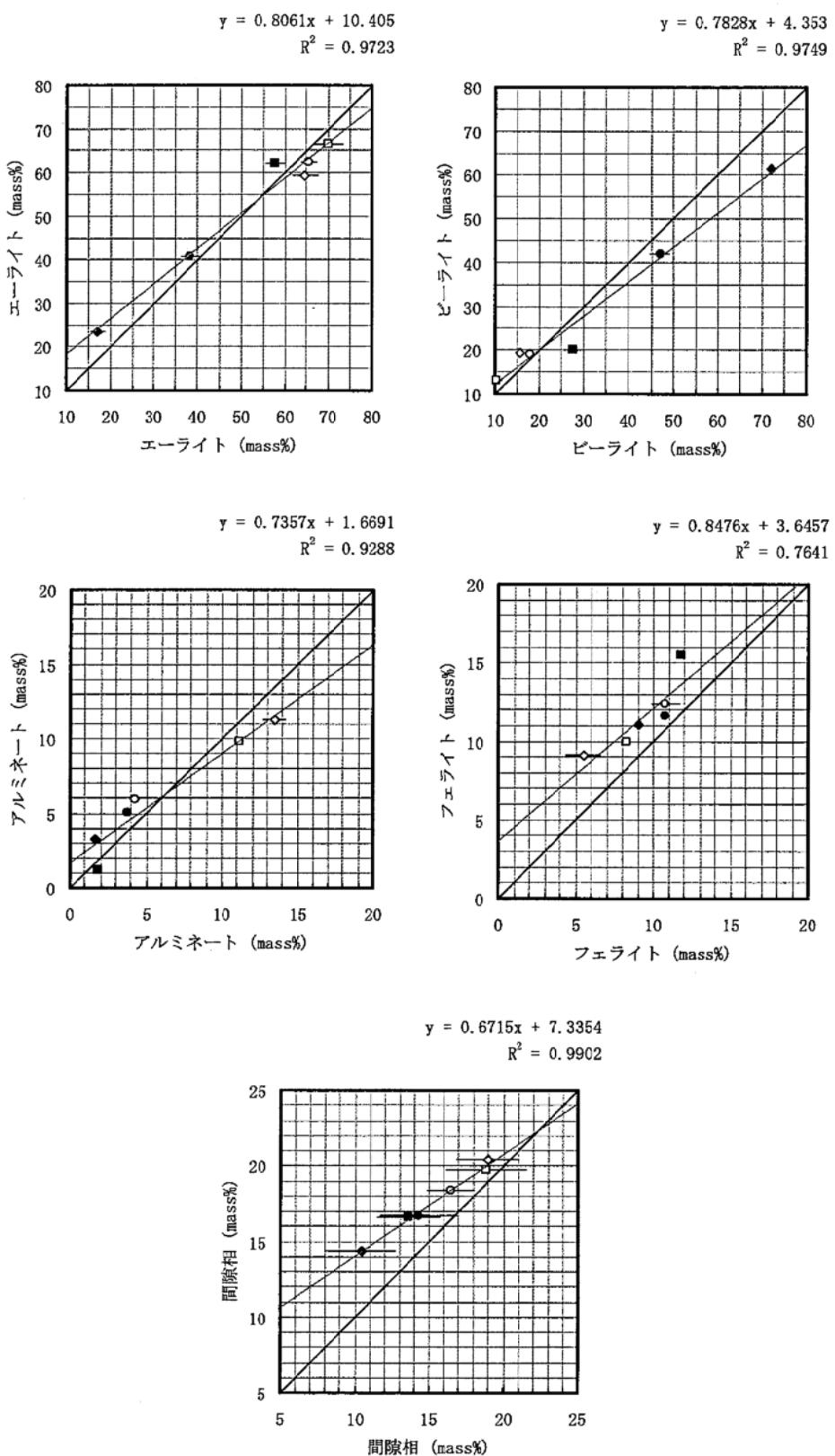


図-6.1(a) ポイントカウント法による合意値(x軸)とBogue式による合意値(y軸)との関係：
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

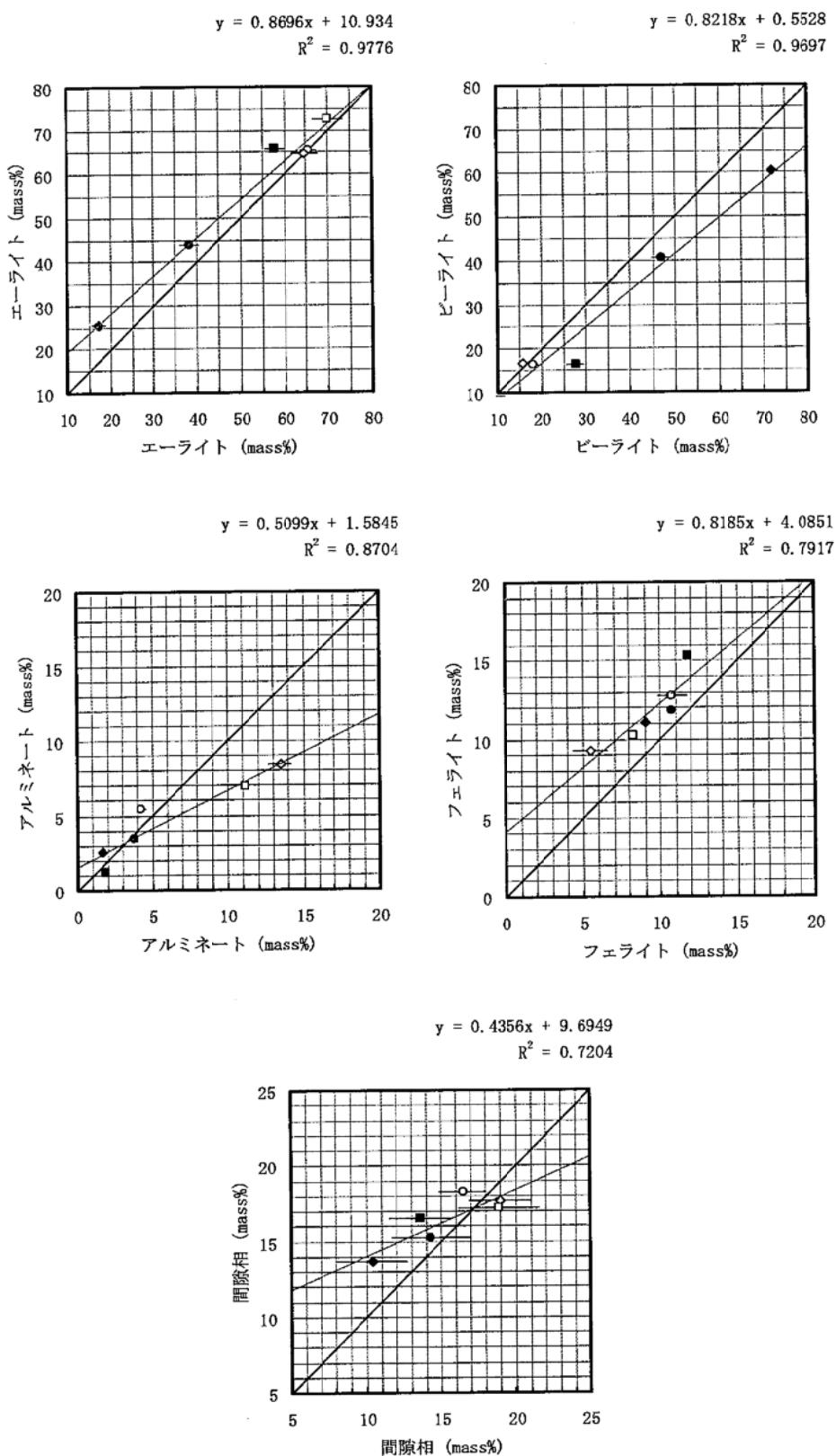


図-6.1(b) ポイントカウント法による合意値(x軸)とNewkirk式による合意値(y軸)との関係：
○ : RM、◇ : N、□ : H、● : M、◆ : L、■ : SR

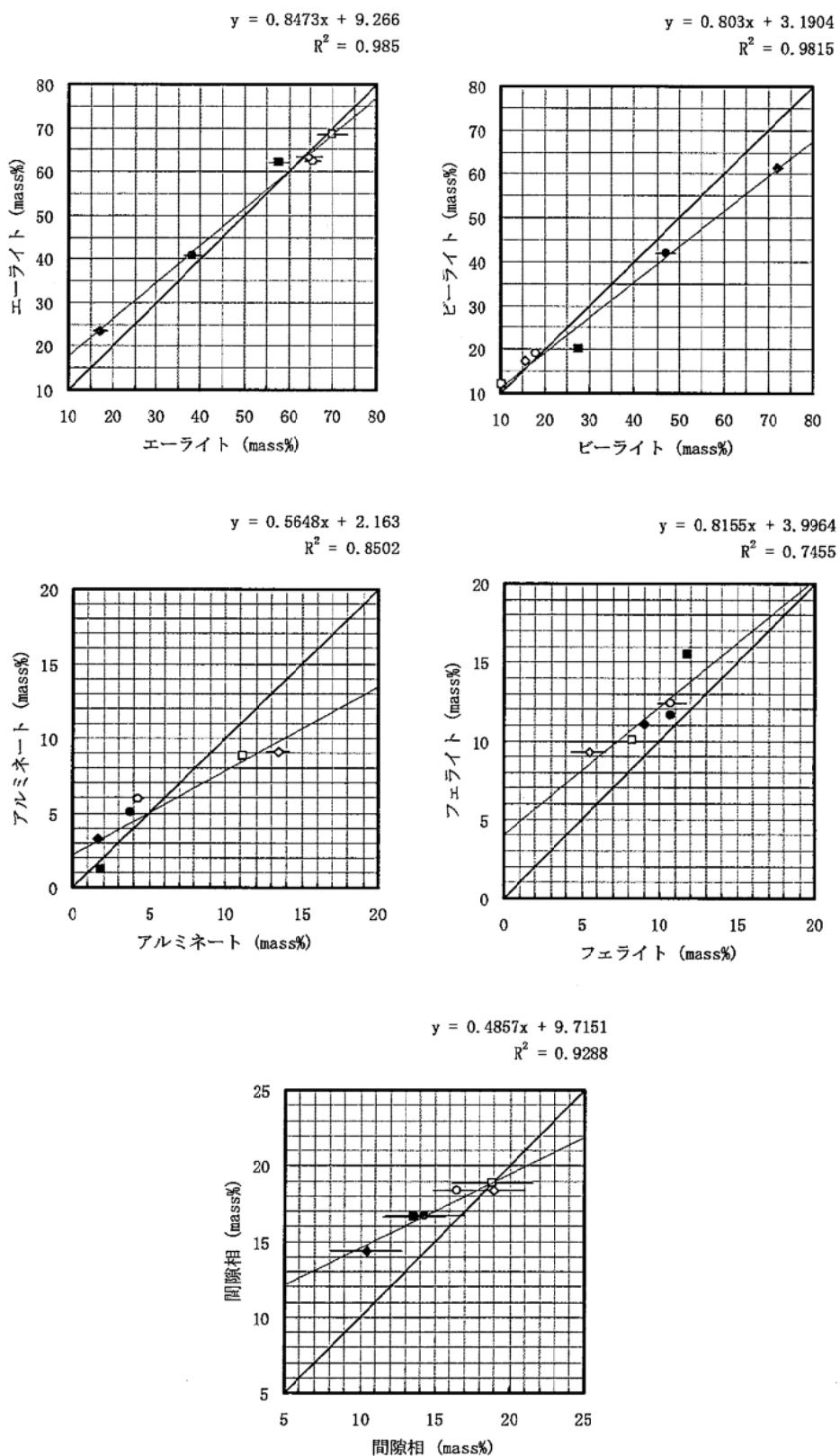


図-6.1(c) ポイントカウント法による合意値(x軸)とLea式による合意値(y軸)との関係;○:RM、
◇:N、□:H、●:M、◆:L、■:SR

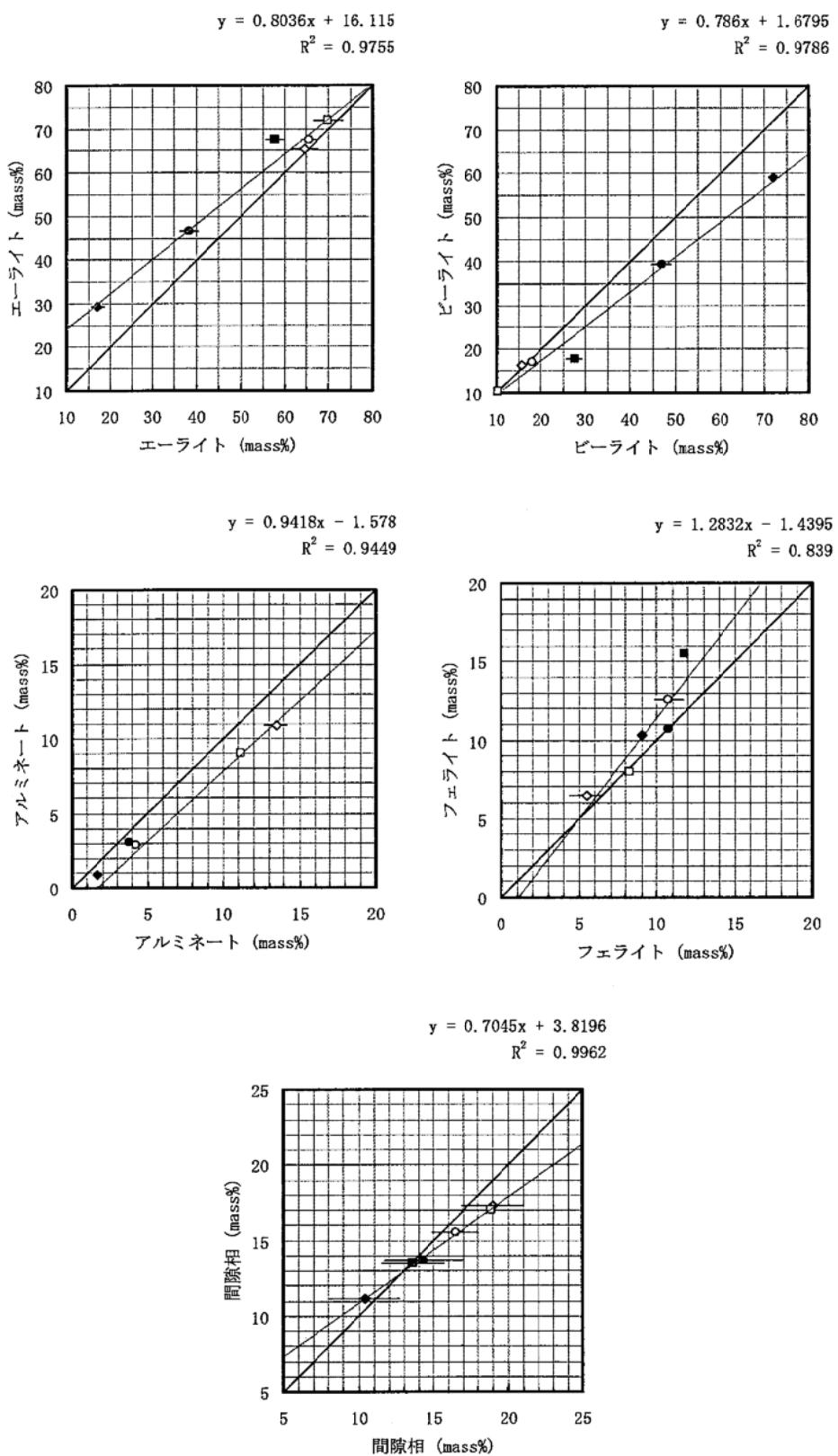


図-6.1(d) ポイントカウント法による合意値(x軸)とHolderbank式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

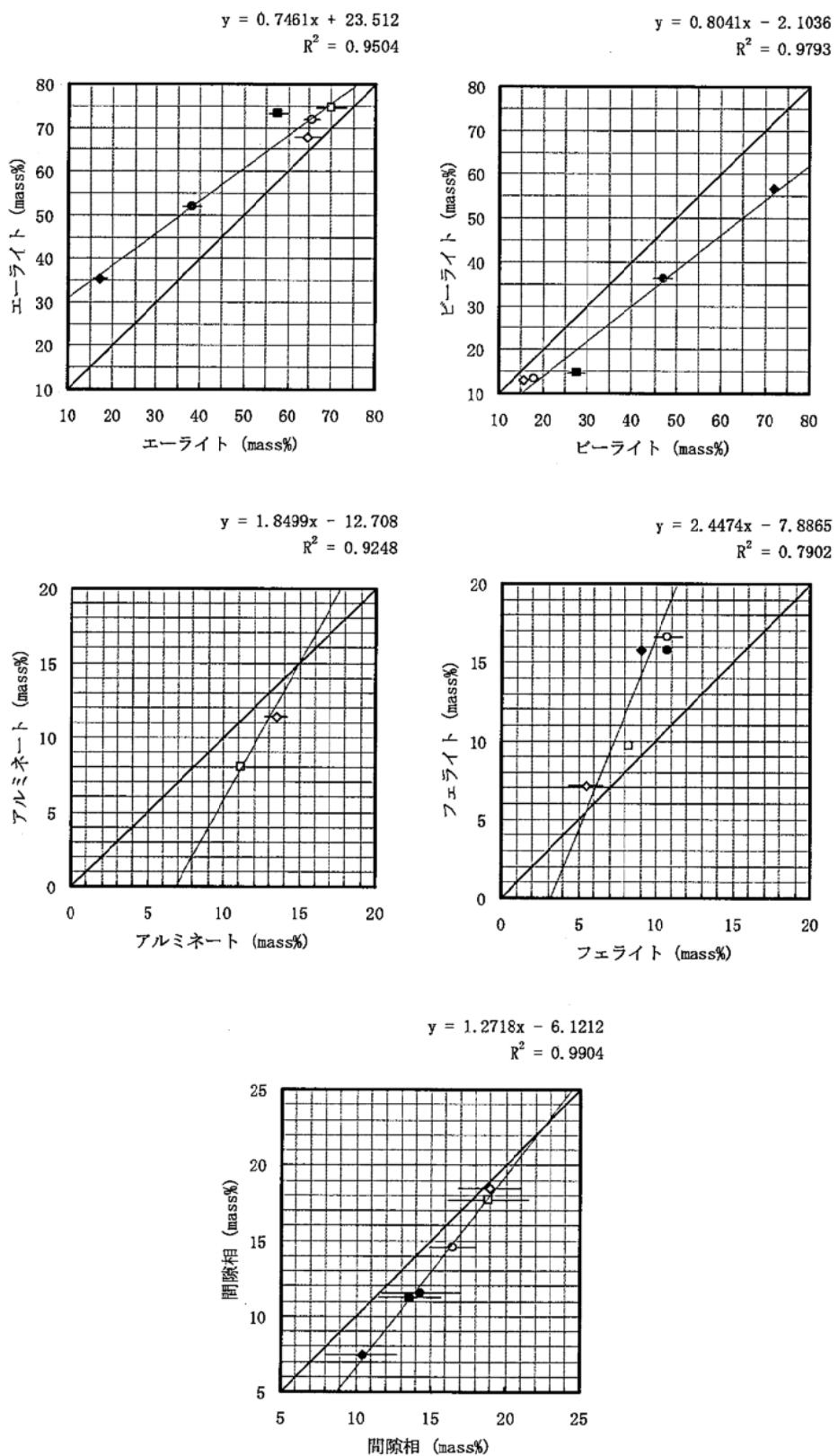


図-6.1(e) ポイントカウント法による合意値(x軸)と山口-高木式による合意値(y軸)との関係：
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

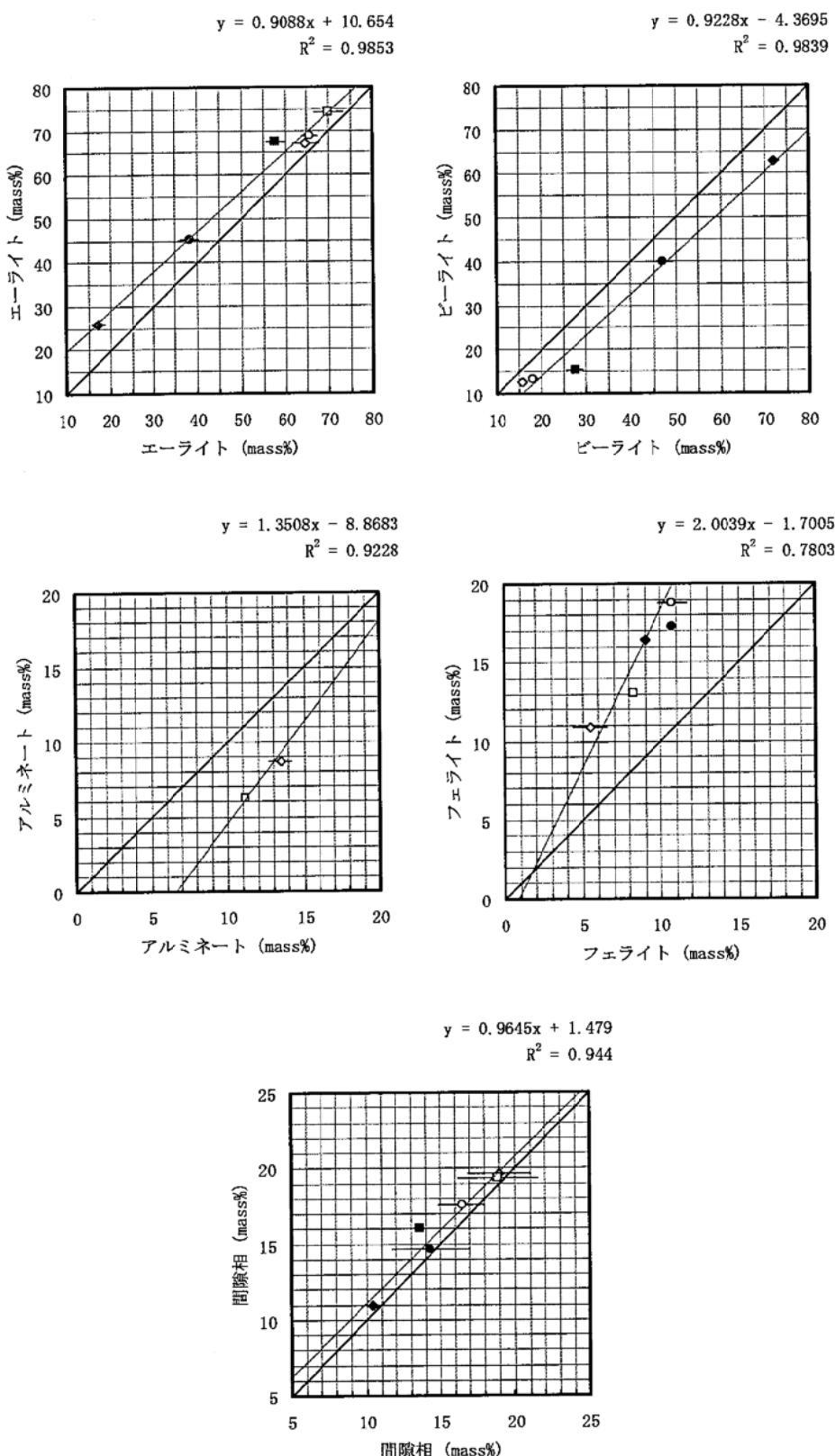


図-6.1(f) ポイントカウント法による合意値(x軸)とHarrison式による合意値(y軸)との関係：
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

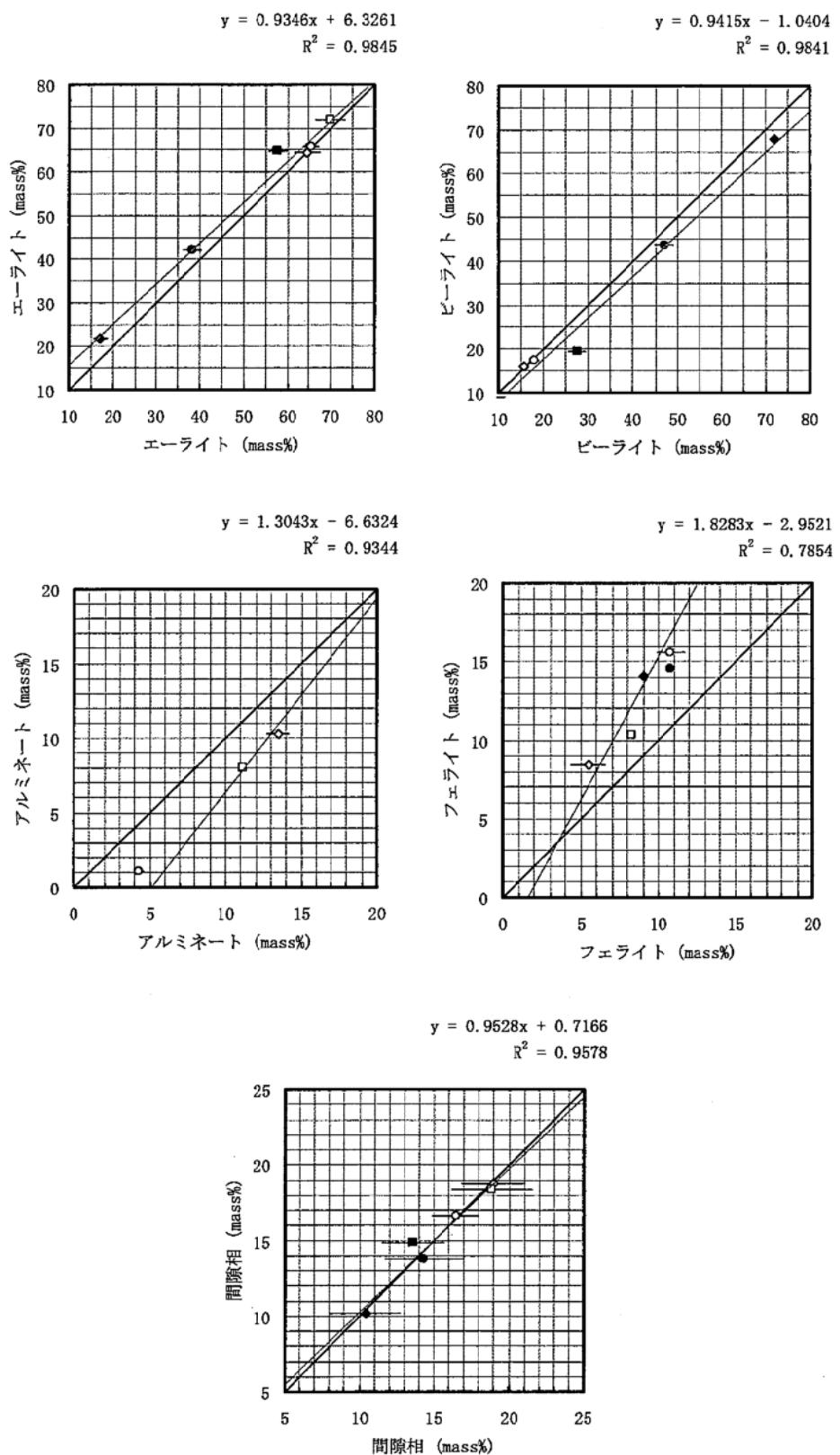


図-6.1(g) ポイントカウント法による合意値(x軸)とTaylor式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

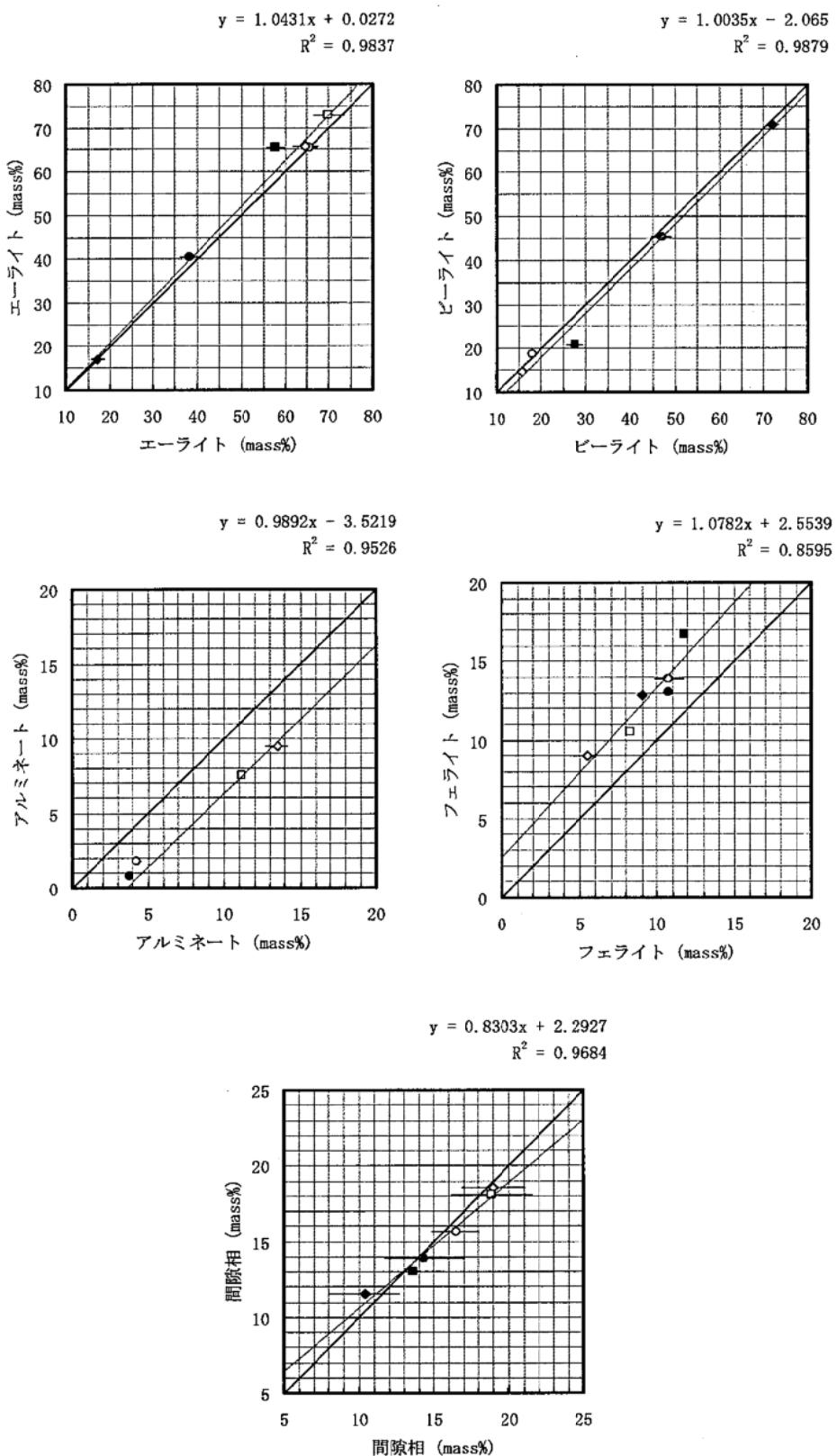


図-6.1(h) ポイントカウント法による合意値(x軸)と藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

一方、藤井-高橋式は、ポイントカウント法の定量値よりもアルミニート量を多く、フェライト量を少なく与えた。また、LおよびSRではアルミニート量が負の値になった。これは、フェライト中のAl/Fe比の見積りが、今回使用したクリンカーでの実態よりも大きかったためと推察される。例えば、藤井-高橋式が採用しているAl/Fe比の補正式(○、△および□から求まる実線； $0.153X + 0.782$)を、これよりも小さな値を与える別な補正式(○のみから求まる破線； $0.258X + 0.497$)に修正すると(図-6.2)、アルミニート量の計算値がポイントカウント法の定量値と概ね一致した(図-6.3)。そこで、今後、フェライト中のAl/Fe比をより正確に再現できるよう藤井-高橋式を修正できれば、現在までに提案されているどの計算方法よりも良い(実測値と一致する)クリンカーミ物組成の計算方法が開発できると期待される。

以上のように、計算によるクリンカーミ物組成の推定方法は、各クリンカーミ物の化学組成をどのように仮定するかによって結果が大きく変化し、実測値(ここではポイントカウント法による合意値)との対応関係も変化する。

従来から広く使用されているBogue式は、絶対量は実測値と一致しないものの、実際のクリンカーミ物量の増減は的確に捉えていた。Bogue式はクリンカーミ物への少量成分の固溶分配が正確に判っていない現状ではクリンカーミ物量のポテンシャルとして使用するのに最も簡明かつ有効な手法であると判断される。

化学組成から計算によってミ物組成を求める手法の妥当性は、各ミ物の化学組成の前提条件(モデル)がどれだけ実態に近づけるかにかかっている。この点で現時点において最も実測値に近い計算ができる可能性があるのは、藤井-高橋式であると判断される。この計算方法は、各ミ物における少量成分の分配に関する前提条件を容易に修正できる柔軟性を備えており、今後の発展が期待される。残るいくつかの計算方法は、Bogue式よりも複雑な前提条件を設けているにもかかわらず実測値を再現せず、また、藤井-高橋式のような改善の余地もないため、今後の発展性はあまり大きくないと考えられる。

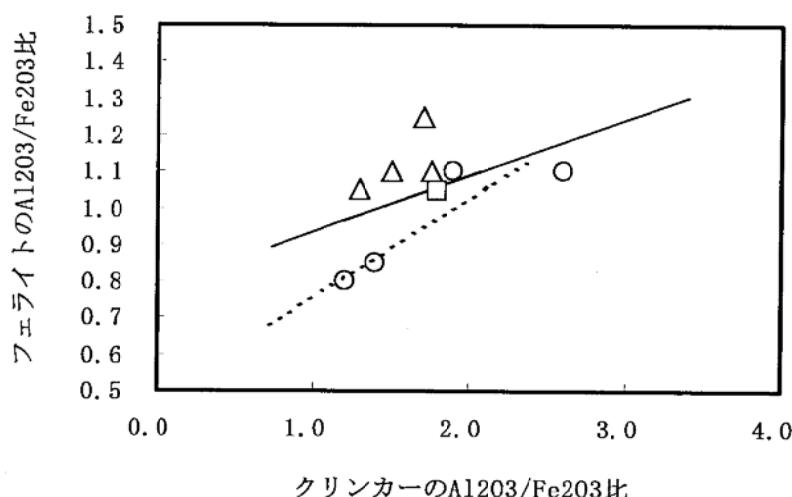


図-6.2 クリンカのAl₂O₃/Fe₂O₃比とフェライトのAl₂O₃/Fe₂O₃比の関係(実線:藤井-高橋式で採用した○、△および□から求まる関係；破線：○のみから求まる関係)

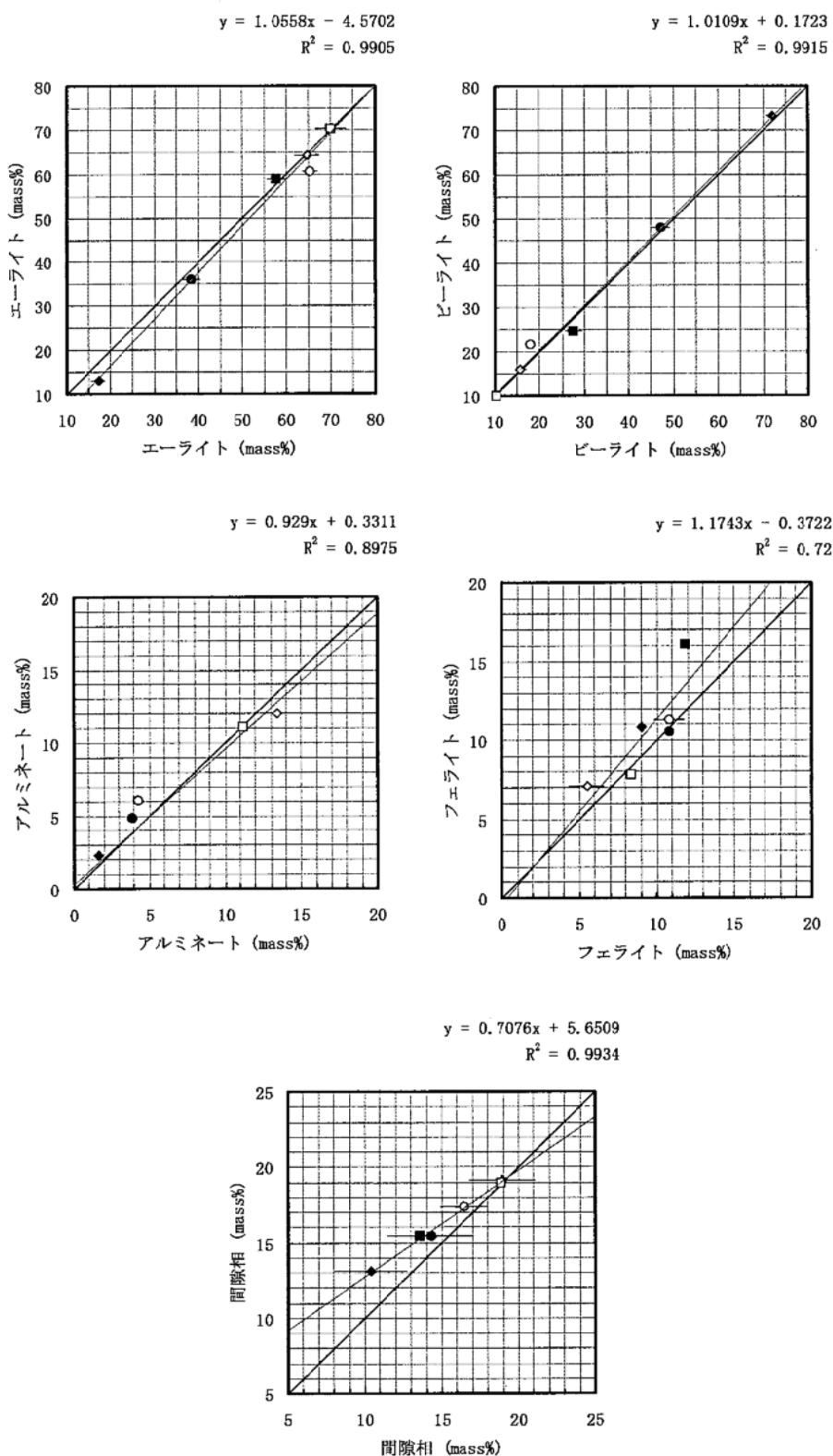


図-6.3 ポイントカウント法による合意値(x軸)と修正藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

6.3.2 ポイントカウント法とXRD/Rietveld解析による結果の比較

図-6.4(a)～(c)に、ポイントカウント法の定量結果とXRD/Rietveld解析の手順①(各試験所において結晶構造データを統一して解析した結果のうちビーライト多形を β 相のみとした場合)、手順②(各試験所において結晶構造データを統一して解析した結果のうちビーライト多形を β 相および α' 相とした場合)および手順④(各試験所独自の手法)による定量結果の関係を示す。それぞれの関係に対する所見は以下の通りである。

(1) 手順①(結晶構造データを統一：ビーライトは β 相のみ) (図-6.4(a))

試料RM、N、HおよびSRでは、再現標準偏差を考慮すると、いずれのクリンカー鉱物量もXRD/Rietveld解析とポイントカウント法とで大差ない結果であった。一方、試料MおよびLでは、XRD/Rietveld解析による合意値はポイントカウント法による合意値に比べ、ビーライト量で6～9%程度少なく、アルミネート量が4～5%程度多くなった。両者の結果の間には、ポイントカウント法の再現標準偏差(2%程度)を考慮したとしてもなお差があると判断される。

この差異は、XRD/Rietveld解析とポイントカウント法のいずれかまたは両方に起因すると考えられる。

第一に、XRD/Rietveld解析で誤差が生じた可能性である。この場合には次の二つの原因が考えられる。

ひとつは、この手順ではビーライトの多形として β 相のみを考慮していることである。 α' 相や α 相として存在するビーライトは本手順によるXRD/Rietveld解析では定量されず、実際のビーライト量よりも少なめに定量される可能性がある(ただし、第2.6節に記述した通り、試料中に β 相以外の多形が存在することを光学的に判定することは困難であった)。

もうひとつの考えられる原因是、アルミネート量の少ない試料ではアルミネートのX線回折ピークがビーライトあるいはフェライトの回折ピークに完全に隠れることである。理論プロファイルと実測プロファイルとをフィッティングする際に、ビーライトあるいはフェライトの回折ピークの一部をアルミネートの回折ピークとしてカウントしてしまう可能性がある。なお、経験的には、微少なアルミネートの単独ピーク(例えば、 $2\theta = 12.9^\circ$)は存在するものの、大部分のアルミネートの回折ピークがビーライトあるいはフェライトの回折ピークに完全に隠れてしまう含有量はおおむね5%以下の範囲である。したがって、選択溶解によるアルミネートの濃縮を行わずにクリンカーあるいはセメントのX線回折プロファイルから直接アルミネートを定量する場合には、その定量限界は5%程度であることが推測される。

以上により、本手順によるXRD/Rietveld解析ではアルミネート量に正誤差を、ビーライト量に負誤差を生じる可能性がある。

第二に、ポイントカウント法で誤差が生じた可能性である。

顕微鏡で観察されるビーライトは、ラメラの部分に溶離した間隙相を含んでいると指摘されている¹⁾。ポイントカウント法では、顕微鏡下で球状を呈しラメラを有する結晶は全てビーライトと識別される。もし、光学顕微鏡で識別できない微細な間隙相をビーライトに含んでいるとしたら、ポイントカウント法ではビーライト量に正誤差を、間隙相量に負誤差を生じることになる。

以上の可能性はビーライトを多く含む試料でXRD/Rietveld解析とポイントカウント法の定量値の差を増幅すると考えられるので、実際の結果を一応は説明できる。

(2) 手順②(結晶構造データを統一：ビーライトは β 相および α' 相) (図-6.4(b))

再現標準偏差を考慮すれば、試料RM、N、HおよびSRではいずれのクリンカー鉱物の合意値もXRD/Rietveld解析とポイントカウント法とで大差ないと判断される。一方、試料MおよびLでは、XRD/Rietveld解析による合意値は、ポイントカウント法による合意値に比べ、ビーライト量で4~6%程度少なく、アルミネート量が3~4%程度多かった。すなわち、XRD/Rietveld解析とポイントカウント法による合意値の関係は、ビーライトの多形を考慮したとしても手順①と同様の関係となった。

この差異の要因は手順①の場合とほぼ同様と考えられる。ただし、手順②ではビーライトの多形を2種類入力している分、ビーライト量のポイントカウント法との差異が手順①よりも小さくなり、これに併せてアルミネートの定量値もポイントカウント法に近づく傾向を呈したと考えられる。これは、ビーライト多形を適切なものを入力することでビーライトの回折ピークをより精度良くフィッティングでき、アルミネートとして誤ってフィッティングすることが避けられたものと思われる。しかしながら、依然としてビーライトが少なく、アルミネートが多く定量されており、ビーライト多形の選択の相違だけでは両者の差異は十分には説明できない。

(1)で示した、両者の差異の要因の妥当性を明確にするためには、今後XRD/Rietveld解析におけるアルミネートの精度良いフィッティング方法、およびビーライトにおける間隙相の存在の有無を調査していくことが必要である。

(3) 手順④(各試験所独自の手法) (図-6.4(c))

手順④によった場合、エーライトおよびアルミネートの合意値はXRD/Rietveld解析とポイントカウント法とで大差ない結果となった。ただし、ビーライト量に関しては、手順①または手順②の場合よりは良好な関係であったものの、なおも3~7%少ない傾向であった(試料MおよびLの場合)。以上より、解析手順に一定の制限を設け統一した場合(手順①および手順②)よりも、制限を一切設げずに試験所毎の独自の方法で定量を行った場合(手順④)の方がポイントカウント法の合意値に近くなる結果となった。

本共同実験では、各試験所独自の方法(手順④)に関しては、異なる測定装置・解析ソフトに対する統一的な書式による聞き取り調査は不可能と判断し、手順の聞き取りを実施しなかった。しかし、各試験所の手順では、考慮するクリンカー鉱物の多形(例えば、ビーライトの β 相および α' 相、アルミネートの立方晶および斜方晶)、初期値として使用する基本結晶構造データ、精密化するパラメータ(格子定数、プロファイル関数、選択配向補正、粗さ補正等)の設定が試験所毎に異なると想像できる。これらの手順には、ポイントカウント法に近い値を得るために、あるいは解析結果が異常な値に収束することを防ぐために各試験所が経験的に導き出した、測定装置・解析ソフト毎に異なるノウハウが少なからず含まれていると考えられる。

なお、後述する選択溶解法においても、選択溶解されたシリケート相量はポイントカウント法に比べて少なく、間隙相が多い傾向が得られており、ポイントカウント法のビーライト量が多い可能性も残されている。

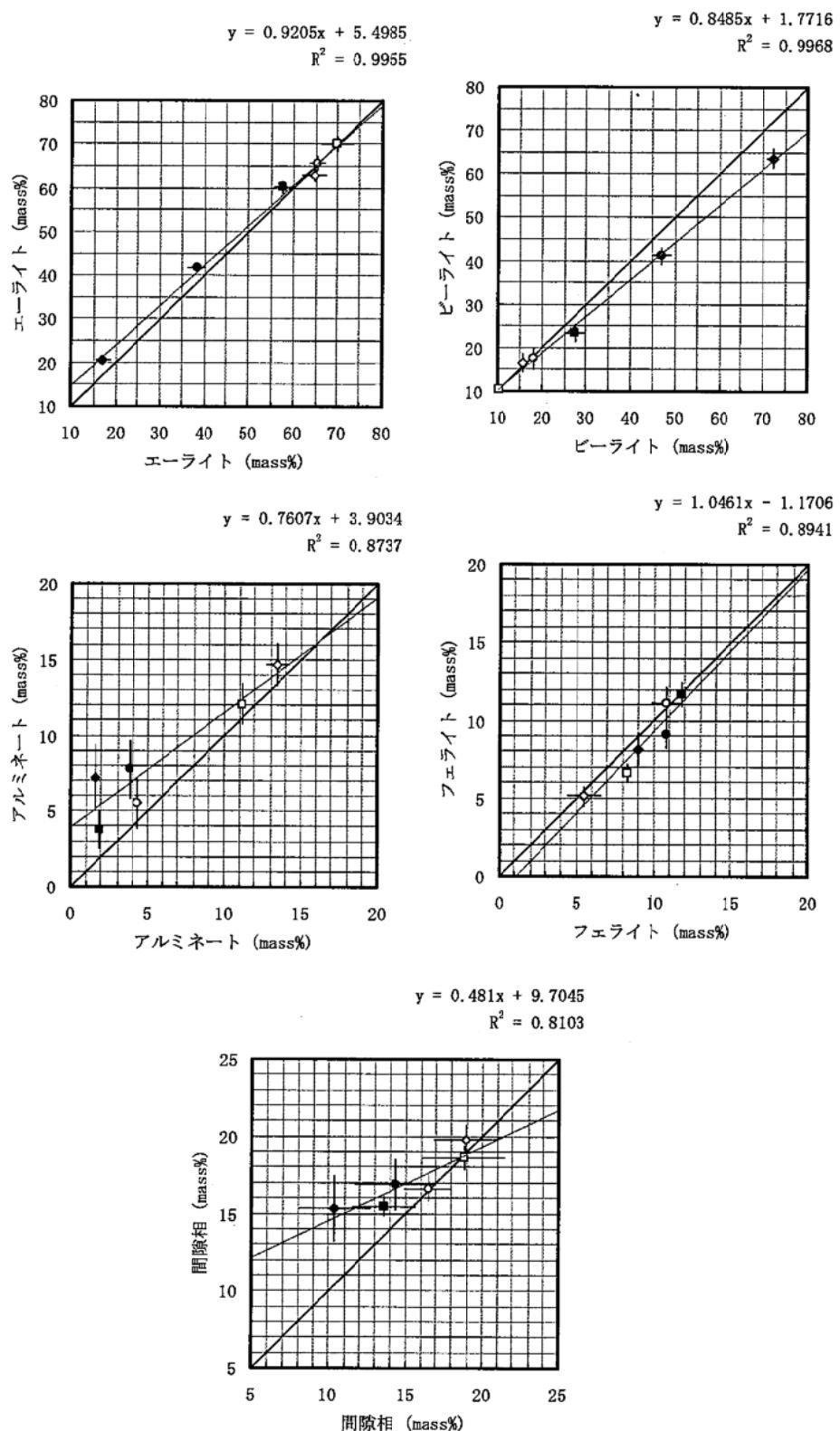


図-6.4(a) ポイントカウント法による合意値(x軸)とXRD/Rietveld解析(手順①:結晶構造データを統一(ピーライトはβ相のみ))による合意値(y軸)との関係;○:RM、◇:N、□:H、●:M、◆:L、■:SR

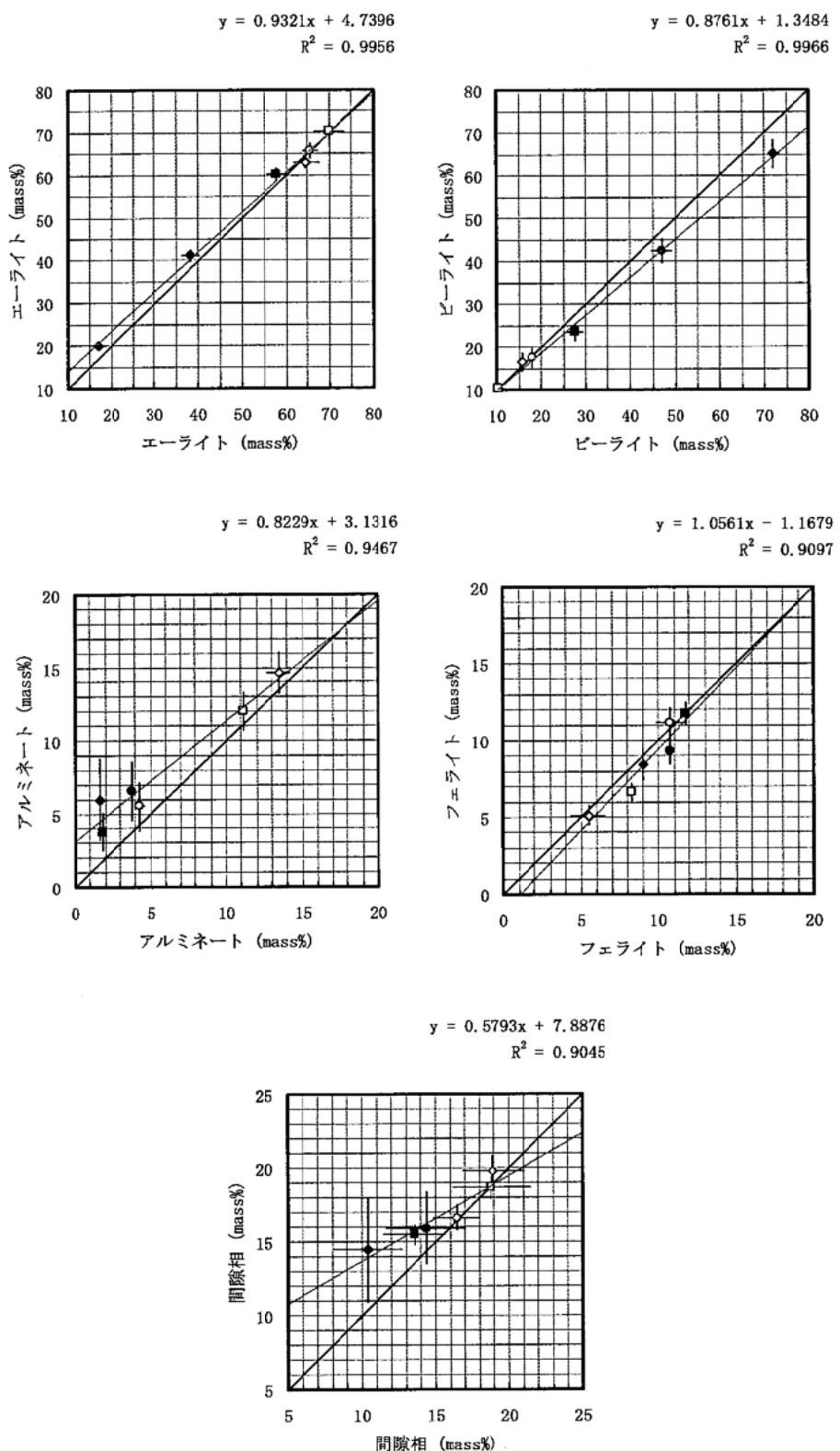


図-6.4(b) ポイントカウント法による合意値(x軸)とXRD/Rietveld解析(手順②:結晶構造データを統一(ピーライトは β 相および α' 相))による合意値(y軸)との関係; ○: RM、◇: N、□: H、●: M、◆: L、■: SR

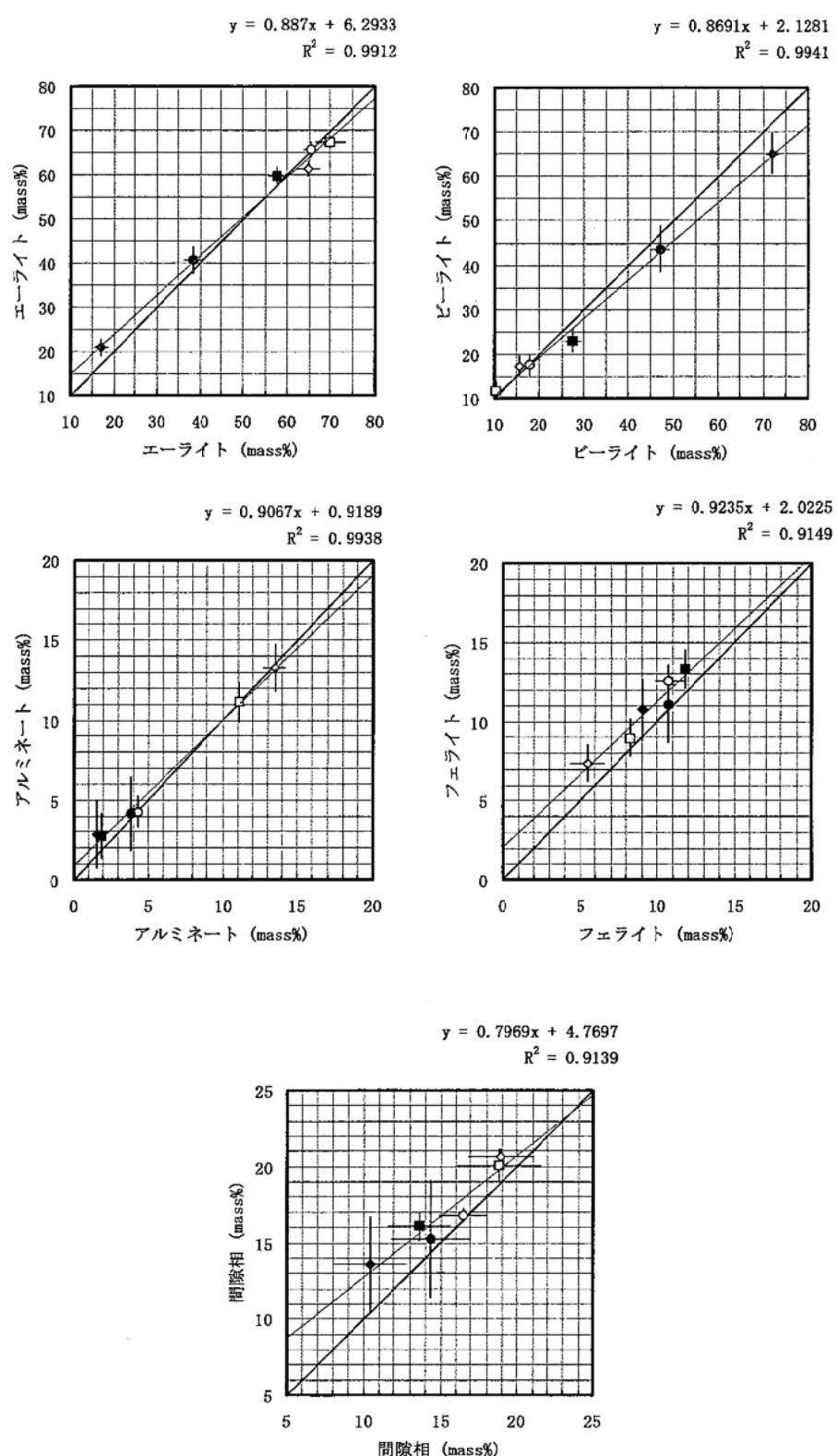


図-6.4(c) ポイントカウント法による合意値(x軸)とXRD/Rietveld解析(手順④:各試験所独自の方法)による合意値(y軸)との関係; ○: RM、◇: N、□: H、●: M、◆: L、■: SR

6.3.3 ポイントカウント法とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による結果の比較

本項では、ポイントカウント法とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による間隙相に関する合意値を比較する。図-6.5に結果を示す。図-6.5によれば、ポイントカウント法の合意値に比べ、サリチル酸-アセトン-メタノール処理の合意値の方が1~4%が多かった。また、クリンカー中のシリケート相量、あるいは、ビーライト量が多いものほど合意値間の差が大きかった。

この原因としては次のことが考えられる。

第一に、サリチル酸-アセトン-メタノール処理における誤差の可能性である。サリチル酸-アセトン-メタノール処理では第一部第5章の表-5.10で紹介した通り、ビーライトはカルシウム分、シリカ分の順番で溶けると言われている。そのため、マイルドな処理条件では、ビーライトに由来して生成する非晶質のシリカ分が残分中に残ってしまう可能性がある。このようなシリカ分は粉末X線回折で同定できないので確認できていないが、このようなことが生じていれば、本研究でのサリチル酸-アセトン-メタノール処理残分は正誤差を生じることになる。

第二に、ポイントカウント法における誤差の可能性である。この可能性については既に第6.3.1項(1)で指摘した。

一方で、第5章で見たようにサリチル酸-アセトン-メタノール処理の定量精度は優れていた。このため、同一の実験条件で各クリンカー鉱物の残分率を決定し、他の方法と組み合わせて補正計算が可能な場合にはクリンカー鉱物を定量する有用な手段となり得ることが予想される。

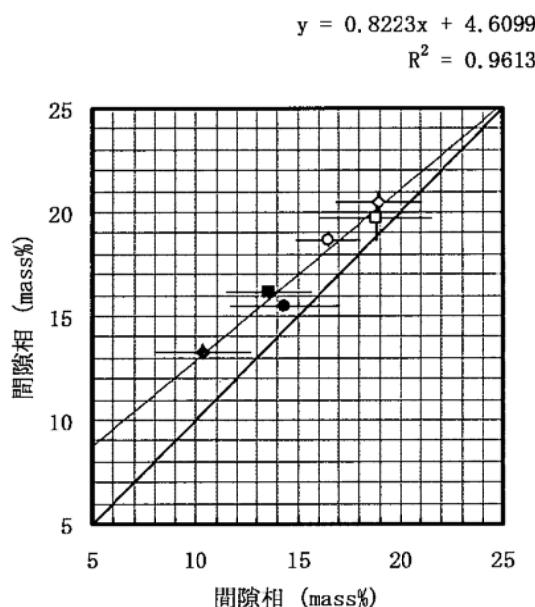


図-6.5 ポイントカウント法による合意値(x軸)とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(y軸)との関係；○：RM, ◇：N, □：H, ●：M, ◆：L, ■：SR

6.3.4 ポイントカウント法とJCAS I-01(A法)による結果の比較

本項では、ポイントカウント法とJCAS I-01(A法)によるフリーライムの定量結果を比較する。

図-6.6に結果を示す。ポイントカウント法とJCAS I-01(A法)の結果を比較する場合には、後者

の方がより真値に近い結果を与えると考えるべきである。ポイントカウント法によるフリーライムの定量値は、実用的な定量範囲(1%以下)でJCAS I-01(A法)による定量値とおおむね一致しており、系統的な差もないと判断される。

なお、JCAS I-01(A法)の合意値は1試験所によるものである。そのため、その定量結果に再現精度を表すエラーバーは付されていない。ただし、その範囲はポイントカウント法による合意値の再現精度に比して十分に小さいと考えられる。また、第3.3節の図-3.1および図-3.2に示した通り、ポイントカウント法により定量されるフリーライム量に関しては、併行標準偏差よりも室間標準偏差の方が小さかった。そのため、図-6.6に示してある再現標準偏差はもっぱら併行標準偏差に起因している。したがって、この精度はカウント数を十分に大きくすればさらに小さくすることが可能と考えられる。

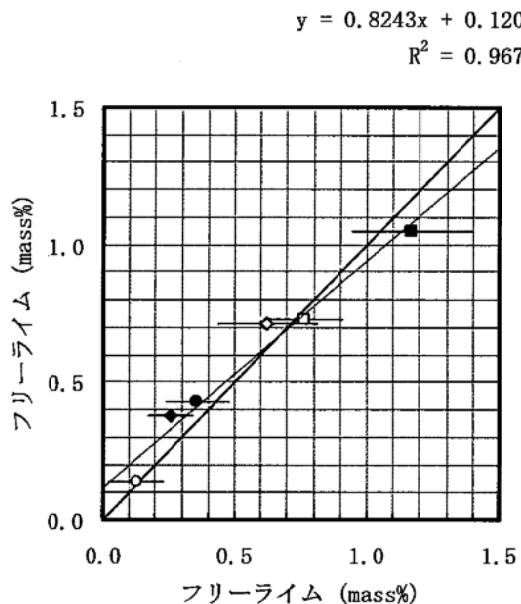


図-6.6 ポイントカウント法による合意値(x軸)とJCAS I-01による合意値(y軸)との関係;○:RM,
◇:N, □:H, ●:M, ◆:L, ■:SR

6.4 まとめ

本章では、第5章までで見てきた各種方法による計算・定量結果を相互に比較可能とする合意値を計算・定量方法毎に作成し、ポイントカウント法の合意値を基準として各種合意値の比較およびそれらの差異の原因について考察した。主要な結果は次の通りである。

- (1) 各種計算方法による鉱物組成の計算値とポイントカウント法による合意値は、相対的な大小関係は一致するものの絶対値は対応しなかった。一方、藤井-高橋式に軽微な修正を加えた新しい計算方法は、フェライト量を除きポイントカウント法の合意値と良く一致した。
- (2) ポイントカウント法とXRD/Rietveld解析による合意値は、普通ポルトランドセメントクリンカーの領域以外ではあまり一致しなかった。この差異は、XRD/Rietveld解析とポイント

カウント法のいずれかまたは両方に起因すると考えられたが、特定するには至らなかった。また、XRD/Rietveld解析の手順に一定の制限を設け統一した場合よりも、制限を一切設けずに試験所毎の独自の解析手順で定量を行った場合の方がポイントカウント法の定量値に近くなる結果が得られた。この結果から、XRD/Rietveld解析を実施している試験所では、ポイントカウント法に近い値を得るため、あるいは解析結果が異常な値に収束することを防ぐために各試験所で経験的に導き出した測定装置・解析ソフト毎に異なるノウハウを保有していることが示唆された。

- (3) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による間隙相量の合意値は、ポイントカウント法による間隙相量の合意値と比べ1~4%多く、クリンカー中のシリケート相量、あるいは、ビーライト量が多いものほど差が大きかった。この差異についても、両方法のいずれかまたは両方に起因すると考えられたが、特定するには至らなかった。
- (4) JCAS I-01:1997 「遊離酸化カルシウムの定量方法」(A法)の結果はポイントカウント法の結果とおおむね一致した。

文献

- 1) K. Fukuda, I. Maki and S. Ito: Remelting Reaction within Belite Crystals during Cooling, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75, No. 10, pp. 2896 – 2898 (1992)

付録

本付録には、本文で取り扱わなかった主な合意値どうしを比較する図を付録する。

図-6.A1にXRD/Rietveld解析(手順④:試験所独自の方法)による定量値と各種計算方法による計算値との関係を、図-6.A2にXRD/Rietveld解析(手順④:試験所独自の方法)による定量値とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量値との関係を、図-6.A3にはサリチル酸-アセトン-メタノール処理による定量値と各種計算方法による計算値との関係を示す。

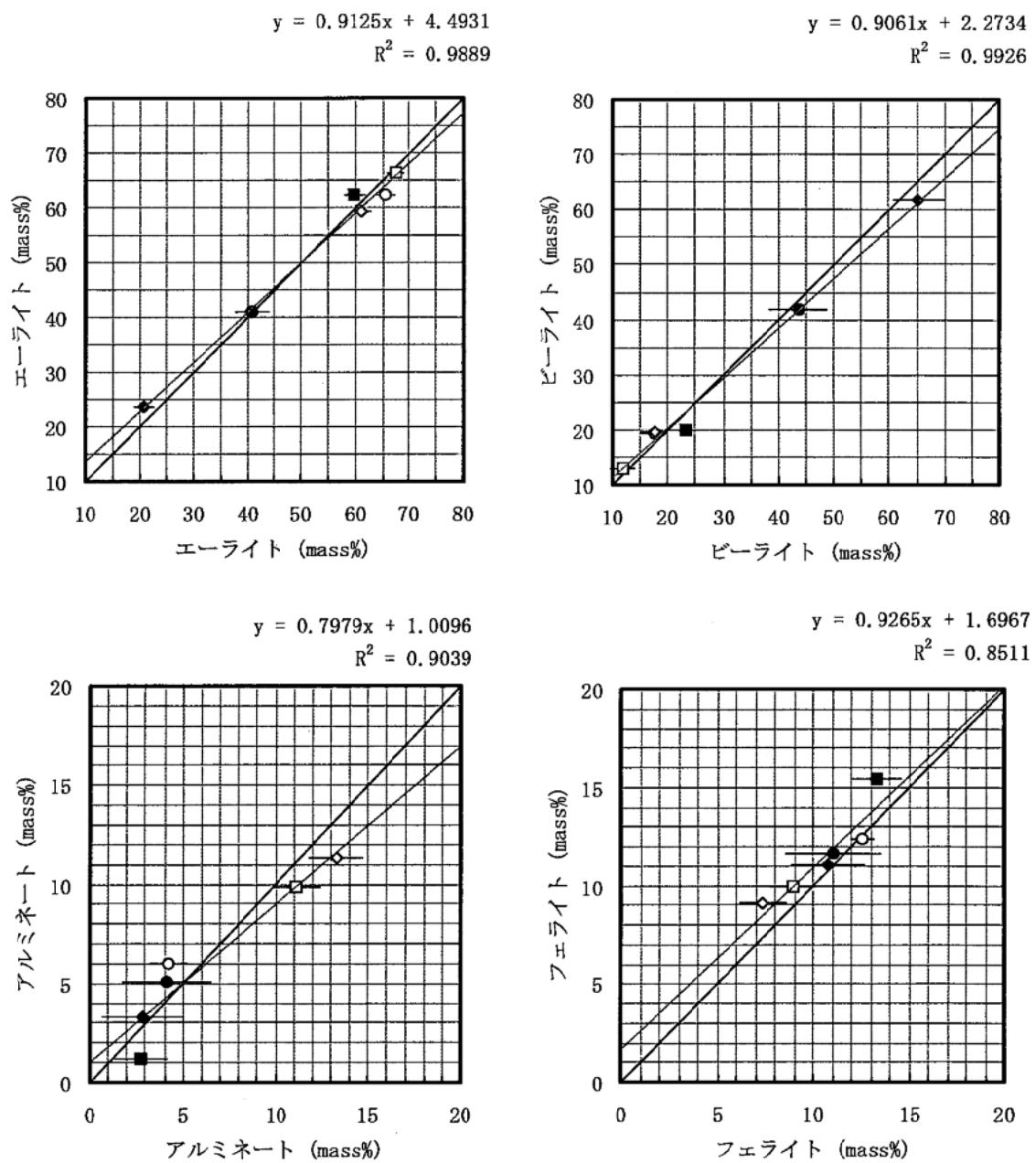


図-6.A1(a) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とBogue式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

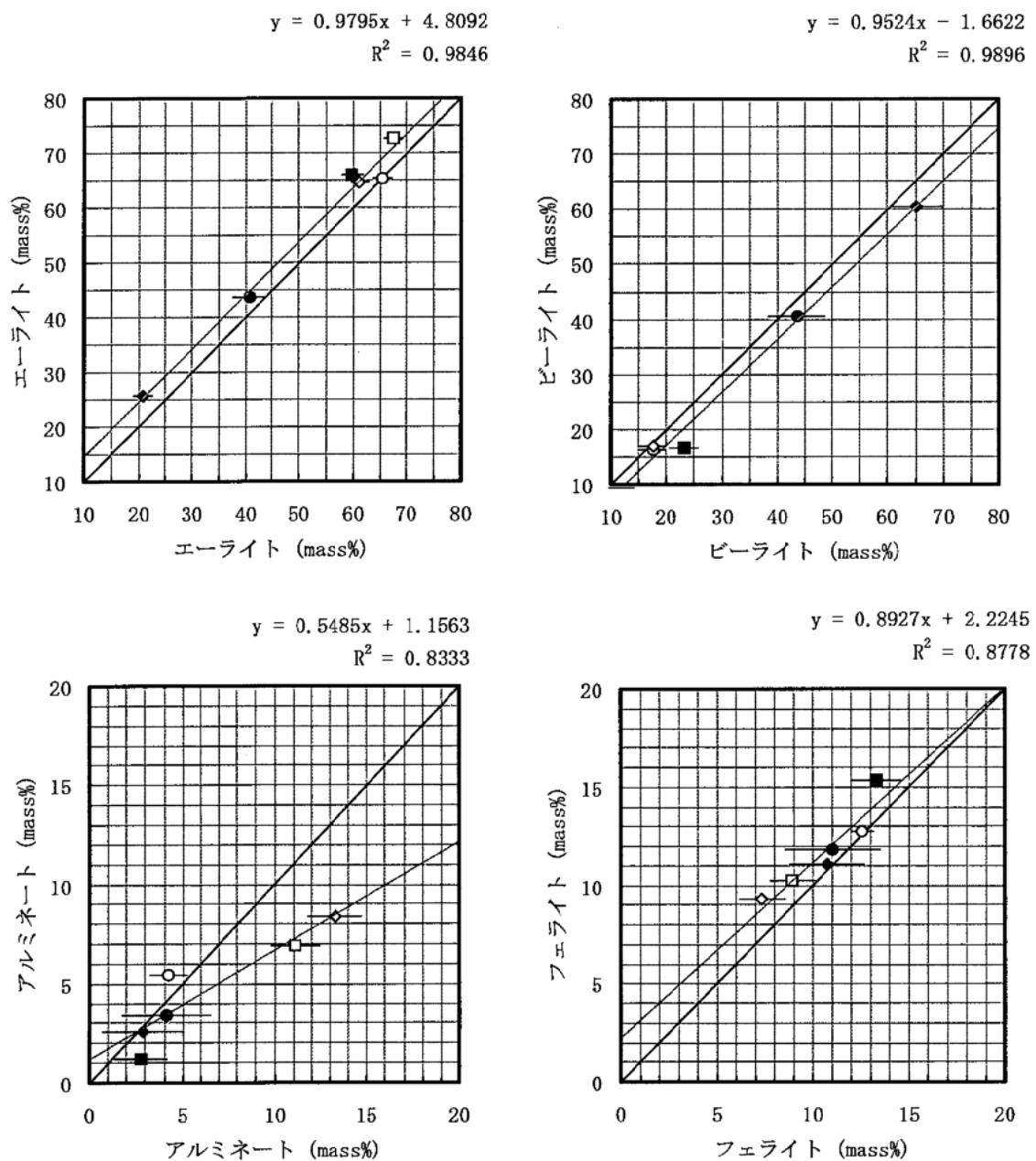


図-6. A1(b) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とNewkirk式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

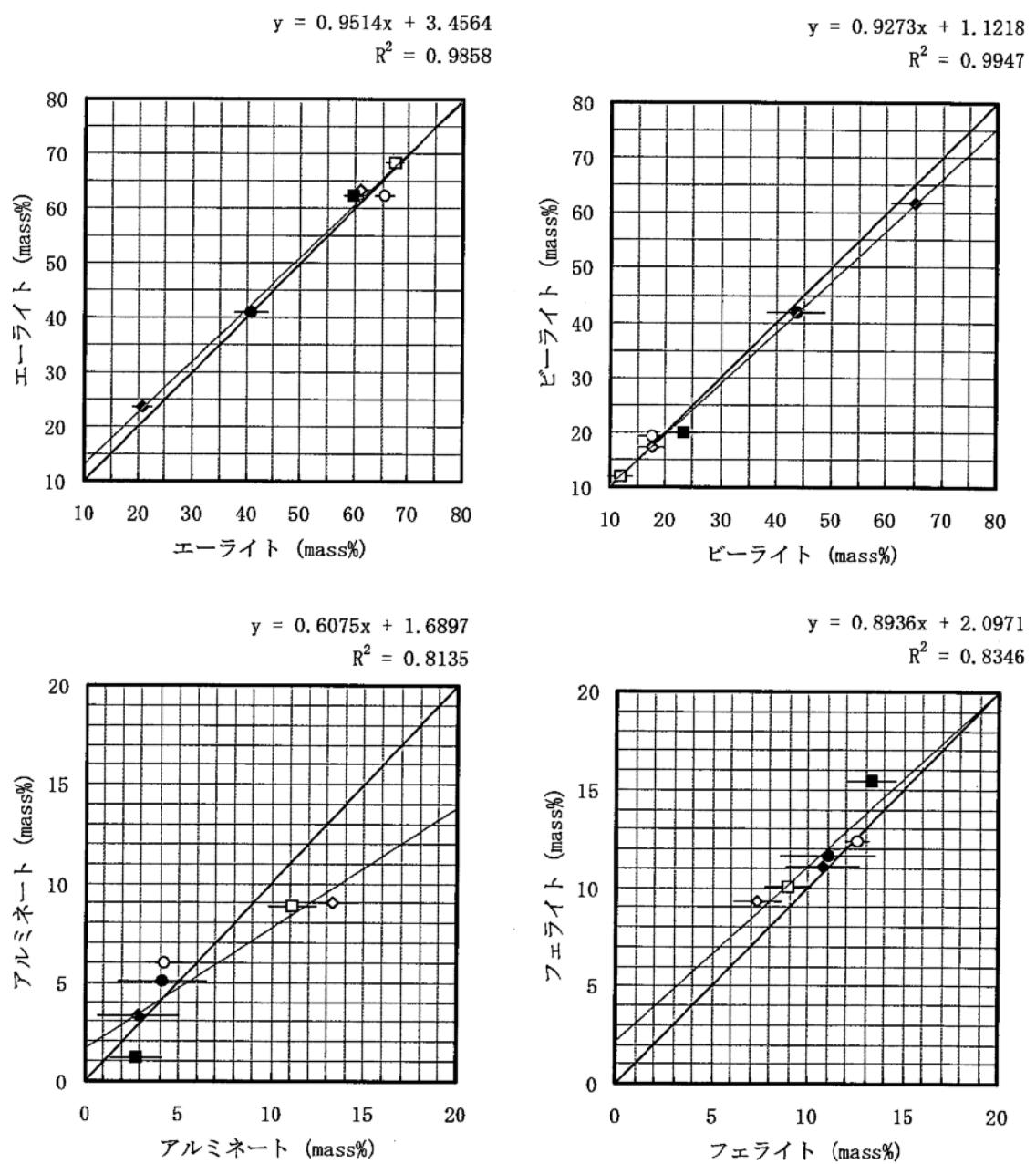


図-6.A1(c) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とLea式による合意値(y軸)との関係：
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

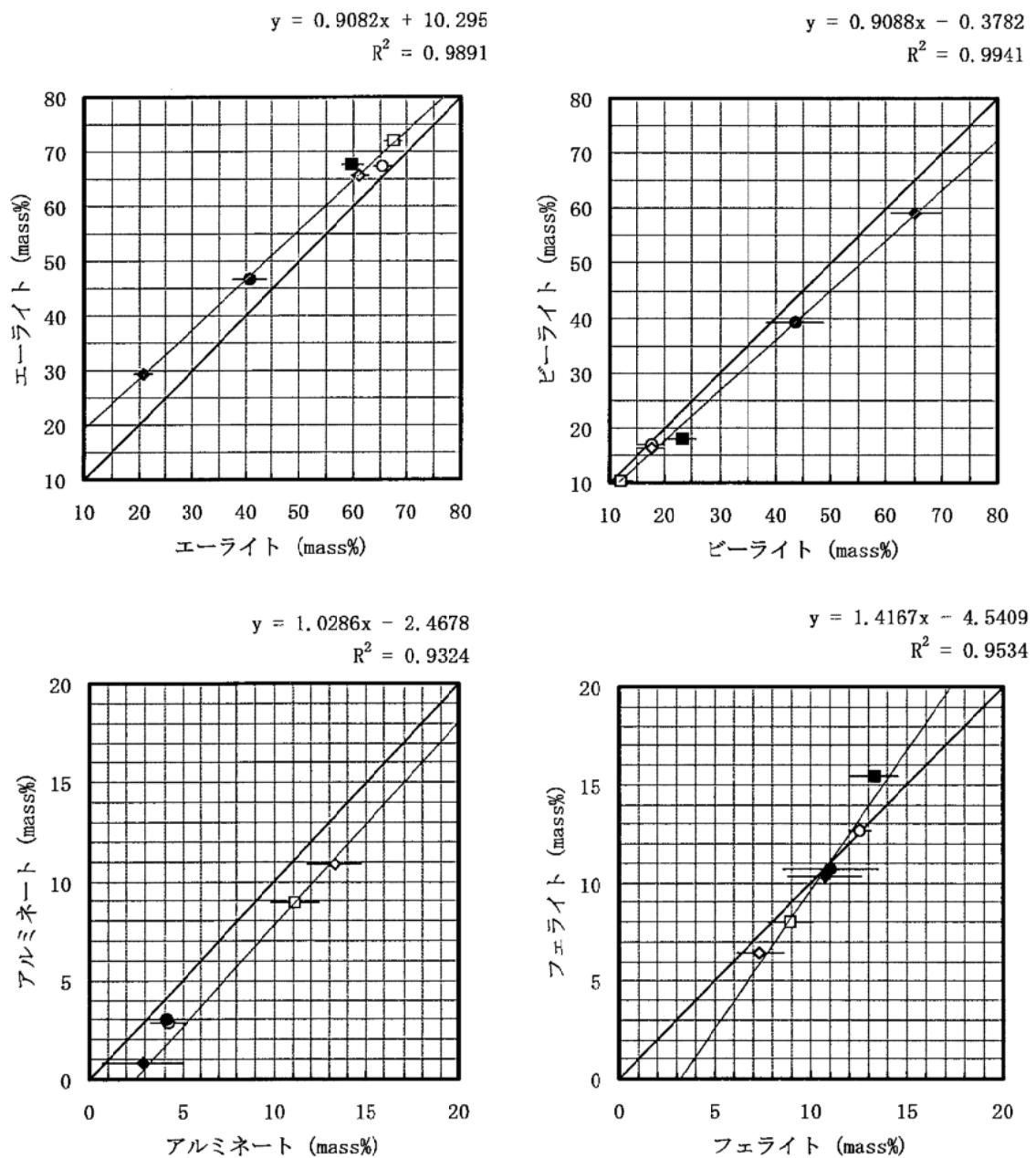


図-6. A1(d) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とHolderbank式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

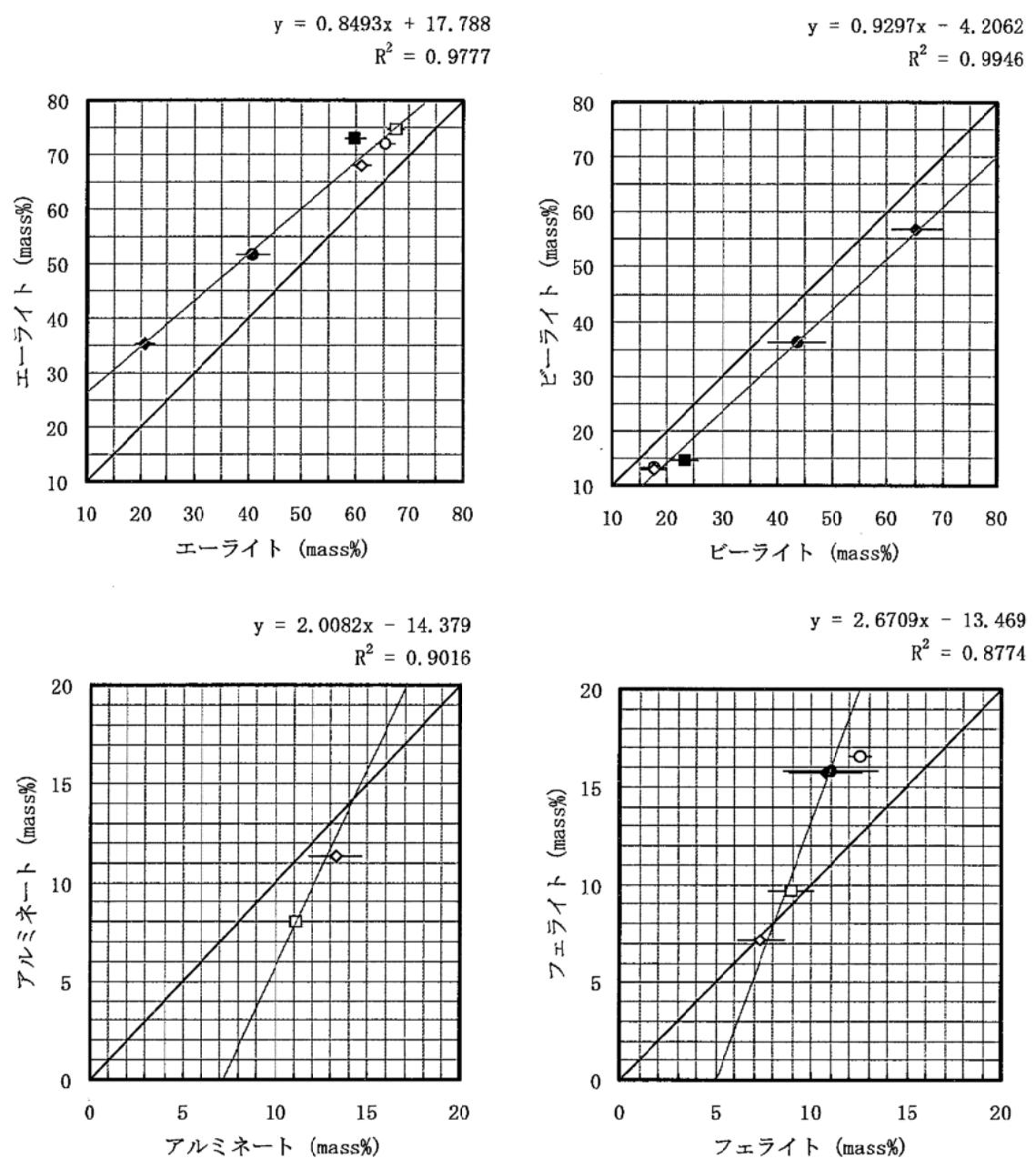


図-6.A1(e) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)と山口-高木式による合意値(y軸)との関係：
○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

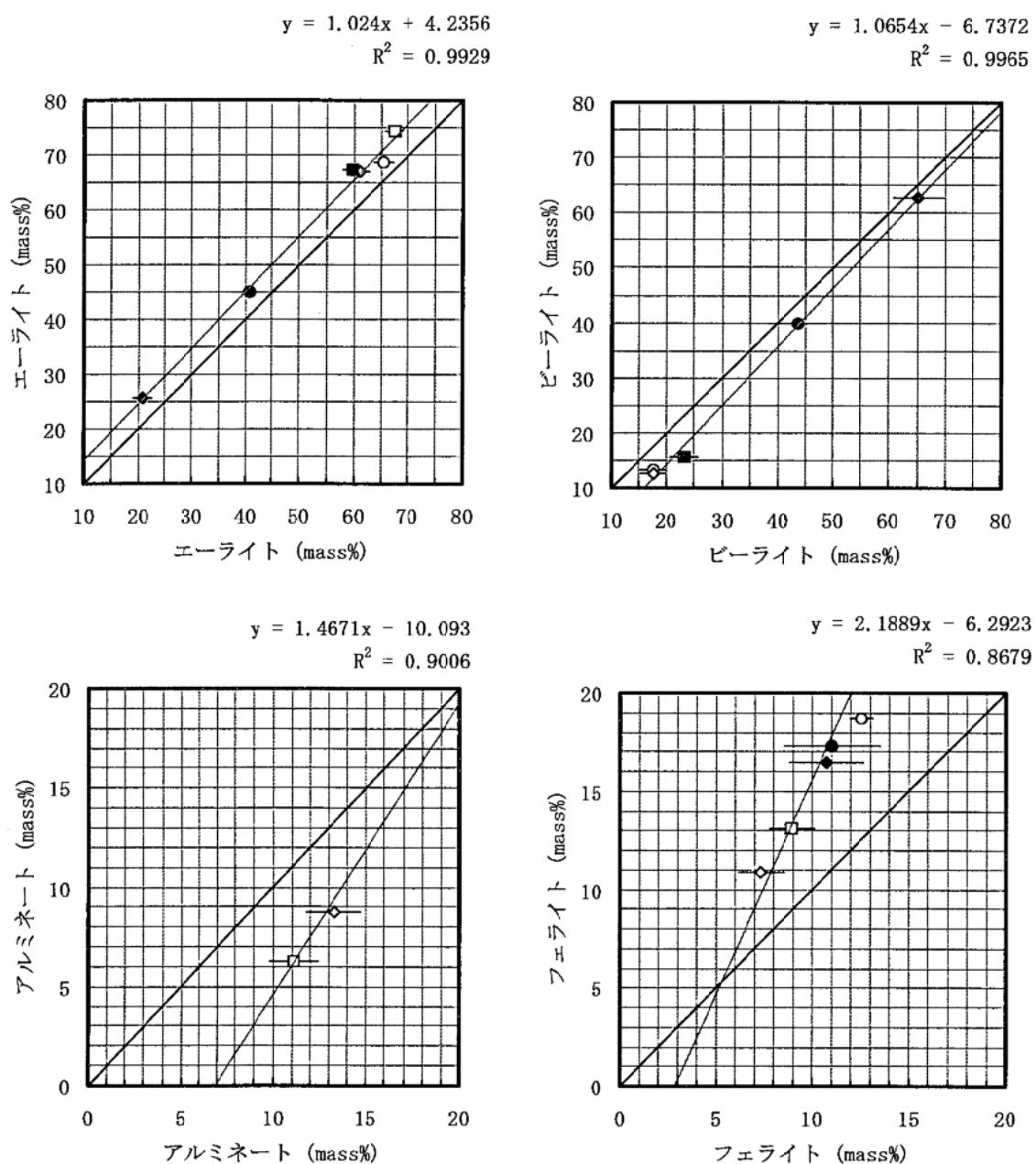


図-6. A1(f) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とHarrison式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

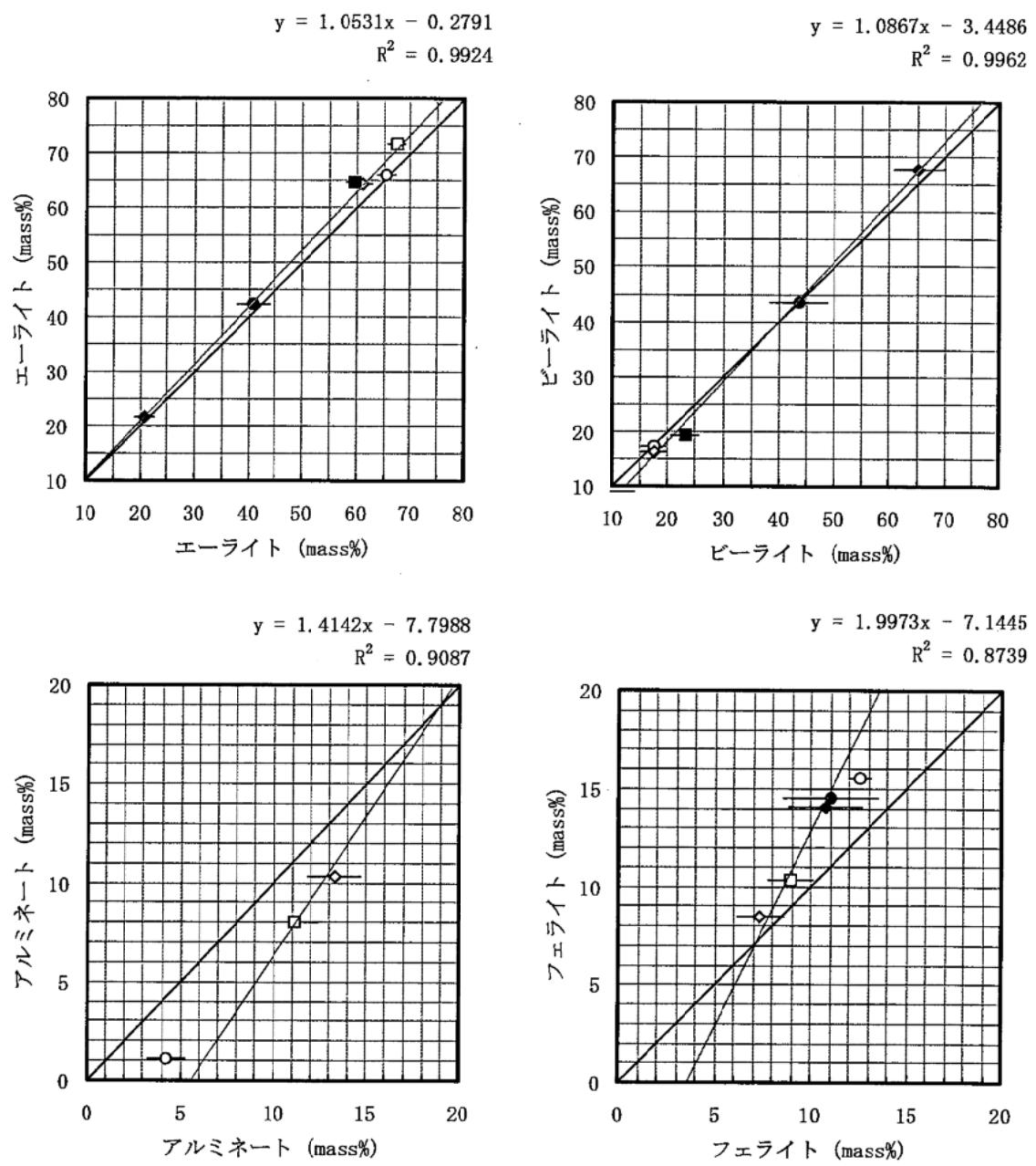


図-6.A1(g) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とTaylor式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

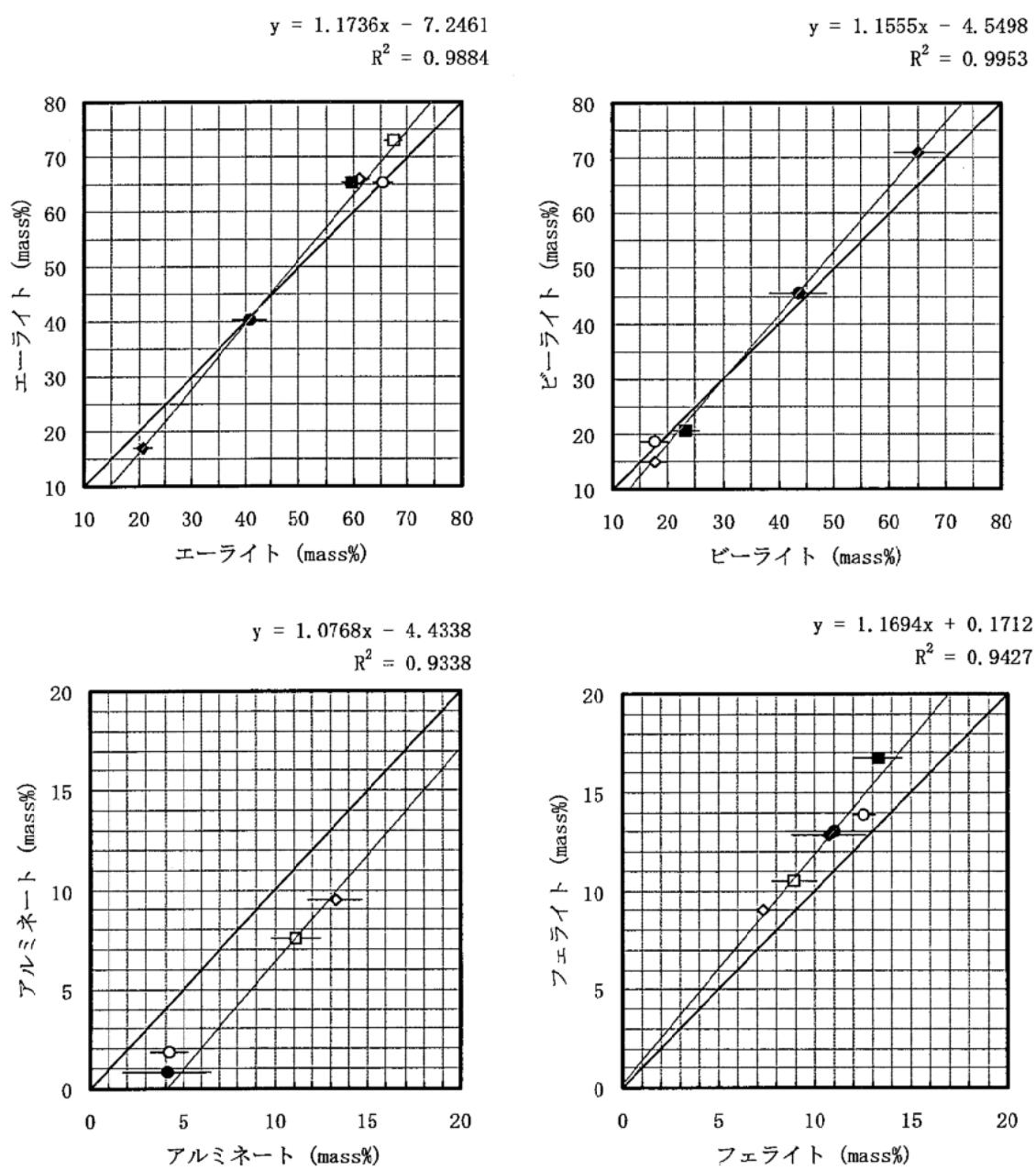


図-6. A1(h) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)と藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

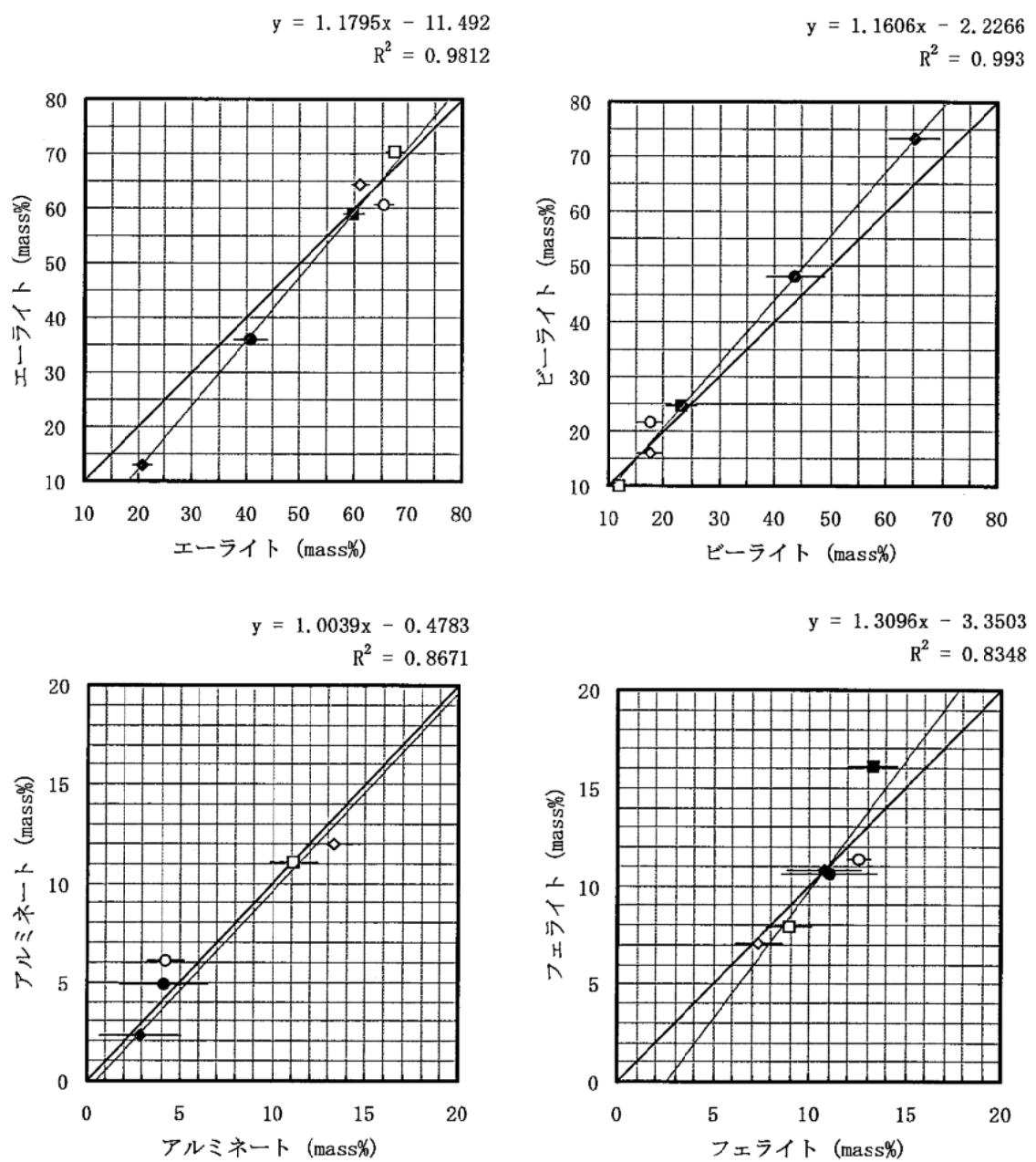


図-6.A1(i) XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)と修正藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

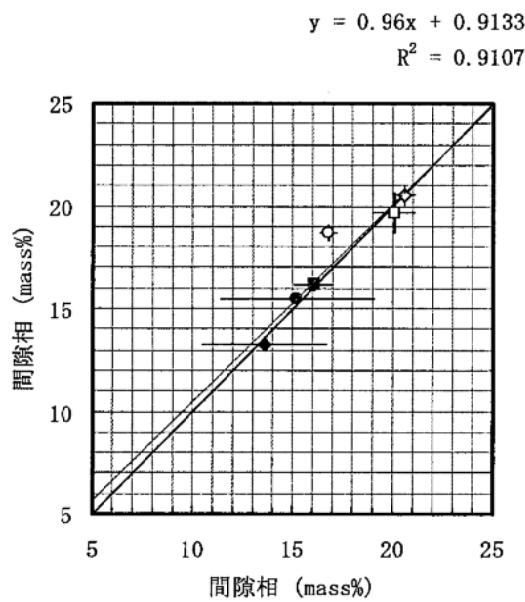


図-6.A2 XRD/Rietveld法(手順④)による合意値(x軸)とサリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(y軸)との関係; ○:RM、◇:N、□:H、●:M、◆:L、■:SR

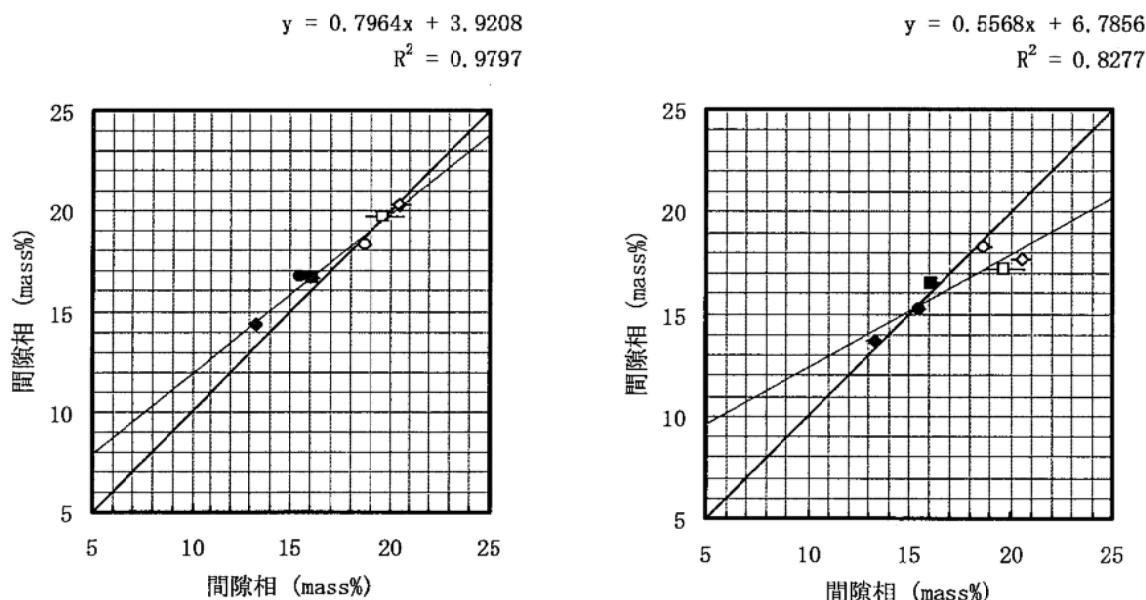


図-6.A3(a) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とBogue式による合意値(y軸)との関係; ○:RM、◇:N、□:H、●:M、◆:L、■:SR

図-6.A3(b) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とNewkirk式による合意値(y軸)との関係; ○:RM、◇:N、□:H、●:M、◆:L、■:SR

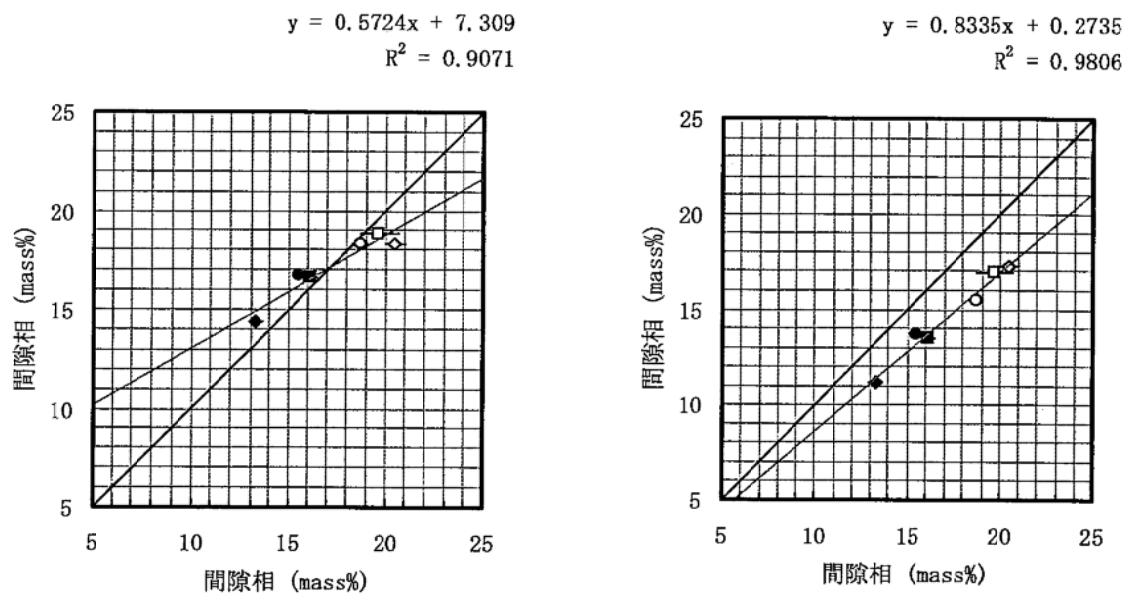


図-6.A3(c) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とLea式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

図-6.A3(d) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とHolderbank式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

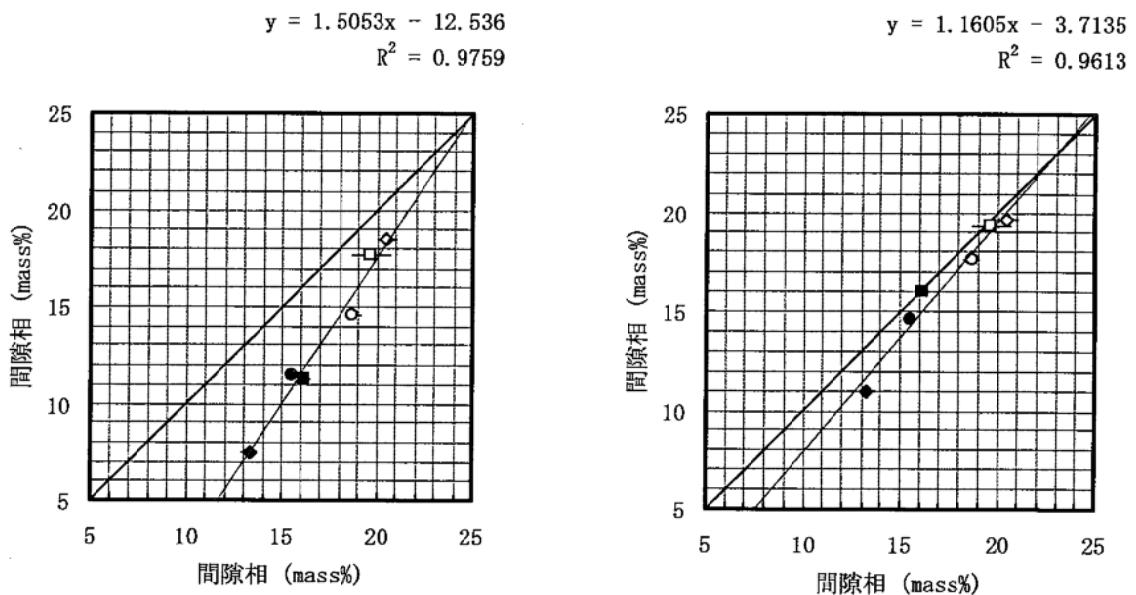


図-6.A3(e) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)と山口-高木式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

図-6.A3(f) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とHarrison式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

$$y = 1.1436x - 4.3636$$

$$R^2 = 0.9705$$

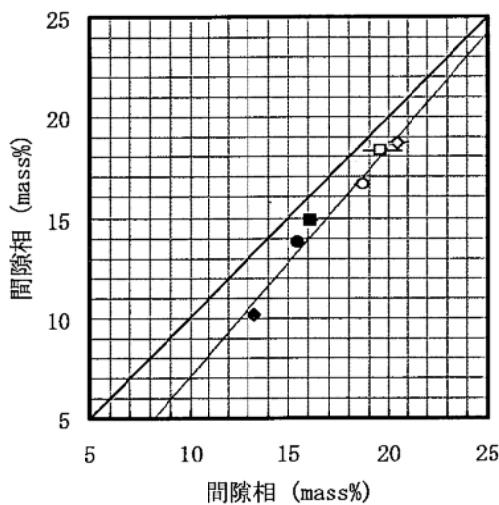


図-6.A3(g) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)とTaylor式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

$$y = 0.9741x - 1.7462$$

$$R^2 = 0.9376$$

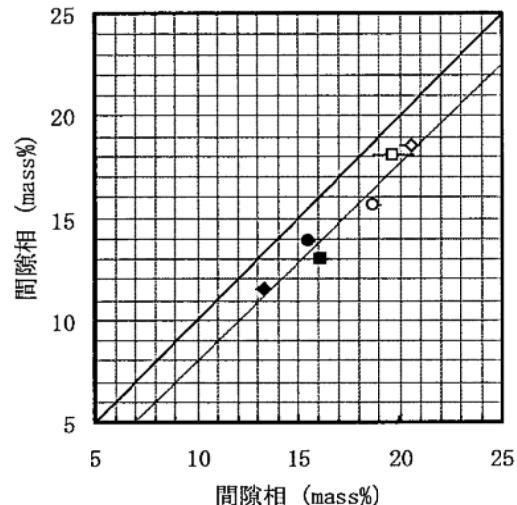


図-6.A3(h) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)と藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

$$y = 0.8395x + 2.047$$

$$R^2 = 0.9836$$

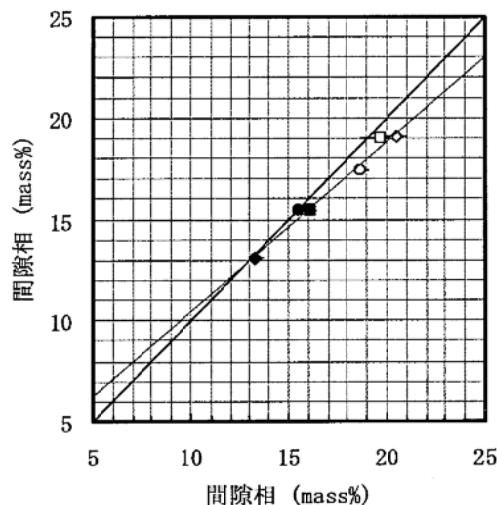


図-6.A3(i) サリチル酸-アセトン-メタノール処理による合意値(x軸)と修正藤井-高橋式による合意値(y軸)との関係；○：RM、◇：N、□：H、●：M、◆：L、■：SR

第7章 総括

本共同実験では、各種計算方法、ポイントカウント法、XRD/Rietveld解析、サリチル酸-アセトン-メタノール処理によるクリンカー構成相の定量を複数の試験所・オペレーターの参加を得て共通の試料を用いて実施した。その結果に基づき各種方法の定量精度(併行精度、室間精度および再現精度)を解析するとともに、異なる方法間で相互に比較可能な合意値を作成し比較および差異の原因を考察した。得られた結論を方法毎に要約すると次の通りである。

7.1 各種計算方法

従来から広く使用されているBogue式は、ポイントカウント法による実測値の傾向を的確に捉えていたものの、絶対値は一致しなかった。ただし、8つの既存の計算方法の中ではBogue式が最も妥当な計算結果を与えた。その他の既存の計算方法は、Bogue式よりも複雑な前提条件を設けていながらもかわらずBogue式と同等もしくはそれ以上の実測値との乖離を示した。特に、アルミニート量が少ない範囲では、計算結果が負数を示すケースが散見された。これらの計算方法は、少量成分の分配などに関する前提条件や補正方法を導出した際の実験条件などを勘案し、適用の可否に十分注意する必要がある。このような中、藤井-高橋式に関しては、少量成分の分配に関するより正確な前提条件が導入できれば、ポイントカウント法による実測値と良く一致する計算方法となり得ることが分かった。

7.2 ポイントカウント法

ポイントカウント法の併行精度、室間精度および再現精度は、クリンカー組織の均一さおよび微細さにより変化することを実証した。すなわち、均一な組織を呈するクリンカーでは併行精度が、粗大な組織を呈するクリンカーでは室間精度が良好となり、結果として再現精度も良好となった。したがって、今回の実験に使用したクリンカーから得られた併行標準偏差、再現標準偏差は原理的にそれらのクリンカーに限って適用されるべきものであるが、室間標準偏差(オペレーター間の個人差)は大まかにはエーライトおよびビーライトで2~3vol.%となることを示した。

ポイントカウント法は、他の定量方法(XRD/Rietveld解析およびサリチル酸-アセト-メタノール処理)に比べビーライト量を多く、アルミニート量を少なく、間隙相量を少なく定量する傾向が認められた。ここで、ポイントカウント法とその他の測定方法のいずれに問題があるのかという点については、クリンカーという真値あるいは真値と見なせる値を知ることが極めて困難な性格の試料を対象としている以上、明確にすることはできなかった。もしポイントカウント法に問題があるとすれば、ビーライト中に存在すると言われている間隙相がその傾向の原因と考えられる。従来、ポイントカウント法による定量結果は真値あるいは真値と見なせる値として取り扱われてきたが、ビーライト量の多い、アルミニート量の少ない、および/または、間隙相量の少ない試料での定量ではこの可能性に注意する必要がある。

7.3 XRD/Rietveld解析

1回のXRD/Rietveld解析による定量の併行精度は0.5mass%程度であった。これは、ポイントカウント法でカウント数を20000点程度とした場合に相当し、XRD/Rietveld解析は併行性の点で非常に優れることができた。一方、室間精度は、同一の結晶構造データを用いた場合でも1.2mass%程度であり、ポイントカウント法とほぼ同等であった。以上により、XRD/Rietveld解析の再現精度はもっぱら室間精度に依存し、2回のXRD/Rietveld解析の平均値を用いる実用的な手順での再現標準偏差は1.3mass%程度であることが分かった。

試験室間の差異の要因を調査するため、それぞれの試験所で測定したXRDデータを交換し、各試験所の解析ソフトで定量を行ったところ、特定の回折データを解析した場合にビーライト量が多く、エーライト量が少なく定量される場合があり、回折プロファイルの違いによって試験室間の定量値の差異が生じている可能性が考えられた。また、特定の試験所での解析ではいずれの試験所で測定した回折プロファイルを用いてもアルミニネートを多く定量する傾向があり、これは解析ソフトのプロファイルのフィッティング性能の違いによるものと推察された。以上より、試験室間の差異の大きな要因として、回折プロファイル(測定装置の性能)および解析ソフトのプロファイルフィッティングプログラムの性能が関与している可能性が考えられた。

さらに本共同実験では、定量の手順を敢えて指定(標準化)せずに、各試験所独自の方法で定量した場合の結果も比較した。その結果、定量手順を標準化してもしなくても試験室間の差はあまり変化しない、という一般に予想される結果とは異なる結果が得られた。このことから、各試験所が経験的に積み上げてきた測定装置・解析ソフト毎に異なるノウハウが少なからず存在することが示唆された。

XRD/Rietveld解析では少量の多形に対する考慮の有無で定量結果が大きく変化する場合があった。ある多形を解析で考慮すべきか否かは、反射型光学顕微鏡によって光学的に判定するのが最も確実である。しかし、顕微鏡であれば光学的な確認が常に可能とは限らない。実際に、本共同実験では一部の試料でビーライト多形の特定を試みたが、組織の微細さに阻まれ実施できなかった。適切な基本結晶構造データの選択は、XRD/Rietveld解析による定量の最も基本的な前提であるが、この基本を実行することが極めて難しい場合もあることには十分な注意が必要であろう。また、回折線のオーバーラッピングはクリンカーやセメントといった混合物の粉末X線回折における宿命とも言える問題である。本実験では、特にアルミニネート量の少ない試料でその回折ピークがビーライトあるいはフェライトの回折ピークに完全に隠れ、結果として定量値が解析ソフトによって大きく異なり得ることが分かった。XRD/Rietveld解析はポイントカウント法よりもビーライト量を少なく、アルミニネート量を多く定量する傾向が得られたが、この傾向には上記のようなXRD/Rietveld解析の抱える問題点も関連している可能性がある。

7.4 サリチル酸-アセトン-メタノール処理

予備実験を経て選択溶解条件を統一して各種試料の選択溶解による間隙相の定量を試みた結果、試験所内のばらつきを示す併行標準偏差は、最大で0.3%であり、上記ポイントカウント法およびXRD/Rietveld解析を凌ぐ併行性が得られた。また、室間標準偏差は0.5~1.0mass%に分布し、これも上記2法よりも優れる結果であった。このように再現性の点では非常に優れた成績であったものの、その定量値はポイントカウント法による間隙相量よりも多く、その傾向は特に間隙相量の少

ない側で顕著であった。考えられる原因としては、非晶質のシリカ分の生成・残存などが挙げられるが、本共同実験で特定することは難しかった。

7.5 おわりに

本報告では、クリンカーおよびセメントを構成する物質の定量方法につき、古典的なものから現代的なものまで網羅的に紹介した。さらに、一部の定量方法に関しては手順を標準化した共同実験を実施し、定量値の差異を検討した。

一連の調査・研究を通じ、いずれの定量方法にも何らかの課題と同時にさらなる可能性があることを認識した。また、XRD/Rietveld解析の共同実験では、多様化するとともに全体の仕組みが把握し難くなっている装置・ソフトウェアの運用における標準化の難しさを知った。共同実験結果の報告として本質的なことではないため詳述を避けたが、全ての試験所が全く同一の結晶構造データを用いて共同実験を実施するだけでも基本結晶構造パラメータの変換やデータファイルの変換などにひとかたならぬ苦労を要した。

このような状況では、現存する各種計算・定量方法の前提条件、他の方法との差異、弱点などをさらに理解していくことが最も重要となろう。特に、個々の定量方法が「そもそも何を計っているのか」という点に関しては、引き続き考えていかなければならない。顕微鏡では微細な結晶は見えないし、XRDでは非晶質相は回折線を与えない。顕微鏡観察で一定の空間を占有しているクリンカー構成相がXRDで一定の回折線を与えるクリンカー構成相と同じものなのかどうか、今一度よく考えてみたいと思う。この点に関し、一連の実験では明らかにし得なかったことも少なくないと認識している。

ところで今日、XRD/Rietveld解析はセメント水和物にまで定量対象を拡げつつある。XRD/Rietveld解析のもつ定量対象物の幅の広さや操作の簡便性といった特徴は、今後ますますその普及を促進するだろう。しかし、「水和時間ゼロ秒」に相当する試料を対象とした本共同実験においては再現性の点でやや期待外れであったことは、ここで特に言及しておかなければならぬだろう。確かに、XRD/Rietveld解析ではポイントカウント法ではほとんど実現不可能な優れた併行精度を実現した。しかし、室間精度はポイントカウント法とほぼ同等であり、結果として再現精度も驚くほど優れたものではなかった。すなわち、現状のXRD/Rietveld解析による定量値には、ポイントカウント法で言うところの「個人差」と同質で同程度の「装置・ソフトウェアによる差」が含まれていた。したがって、XRD/Rietveld解析による定量結果を適切に解釈するためには、現段階では「同一測定装置・測定方法・解析手順で得られた一連の結果の相対比較」という条件が付されるべきであろう。また、今後の本定量方法の進歩やセメント・コンクリート化学の発展のためには、どのような装置・ソフトウェアを用い、どのような条件で測定・解析を行ったのかを個々の研究者ができる限り詳細に開示していくことが重要と考える。これは何もXRD/Rietveld解析に限った話ではなく、評価の定まっていない新しい定量技術全般に必要なことである。また、少なくともXRD/Rietveld解析では、オペレーターの主觀に頼った識別を行うポイントカウント法とは違い、このような手順の正確な記述が可能なはずである。この意味で、XRD/Rietveld解析の今後の発展を過信するのは禁物であろうが、過度に悲観する必要もないと考える。

最後に、現行のわが国のポルトランドセメントの品質規格(JIS R 5210:2003「ポルトランドセメント」)で採用されているBogue式の意義について、念のため論じておきたい。Bogue式による鉱

物組成は、かねてよりその他の実測をともなう定量手法による鉱物組成とは一致しないことが知られている。また、Bogue式による鉱物組成が真の値を示すとは限らないことは、その前提条件から明らかである。一方、セメント・コンクリートの諸物性は、Bogue式による鉱物組成と関連付けて理解されてきた。それ以外の方法による鉱物組成と諸物性の対応関係はほとんど実績がない。したがって、Bogue式に関する上述の問題点は十分に認識しておく必要があるものの、これまでのセメント化学に対するBogue式の貢献(特に、第一近似として化学成分と物性を結び付ける役割)まで否定してしまうのは明らかに行き過ぎである。確かに、Bogue式は定量方法として十分に満足できるものではないだろう。しかし、物性との関連付けに関してほとんど実績のない定量方法を品質規格に採用することが不適切なこともまた明らかである。すなわち、「Bogue式が実測値と一致しない」という事実だけでなく、「Bogue式以外の定量方法が品質規格に使える状況にはない」という現実も無視してはならない。

本報告が今後の研究者らの課題意識の共有、より適切な定量方法の実施・解釈、ならびに新しい有用な研究を着想するきっかけとなることを期待して結語としたい。

セメント化学専門委員会関係報告

化学分析専門委員会報告

記号	発行年月	表題
I-1	1954年5月	遊離石灰定量に関する試験結果
I-2	1954年5月	遊離石灰定量方法とその解説
I-3	1955年5月	セメントの化学分析方法改訂案に関する中間報告
I-4	1956年4月	I セメントの化学分析方法(改訂案) II セメントの化学分析方法(改訂案)作製に関する試験
I-5	1959年5月	リン酸法による石英の定量
I-6	1970年12月	比濁によるセメント中の無水硫酸の迅速定量方法
I-7	1978年12月	セメント工場における蛍光X線分析計使用状況に関する調査
I-8	1981年3月	セメント及びセメント原料中の微量成分の定量
I-9	1981年3月	普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石含有率の推定方法

セメント化学専門委員会報告

記号	発行年月	表題
C-1	1983年3月	エアジェット式ふるい装置によるセメントの粉末度試験方法に関する検討
C-2	1984年5月	アルカリ骨材反応に関する文献調査
C-3	1986年7月	コンクリート有機混和剤の化学分析方法に関する研究
C-4	1987年8月	アルカリ骨材反応に関する共同研究
C-5	1991年6月	硬化コンクリート中のスラグ混入率推定方法に関する研究
C-6	1993年5月	水和熱測定方法に関する検討
C-7	2004年1月	蛍光X線分析によるセメント中の微量成分分析の検討
C-8	2004年3月	セメント中の微量成分の定量方法の検討 (B、Co、Se、Sn、Sb、Te、Tlの定量方法)
C-9		欠番
C-10	2006年4月	セメントの蛍光X線分析共同試験結果
C-11	2008年3月	セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討
C-12	2008年3月	測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討

ISBN978-4-88175-090-2 C3358 ¥2700E

セメント化学専門委員会報告 C-12
REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY
測定方法の違いによるクリンカー鉱物量の差異の検討
Study on the Comparison Between Measured Amounts Obtained
by Independent Determination Techniques for Clinker Constituents

定価：本体2,700円+税

2008年2月25日 印刷
2008年2月29日 発行

社団法人セメント協会
東京都中央区八丁堀4丁目5番4号ダヴィンチ桜橋7階702号
電話 03(3523)2701
発行所 社団法人セメント協会 研究所
東京都北区豊島4丁目17番33号
電話 03(3914)2964
印刷所 有限会社 プリントニューライフ
東京都千代田区三崎町2丁目12番5号
電話 03(3263)0633

JCA