

XRD によるセメント試料の定量分析

○江村 望^{a)}

^{a)}長岡技術科学大学 技術支援センター

1.はじめに

セメントは水との混和で硬化する性質をもった粉末であり、石灰石や粘土等を焼成して作る「クリンカー」に、石膏やその他の成分を混ぜて作られる^[1]。その組成によって異なる硬化時間や強度のセメントが存在し、用途によって使い分けられている。XRD を用いた定量分析には、標準試料を用いて検量線から定量を行う手法や、最強線の RIR 値をもとに定量結果を得る RIR 法があるが、セメントは組成が複雑かつ主要な回折ピークが重なってしまうことから、近年では回折プロファイル全体をフィッティングする Whole Powder Pattern Fitting 法（以下、WPPF 法）やリートベルト解析を用いた定量が使われるようになった^[2]。WPPF 法およびリートベルト解析を行うためには解析ソフトや結晶構造データベースが必要であるが、いずれも有償・無償のものが様々ある。

本発表では、セメント試料の XRD 測定を行い、複数のソフトウェアとデータベースに基づいた WPPF 法およびリートベルト解析による定量分析を試みた成果を報告する。

2.試料

試料は本学で建設系の研究室を支援している技術職員に依頼し、市販されている普通ポルトランドセメント（太平洋セメント製）および早強ポルトランドセメント（宇部三菱セメント製）を入手した。これらのセメントはいずれも未水和で、湿度をコントロールした部屋に長期間保管されていたものである。

3.実験

表 1 の条件で XRD 測定を行い、XRD プロファイルを取得した（図 1）。得られた結果について、リガクの SmartLabStudio II（以下、SLS II）を使用し、先行研究^{[2][3][4][5]}を参考にしながら含まれている結晶相同定を行った。この際、データベースは無償の Crystallography Open Database（以下、COD）を使用した。加えて、有償データベースである ICDD の PDF-2 に基づいた結晶相同定も実施した。

相同定の結果をもとに定量分析を行った。定量分析は SLS II に加え、オープンソースソフトウェアの Profex でも実施し、使用するソフトウェアとデータベースの組み合わせを 3 種類（SLS II + PDF-2、SLS II + COD、Profex + COD）にして結果を比較した。

表 1. XRD 測定時の条件

X線管球	Cu (K α 1単色化)
X線出力	45kV, 200mA
測定角度 (2 θ)	5° - 80°
Speed	1.00° /min
Step	0.01°
入射スリット	1/6°
長手制限スリット	10 mm
受光スリット1	20 mm
受光スリット2	Open

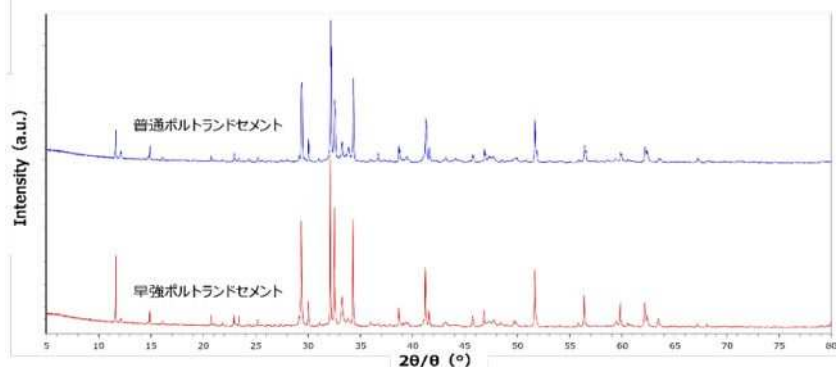


図 1. セメント試料 2 種類の XRD プロファイル

4.結果

結晶相同定の結果、いずれのセメントもクリンカーの主成分であるエーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、略号：C3S)、ビーライト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、略号：C2S)、アルミネート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、略号：C3A)、フェライト ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、略号：C4AF) がその組成の大部分を占めているほか、石膏成分であるジプサム ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、バサナイト ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)、アンハイドライト (CaSO_4)、その他成分としてカルサイト (CaCO_3) が確認された。

定量分析の結果を表 2 に示す。解析の際、結晶多形の知られているエーライトは M3 型と M1 型の合算値、アルミネートは直方晶と立方晶の合算値を定量結果とした。また、ビーライトは β 型のデータを使用した。使用した解析ソフトウェアとデータベースの組み合わせによって結果に差が生じた。普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントの結果を同一解析条件同士で比較すると、早強ポルトランドセメントではビーライトが相対的に少なく、反対にアルミネートの量が多い結果が得られた。

表 2. 定量分析の結果

解析条件	試料	普通ポルトランドセメント			早強ポルトランドセメント		
	ソフトウェア	Profex	SLS II	SLS II	Profex	SLS II	SLS II
	データベース	COD	COD	PDF-2	COD	COD	PDF-2
定量結果 (wt %)	C3S	58.012	65.04	47.1	58.39	60.41	73.35
	C2S	16.49	12.2	22.6	4.48	0.7	5.0
	C3A	6.84	7.8	11.2	15.2	19.4	12.9
	C4AF	9.82	6.8	8.2	9.73	9.1	2.09
	Gypsum	1.529	1.96	4.19	2.021	2.47	2.4
	Bassanite	2.06	2.03	2.3	0.973	3.8	0.65
	Anhydrite	0.189	0.1	0.61	0.319	1.4	1.1
	Calcite	5.05	4.1	3.8	8.89	2.7	2.21
信頼度因子	Rwp	8.87	8.63	10.6	7.64	7.85	9.9
	Rp	4.36	6.43	7.59	4.53	5.94	7.03
	S	2.0344	1.9405	2.014	1.6865	1.5675	1.8708

謝辞

本研究は「技学コアファシリティネットワーク (JPMXS0440900025)」で共用された機器を利用した成果です。

参考文献

- [1] 一般社団法人セメント協会：セメントの常識. 2020.
- [2] 大淵 敦司, 葛巻 貴大, 笠利 実希: X線回折法によるセメントの分析. リガクジャーナル, **51** (2) (2020), 10-17.
- [3] Tobias Dorn, Tamino Hirsch, Dietmar Stephan: Working mechanism of calcium nitrate as an accelerator for Portland cement hydration. J. Am. Ceram. Soc., **106** (1) (2022), 752-766.
- [4] G. Le Saoût, V. Kocaba, K. Scrivener: Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. Cem. Concr. Res., **41** (2011), 133-148.
- [5] M.-N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, M. Courtial, G. Gasecki, M. Signes-Frehel: Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker, 2. modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge. Cem. Concr. Res., **36** (2006), 54-64.