

X線回折法によるセメントの分析

大瀧 敦司*, 葛巻 貴大**, 笠利 実希**

1. 緒言

セメントはビル⁽¹⁾、トンネル⁽²⁾、ダム⁽³⁾、橋⁽⁴⁾といった様々な建築材料の原料として使用されており、クリンカー、石膏成分としての硫酸カルシウム水和物、骨材（少量成分）で構成されている（図1）。セメントの硬化過程は水和反応により進行し、エトリンガイト（AFt: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）、モノサルフェート（AFm: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）、モノカーボネート（Mc: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ）、C-S-Hなどの水和物が硬化過程において形成される。セメントの主原料であるクリンカーは石灰岩の焼成過程を経て生成され、主要成分としてのエーライト（ C_3S : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、ビーライト（ C_2S : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、アルミネート（ C_3A : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、フェライト（ C_4AF : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、その他の微量成分により構成さ

れる（図2）⁽⁵⁾。セメントの硬化時間や強度といった性質はクリンカーの主要4成分の含有量比に依存（表1）⁽⁵⁾する。例えばエーライト濃度は短期間での強度発現に、ビーライト濃度は長期間での強度発現に影響を及ぼすため、セメントの用途に合わせて、主要4成分の含有量比が異なるセメントが用いられている。一般的なセメントである普通ポルトランドセメントに対してエーライト含有率を高めた早強ポルトランドセメントは、初期強度発現に優れているため、初期強度発現が必要な緊急工事や寒冷期の工事などに利用されている。中庸熱ポルトランドセメントは、水和熱を低くするためにエーライト、アルミネートの含有率を少なくし、ビーライト含有率を高めた組成であり、ダムや大規模な橋脚工事といった大型構造物や断面寸法の大きな構造体（マスコンクリート）用として使用され

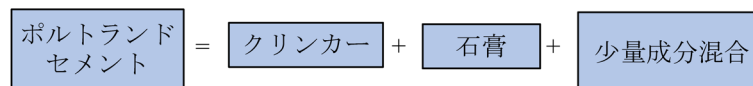


図1. ポルトランドセメントの構成⁽⁵⁾.

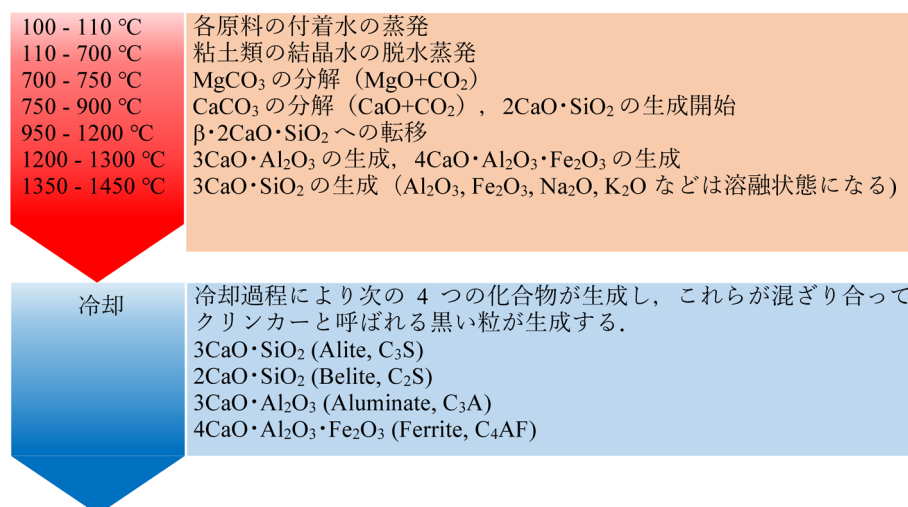


図2. 焼成過程での化学変化⁽⁵⁾.

* Rigaku Americas Corporation

** 株式会社リガク 応用技術センター

表1. クリンカー中の主要4成分の性質⁽⁵⁾.

性質		エーライト (C ₃ S)	ビーライト (C ₂ S)	アルミネート (C ₃ A)	フェライト (C ₄ AF)
強度 発現	短期	大	小	大	小
	長期	大	大	小	小
水和熱		中	小	大	小

ている。このように、様々な組成のセメントが建築物に用いられており、クリンカーとセメントの組成を把握する必要がある。

クリンカー組成の分析は、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM)⁽⁶⁾ といった分析法が用いられている。この中でもポイントカウント法を用いた光学顕微鏡が最も普及しており、クリンカー中の主要成分は微視的特徴により同定され、それらをカウントすることで定量される。この分析方法にはカウント数、試料の不均一性、分析者間の個人差といった誤差要因が存在する。また、Bogue法⁽⁷⁾は元素分析結果からクリンカー中の主要成分の組成率を計算する手法として用いられているが、Bogue法で求めた主要成分組成は実際の組成とは異なることが多い。元素分析法の一種である蛍光X線分析法⁽⁸⁾は、ASTM C114⁽⁹⁾に則ったセメントの分析が可能であるが、結晶形態を区別した分析は難しい。X線回折法は結晶相を対象とした分析法であり、クリンカー、セメント中の主要成分の同定⁽¹⁰⁾、さらにRietveld解析⁽¹¹⁾を組み合わせることで定量分析が可能である。ここでは、X線回折法によるセメントの分析について述べる。

2. Rietveld解析による定量分析

2.1. 主要結晶相の分析

結晶相の定量分析法は数多くの手法が使用されており、その中でも検量線法は古典的な手法としてX線回折法だけではなく、様々な機器分析の定量分析法として使用されている。しかし、セメント中の主要結晶相の回折ピークはそれらのほぼ全てが重なり、単独の回折ピークを使用するのが困難であることから、検量線法をセメントの定量分析法として適用するのは難しい。そこで、検量線を必要としないRietveld解析を、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) 頒布のNISTクリンカー標準試料中の主要結晶相の定量分析法として適用した。

Rietveld解析は、全パターン (例えば5–90°/2θ) に対してプロファイルフィッティングを行う解析手法の一つであり、結晶構造解析や結晶相の定量分析に用いられてきた。Rietveld解析には計算誤差をできる限り少なくするために高強度の測定データが必要なことから、高輝度な放射光による測定データを用いることが

多いが、近年では高計数率が取得できる半導体検出器が実験室系装置の主流となっており、Rietveld解析用の測定データも実験室系装置により短時間で取得できるようになってきた。ここでは、NISTクリンカー標準試料を高速1次元X線検出器D/teX Ultraを搭載した実験室系装置により5–10分間で測定し、システム統合ソフトウェアSmartLab Studio IIによりRietveld解析を行った。Rietveld解析用のプロファイル関数として、X線回折法の非対称プロファイルに適用可能な分割型pseudo-Voigt関数⁽¹²⁾やFP法を、またバックグラウンド関数としてβ-スプライン関数を用いた。クリンカー中の主要結晶相 (エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト) を解析するための結晶構造は、ICSD無機結晶構造データベースから引用した。解析中の各パラメーターの取り扱いとして、バックグラウンド係数、ピークシフト、格子定数、プロファイルパラメーター、配向係数は適時精密化し、熱振動パラメーターはデータベースの記載値で固定とした。各結晶相の重量比は、以下の式から求めた。

$$W_i = \frac{(S_i Z_i M_i V_i)}{(\sum_j S_j Z_j M_j V_j)} \quad (1)$$

ここで、 W_i は解析成分*i*の重量比、 S はRietveld解析により得られたスケール因子、 Z は単位胞中に含まれる化学式単位の数、 M は分子量、 V は単位格子の体積である。

NIST2688クリンカー標準試料のRietveld解析結果を図3に、定量結果を表2に示す。図3中に桃色で示した測定と計算プロファイルの残差は小さく、解析の評価指標である R_{wp} 、 S はそれぞれ6.08、1.64と小さい値が得られた。さらに、表2の主要結晶相のRietveld解析値は、NIST2688クリンカー標準試料の標準値と良く一致した。これより、Rietveld解析が主要結晶相の定量分析法として適用可能であることがわかる。

また、主要成分には結晶多形が存在し、主にエーライトではM1、M3型、ビーライトでは α 、 β 、 α' H、 α' Lが、アルミネートでは立方晶と直方晶が知られている。一般的なセメント試料に対して、エーライトの結晶多形を考慮して解析を行った結果を表3に示す。表3からエーライトM3構造の定量値はM1構造よりも高く算出された。これより、結晶多形を考慮した含有結晶相の定量分析が可能であった。

Rietveld解析では数多くのパラメーターを設定する必要がある。特にセメント試料のように多くの結晶相が混在し、さらに回折ピークが重複するような試料では、各パラメーターの取り扱いが非常に重要となる。システム統合ソフトウェアSmartLab Studio IIでは、Rietveld解析結果をテンプレート化し、次回以降の解析に適用することができる。それにより、試料によらず

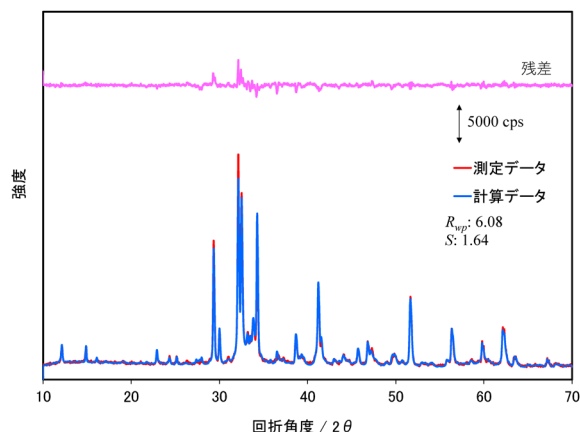


図3. NIST2688標準試料のRietveld解析結果。
測定データ（赤色）、計算データ（青色）、残差（桃色）。

表2. NIST2688 クリンカー標準試料のRietveld定量結果。

結晶相	濃度／mass%	
	解析値	標準値
エーライト (C ₃ S)	65.2 (0.2)	64.95±1.04
ビーライト (C ₂ S)	17.3 (0.3)	17.45±0.96
アルミネート (C ₃ A)	4.52 (0.14)	4.99±0.50
フェライト (C ₄ AF)	12.98 (0.14)	12.20±0.84

括弧内：最小二乗法で得られる推定標準偏差（1σ）

表3. エーライトの結晶多形を考慮した一般的なセメント試料のRietveld定量結果。

結晶相	濃度／mass%
エーライト-M3 (C ₃ S)	42.9 (0.4)
エーライト-M1 (C ₃ S)	21.4 (0.5)
ビーライト (C ₂ S)	14.0 (0.3)
アルミネート (C ₃ A)	8.27 (0.15)
フェライト (C ₄ AF)	5.9 (0.2)
ジブサム (Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂)	1.15 (0.11)
パッサナイト (Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0.5})	3.27 (0.15)
カルサイト (CaCO ₃)	3.18 (0.10)

括弧内：最小二乗法で得られる推定標準偏差（1σ）

各パラメーターの初期値と設定を同様にした解析が可能となる。その機能を用いて、Rietveld解析の繰り返し精度を確認した。NIST2686, 2687, 2688 クリンカー標準試料を、高速1次元検出器を搭載したベンチトップX線回折装置MiniFlexを用いて5分間で測定し、各測定データに対して10回繰り返しRietveld解析を行った結果を表4に示す。10回の繰り返しRietveld解析において、全ての試料の主要結晶相の1σにおける定量精度は非常に高く、これより各パラメーターの初期値

と設定を一樣にすることで、Rietveld解析において高精度な解析が行えることがわかる。

2.2. 各国のセメントの分析

アジアの3か国で得られたそれぞれのセメントに対して、Rietveld解析による定量分析を行った。図4に3種類のセメントのX線回折図形を示す。それぞれの回折図形は、特に四角で囲った箇所の相違が顕著であり、含有成分が異なることが示唆された。それぞれのセメントの定性、定量分析結果を表5に示す。Aセメントでは8成分、Bセメントでは9成分、Cセメントでは11成分の結晶相が同定された。同定された結晶相の中でも、硫酸塩（アンハイドライト：硫酸カルシウム (CaSO₄)、パッサナイト：硫酸カルシウム0.5水和物 (Ca(SO₄)(H₂O)_{0.5})、ジブサム：硫酸カルシウム2水和物 (Ca(SO₄)(H₂O)₂)）はセメントの硬化過程に寄与する石膏成分である。また、水酸化カルシウムであるポルトランドイト (Ca(OH)₂) も全てのセメントに含まれていた。水酸化カルシウムは、クリンカーの焼成過程での未反応残渣であるフリーライム (CaO) と大気中の水分との反応生成物と考えられる。主要結晶相では、Bセメントのフェライト濃度が最も低濃度であり、ビーライトはCセメントが最も高濃度であった。さらに、Cセメントからはビーライトの結晶多形であるα'H構造が同定された。ビーライト-α'Hは1200–1400°Cの温度範囲で生成される成分であり、Cセメントの焼成・冷却過程が他の2種類のセメントとは異なっていたと考えられる。また、これらのセメントはペリクレース含有量が異なり、Bセメントのみにアルカナイトが認められた。これは、原料である石灰岩、骨材としての珪石や粘土鉱物の組成を反映していると考えられる。これらセメント組成の違いにより、焼成・冷却過程や原料組成の違いを推察することができる。

2.3. 非晶質相の定量分析

鉄鋼生産において副産物として産出される高炉スラグは、セメントと混合して高炉セメントとして使用されている。高炉セメントは耐海水性や化学抵抗性が高い、塩化物イオンの拡散係数が小さい、アルカリシリカ反応の抑制効果を持つ、水密性が高い、発熱速度が小さい、長期強度の増進が大きいなどの特長を有しており、ダム、造船場などの建設に使用される。高炉スラグは非晶質物質であり、内部標準法を用いたRietveld解析により⁽¹³⁾、非晶質の定量分析を行うことができる^{(14),(15)}。式(1)により算出される含有結晶相の質量分率 W_i から、内部標準法により以下の式から非晶質濃度を計算することができる。

$$C_j = \frac{W_i \times 100}{C_{STD}} \times C_{STD} \quad (2)$$

表4. NISTクリンカー標準試料を用いたRietveld解析の定量精度.

結晶相	濃度 / mass%					
	NIST2686		NIST2687		NIST2688	
	解析値	標準値	解析値	標準値	解析値	標準値
エーライト (C ₃ S)	58.26±0.22	58.6±4.0	71.47±0.28	71.27±1.27	65.23±0.20	64.95±1.04
ビーライト (C ₂ S)	22.46±0.17	23.3±2.8	12.08±0.20	12.57±1.22	17.99±0.18	17.45±0.96
アルミネート (C ₃ A)	1.92±0.08	2.3±2.1	12.16±0.09	11.82±1.03	4.87±0.07	4.99±0.50
フェライト (C ₄ AF)	13.65±0.07	14.1±1.4	3.36±0.10	2.81±0.68	11.91±0.08	12.20±0.84

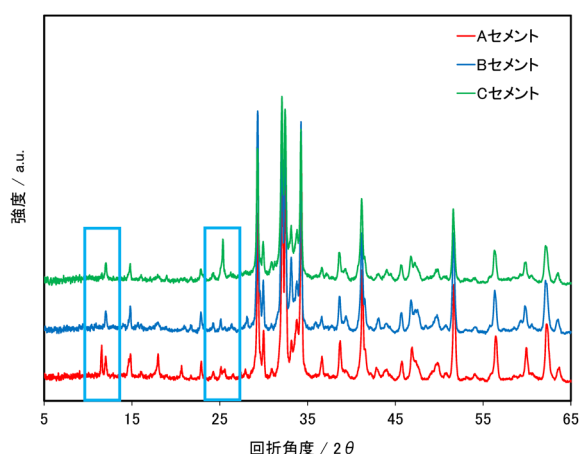


図4. 3種類のセメントのX線回折図形.

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

式(2)と(3)より, 非晶質濃度 C_A は未同定の結晶相を含んだ残分濃度 (mass%) として計算される. ここで C_{STD} は添加した内部標準物質の濃度 (mass%), C'_{STD} はRietveld解析により得られた内部標準物質の解析値 (mass%), C'_j は内部標準法により求めた結晶相 j の濃度 (mass%) である. コランダム (α -Al₂O₃) は常温・常圧下で安定な物質であり, セメントを構成する結晶相ではなく, 混合による変質がほとんどないことから, セメントに添加する内部標準物質として使用されている. その内部標準物質の添加濃度は様々であるが, 概ね10または20 mass%程度⁽¹³⁾が添加されている. X線回折法の定量分析法の一つである参照強度比 (Reference Intensity Ratio (RIR))⁽¹⁶⁾法は, 内部標準物質を添加することなく, また検量線を作成することなく, RIR値を用いて結晶成分と非晶成分の定量分析を行うことができる. RIR値は, 定量成分とコランダムの等量混合物の強度比として表した数値であり, 式(4)からRIR法により定量成分の重量分率を求めることができる.

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

表5. Rietveld解析による3種類のセメントの定量分析結果.

結晶相	濃度 / mass%		
	Aセメント	Bセメント	Cセメント
エーライト (C ₃ S)	69.7 (0.4)	67.5 (0.4)	60.3 (0.4)
ビーライト (C ₂ S)	7.8 (0.4)	8.9 (0.4)	15.3 (0.4)
ビーライト (C ₂ S- α')	—	—	2.21 (0.12)
アルミネート (C ₃ A)	2.73 (0.08)	5.81 (0.09)	3.40 (0.08)
フェライト (C ₄ AF)	10.70 (0.18)	7.68 (0.18)	11.9 (0.2)
カルサイト (CaCO ₃)	—	4.13 (0.12)	1.61 (0.15)
アンハイドライト (CaSO ₄)	—	—	3.78 (0.1)
バッサナイト (Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0.5})	3.71 (0.14)	2.01 (0.09)	0.43 (0.09)
ジブサム (Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂)	2.13 (0.08)	—	0.022 (0.008)
ボルトランダイト (Ca(OH) ₂)	1.90 (0.08)	1.98 (0.17)	0.75 (0.11)
ペリクレース (MgO)	1.27 (0.06)	0.69 (0.06)	0.32 (0.05)
アルカナイト (α -K ₂ SO ₄)	—	1.26 (0.14)	—

括弧内: 最小二乗法で得られる推定標準偏差 (1 σ)

W_i は分析成分 i の重量分率, I_i^{max} は最強線強度, R_i はRIR値である. そして, 非晶質は式(5)から定量することができる.

$$W_A = \frac{S_A/R_A}{\sum S_j/R_j} \quad (5)$$

W_A は非晶質の重量分率, S はRietveld解析により求めたスケール因子, R はRIR値である. RIR法をセメント中の非晶質定量に適用するにあたり, セメントに添加される高炉スラグと結晶成分の試薬を混合した各成分濃度が既知の模擬試料を作製し, 非晶質のRIR値を求めた⁽¹⁵⁾. 高炉スラグのRIR値が3.60の時に, 非晶成分の調製値と解析値間の誤差は最も小さい値を示した. そこで, 高炉スラグのRIR値は3.60とし, RIR法によりセメント中の非晶質量を求めた. 表6にRIR法/Rietveld解析によるインスタントセメントと速乾セメントの定量分析結果と, 内部標準物質としてコランダムを試料中濃度で10 mass%となるように添加して求めた内部

表6. RIR法/Rietveld解析と内部標準法/Rietveld解析によるインスタントセメントと速乾セメント中の結晶相と非晶質の定量分析結果⁽¹⁵⁾.

結晶相	濃度 / mass%			
	インスタントセメント		速乾セメント	
	RIR法	内部標準法	RIR法	内部標準法
カルサイト (CaCO_3)	52.4	56.3	56.1	53.5
エーライト (C_3S : $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)	19.6	14.2	13.9	13.1
ビーライト (C_2S : $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$)	3.03	3.80	1.30	3.17
アルミネート (C_3A : $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6)_3$)	1.01	1.18	1.11	1.87
フェライト (C_4AF : $\text{Ca}_2(\text{AlFeO}_5)$)	1.89	1.91	1.64	1.66
クオーツ ($\alpha\text{-SiO}_2$)	1.98	2.13	1.68	1.17
ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	2.71	4.30	2.28	3.15
アンハイドライト (CaSO_4)	—	—	2.02	1.43
バッサナイト ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$)	—	—	1.09	1.68
ジプサム ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$)	0.90	0.52	—	—
非晶質	16.5	15.6	18.9	19.2

標準法の結果と併せて示す。RIR法による2種類のセメント中の解析値は、炭酸カルシウムを除いて内部標準法による解析値と良く一致した。また、両手法による非晶質の解析値も良く一致していたことから、非晶質の定量分析法として、RIR法が適用可能であることがわかる。ここで炭酸カルシウムは、[104]方向に対して選択配向性を有しており、Rietveld解析では選択配向はMarch-Dollase関数⁽¹⁷⁾により補正することができる。しかし、セメントのようにほとんどの含有成分の回折ピークが重複するような試料では、March-Dollase関数を適用しても選択配向を完全に補正することが難しい。そのため、炭酸カルシウムの解析値に誤差が生じたと考えられる。

3. フリーライムの分析

石灰岩の焼成過程において、未反応の遊離酸化カルシウムがフリーライム (f-CaO) としてクリンカー中に残留することがある。フリーライムは吸湿性を有し、大気中の水分と反応して水酸化カルシウム (ポルトランダイト: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) に変化する。この水和過程における体積膨張によりコンクリートを劣化させて亀裂が発生するため、フリーライム含有量は厳しく管理されている。図5に、X線回折-示差走査熱量測定 (XRD-DSC) 同時装置により制御された30°C・40%相対湿度雰囲気下でのフリーライムの回折図形の変化を示す。反応開始1時間後には、フリーライムはその吸湿性により既にポルトランダイトに徐々に変化していることがわかる。そのため、クリンカー、またはセメント中のフリーライムの定量分析には迅速性が求めら

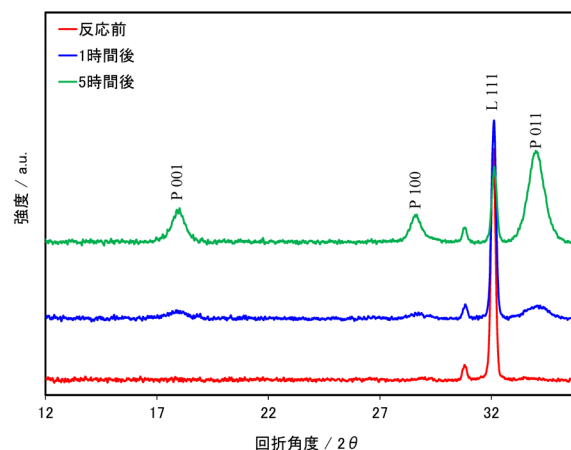


図5. 30°C・40%相対湿度雰囲気下でのフリーライムの回折図形の変化。

L: ライム (CaO), P: ポルトランダイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

れる。日本では、セメント協会発行のJCASI-01⁽¹⁸⁾において、エチレングリコールを用いた滴定法による分析法が規定されている。滴定法はフリーライムの絶対定量分析法として適用可能であるが、目視で溶液が変色する反応の終点を見極める必要があり、分析者により誤差が出やすい手法である。フリーライムは結晶性物質であることから、X線回折法により分析可能であり、例えば検量線法により定量できる (図6)。また、フリーライムは多元素同時蛍光X線分析装置にフリーライムチャンネルを取り付けることで、検量線法により多元素と同時に分析可能である⁽¹⁹⁾。さらに検量線法に加え、Rietveld解析によりフリーライムを定量分析することができる。Rietveld解析によりフリーライ

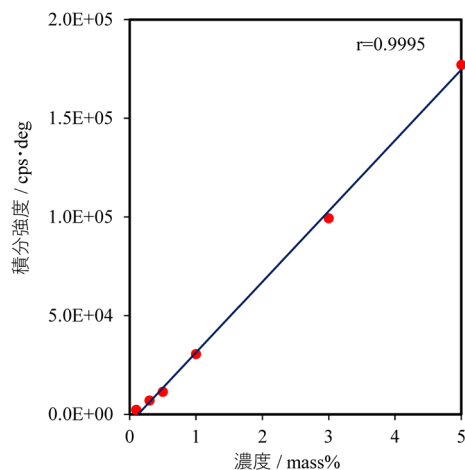


図6. フリーライムの検量線.

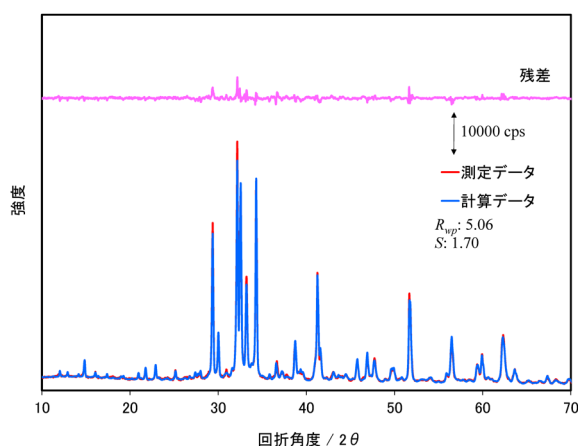


図7. フリーライムを0.5 mass%添加したNIST2687標準試料のRietveld解析結果.
測定データ (赤色), 計算データ (青色), 残差 (桃色).

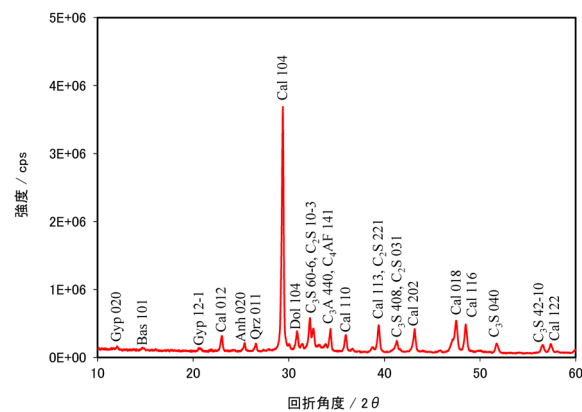
表7. Rietveld解析によるNIST2688中の主要結晶相とフリーライムの定量分析結果.

結晶相	濃度 / mass%	
	解析値	標準値
エーライト (C ₃ S: Ca ₃ (SiO ₄)O)	71.7 (0.3)	71.24±1.27
ビーライト (C ₂ S: Ca ₂ (SiO ₄))	12.8 (0.3)	12.57±1.22
アルミネート (C ₃ A: Ca ₉ (Al ₂ O ₆) ₃)	12.19 (0.9)	11.82±1.03
フェライト (C ₄ AF: Ca ₂ (AlFeO ₃))	2.55 (0.08)	2.81±0.68
アルカナイト (α-K ₂ SO ₄)	0.24 (0.08)	0.92±0.15
フリーライム (CaO)	0.47 (0.06)	0.52*

括弧内: 最小二乗法で得られる推定標準偏差 (1σ)

* 調製値

ムを分析するにあたり, NIST2687クリンカー標準試料に, 酸化カルシウム (水酸化カルシウムを1000℃で5時間焼成して作製) をフリーライムとしてクリンカー中濃度で0.5 mass%程度添加した試料を測定し,

図8. 超速乾セメントの結晶相同定結果⁽¹⁰⁾.

Anh: アンハイドライト (CaSO₄), Bas: バッサナイト (Ca(SO₄)(H₂O)_{0.5}), Cal: カルサイト (CaCO₃), C₃A: アルミネート (Ca₉(Al₂O₆)₃), C₄AF: フェライト (Ca₂(AlFeO₃)), C₃S: エーライト (Ca₃(SiO₄)O), C₂S: ビーライト (Ca₂(SiO₄)), Dol: ドロマイト (CaMg(CO₃)₂), Gyp: ジプサム (Ca(SO₄)(H₂O)₂), Qrz: クオーツ (α-SiO₂).

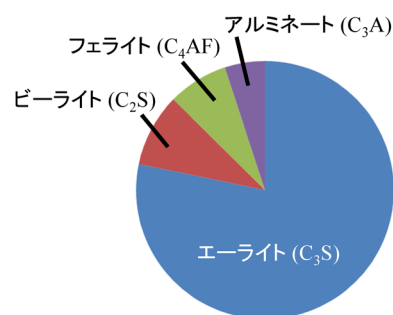
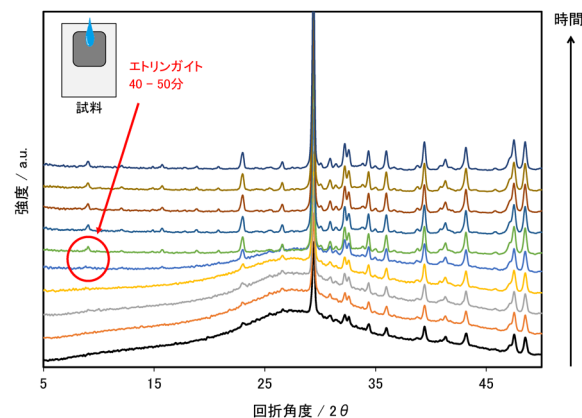


図9. 超速乾セメント中での主要4成分の割合.

図10. 硬化過程における超速乾セメントの回折図形の変化⁽¹⁰⁾.

解析を行った (図7). Rietveld解析結果より, 測定と計算プロファイル間の誤差は小さく, R_{wp} , S も低い値が得られた. 表7に主要結晶相とフリーライムの定量分析結果を示す. フリーライムと主要結晶相の解析値は, 標準値, 調製値と良く一致した. これより, Rietveld解析により1 mass%以下のフリーライムを定量可能であることがわかる.

4. 超速乾セメントの硬化過程の観察

市販の超速乾セメントの硬化過程を、X線回折法により観察した。図8に超速乾セメントの結晶相同定結果を示す⁽¹⁰⁾。超速乾セメントには10成分の結晶相（エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト、カルサイト、ドロマイト、クオーツ、ジプサム、アンハイドライト、パッサナイト）が含有していた。エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトはクリンカー成分、カルサイト、ドロマイト、クオーツは骨材由来、ジプサム、アンハイドライト、パッサナイトは石膏成分である。この超速乾セメントに対してRietveld解析を行ったところ、エーライト濃度は主要4成分の中で最も高濃度であった（図9）。表1から考えると、超速乾セメント中でのエーライトの支配的濃度は、短時間での強度発現に寄与している。そこで、超速乾セメントに水を滴下し、その硬化過程を観察した。図10に、硬化過程における超速乾セメントの回折図形の変化を示す。各回折図形は、1次元検出器D/teX Ultraにより1分間で取得した。硬化過程における特異的な結晶相として、アルミネート、ジプサム、水の反応生成物であるエトリンガイトの回折ピークが、反応開始40–50分後の回折図形上に明瞭に観測された。一般的なセメントでは、硬化過程においてエトリンガイトの回折ピークを明瞭に観測するには、超速乾セメントと比べてより長時間必要とする。これより、X線回折法により超速乾セメントの硬化過程を観測することが可能であった。

5. X線回折と蛍光X線分析用共通試料ホルダー

通常、X線回折法、蛍光X線分析法では別々の試料調製が行われているが、プレス機により粉末試料を圧縮して作製したプレス試料を、X線回折と蛍光X線分

析用の共通試料として使用できる⁽²⁰⁾。図11に共通試料ホルダーの写真を示す。蛍光X線分析用（波長分散小型蛍光X線分析装置：Supermini200）の試料ホルダーにセットされたプレス試料は、試料ホルダーを途中で分離することでX線回折用（デスクトップX線回折装置：MiniFlex）として分析できる。セメントを共通試料ホルダーに充填し、X線回折、蛍光X線分析の両分析を行うことで、クリンカーの主要成分のRietveld解析に役立たせることができる。以下の式として示すBogue法では、元素分析結果から主要成分組成を計算できる。

$$\begin{aligned} C_3S &= 4.0701CaO - 7.6024SiO_2 - 6.7187Al_2O_3 \\ &\quad - 1.4297Fe_2O_3 \\ C_2S &= -3.0710CaO + 8.6024SiO_2 + 5.0683Al_2O_3 \\ &\quad + 1.0785Fe_2O_3 = 2.8675SiO_2 - 0.7544C_3S \\ C_3A &= 2.6504Al_2O_3 - 1.6920Fe_2O_3 \\ C_4AF &= 3.0432Fe_2O_3 \end{aligned}$$

Bogue法は1929年に提唱されたクリンカー成分の実験的定量計算手法であり、実際のクリンカーの組成とは必ずしも一致しないことが多いが、主要結晶相組成比を計算することができる。そこで、蛍光X線分析から得られた元素分析をBogue法の式に代入し、得られた主要成分組成をスケール因子に変換することで、Rietveld解析のためのスケール因子の初期値を計算した。Rietveld解析におけるスケール因子は定量値に関連する数値であり、通常はソフトウェアが自動で推定するスケール因子を初期値として利用できるが、Bogue法を組み合わせることでその初期値を推定することで、より正確な主要結晶相の解析を行うことができる。ソフトウェアでは、蛍光X線分析結果をCSVファイルとして読み込むことで、Bogue法からスケール因子の初期



図11. デスクトップX線回折装置MiniFlexと波長分散小型蛍光X線分析装置Supermini200用共通試料ホルダー。

表8. Rietveld解析とBogue法を組み合わせたNIST2688標準試料中の主要結晶相の定量分析結果.

結晶相	濃度／mass%		
	Bogue法からスケール因子を推定	任意にスケール因子を設定	標準値
エーライト (C ₃ S)	64.2 (0.3)	72.3 (0.5)	64.95±1.04
ビーライト (C ₂ S)	18.2 (0.4)	12.4 (0.7)	17.45±0.96
アルミネート (C ₃ A)	5.26 (0.17)	4.0 (0.2)	4.99±0.50
フェライト (C ₄ AF)	12.30 (0.17)	11.2 (0.3)	12.20±0.84

括弧内：最小二乗法で得られる推定標準偏差 (1 σ)

値を自動で計算する．表8に，Bogue法からスケール因子の初期値を推定した場合，任意にスケール因子を設定した場合のNIST2688標準試料中の主要結晶相の定量分析結果を示す．Bogue法からスケール因子の初期値を推定して得られた主要結晶相の定量分析結果は，任意にスケール因子を設定した場合と比べて標準値と良く一致していることがわかる．Bogue法からRietveld解析におけるスケール因子の初期値を推定することで，スケール因子の初期値を任意に設定することなく，より正確な解析結果を得ることができる．

6. まとめ

X線回折法によりセメント試料の解析を行った．Rietveld解析を組み合わせることで，主要結晶相，フリーライムを定量することが可能であった．また，高速1次元検出器を用いることで，フリーライムなどの組成が変質することなく短時間で回折図形を取得することができる．さらに，短時間でのデータ取得は，セメントの硬化過程反応を観測することにも役立つ．通常は，X線回折用，蛍光X線分析用に別々に試料調製を行うが，X線回折，蛍光X線分析用の共通試料ホルダーを用いることで，試料を別々に準備することなく，同一試料の測定が可能である．クリンカー成分の組成解析法であるBogue法をRietveld解析に組み合わせることで，主要結晶相のより正確な定量分析結果を得ることができる．このように，X線回折法はセメントの解析に対して，非常に有効な手法であることがわかる．

参考文献

- (1) R. M. Pulselli, E. Simoncini, R. Ridolfi and S. Bastianoni: *Ecol. Indicators*, **8** (2008), 647–656.
- (2) M. F. Ba, C. X. Qian and Y. Zhuang: *Constr. Build. Mater.*, **29** (2012), 438–443.
- (3) C. P. Yang: *Eng. Geol.*, **75** (2004), 1–14.
- (4) J. Gebauer and A. B. Harnik: *Cement Concr. Res.*, **5** (1975), 163–170.
- (5) セメントの常識：一般社団法人セメント協会 (2009).
- (6) A. Ghose and P. Barnes: *Cement Concr. Res.*, **9** (1979), 747–755.
- (7) R. H. Bogue: *Ind. Eng. Chem.*, **1** (1929), 192–197.
- (8) 本間 寿：リガクジャーナル，**49** (2018), No. 2, 20–27.
- (9) ASTM C-114-18, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*.
- (10) A. Ohbuchi, T. Konya and G. Fujinawa: *Pow. Diffr.*, **28** (2013), 233–237.
- (11) H. M. Rietveld: *J. Applied Cryst.*, **2** (1969), 65–71.
- (12) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990), 485–491.
- (13) 大淵敦司，山田康治郎，朝倉秀夫，戸松一郎，村田 守：耐火物，**66** (2014), 547–552.
- (14) A. G. De La Torre, S. Bruque and M. A. G. Aranda: *J. Applied Cryst.*, **34** (2001), 196–202.
- (15) 大淵敦司，葛巻貴大，中村利廣：分析化学，**68** (2019), 609–614.
- (16) F. H. Chung and R. W. Scott: *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 225–230.
- (17) W. A. Dollase: *J. Appl. Cryst.*, **19** (1986), 267–272.
- (18) JCSA I-01 遊離酸化カルシウムの定量方法：一般社団法人セメント協会 (1997).
- (19) 渡辺 充：リガクジャーナル，**50** (2019), No. 2, 10–11.
- (20) A. Ohbuchi: *Inter. Cement Review*, (2014), 57–60.