

X線回折によるセメントクリンカー中の 鉱物組成の定量について

田代 忠一* 池田 攻*

On the Quantitative Determination of Minerals in Cement Clinker by X-ray Diffraction

Chuichi TASHIRO and Kō IKEDA

Abstract

In order to determine quantity of clinker minerals and raw materials in clinker, internal standard technic of X-ray diffraction was examined. The cement clinkers prepared from mixture of lime, quartz and alumina were burned at temperature from 1,000°C to 1,600°C for one hour every 100°C.

Using calibration curves prepared from mixture of fluorite and synthetic clinker minerals, lime, quartz, tridymite tricalcium aluminate, wollastonite, γ B-lite, β B-lite and A-lite in the clinkers was determined.

On the other hand, quantity of lime, quartz and β B-lite was checked up by other methods. The result obtained from the X-ray analysis was generally equal to the data from other methods.

It may be concluded that X-ray diffraction analysis is successfully applied to determine the quantity of clinker minerals and raw materials in clinker, and also is useful for study of chemical reaction between raw materials during cement burning.

1. 緒 言

セメントクリンカー組成鉱物をX線回折によって定量しようとする試みはクリンカー組成鉱物の回折線の重複性、定量する鉱物と検量線作成に用いられる鉱物の結晶度、微量成分の差、さらにはX線回折線強度の再現性などの困難性にもかかわらず、山口¹⁾²⁾³⁾Von E. M.⁴⁾らによってその実用への可能性が明らかにされている。

本研究は上記のセメントクリンカー組成鉱物のみならず、さらに複雑な鉱物組み合わせが予想されるセメントクリンカー生成途上の鉱物相、ならびに未反応原料鉱物などについてX線回折による定量を試みたもので、原料の易焼成やセメントクリンカーの生成機構の解明に利用しようとするものである。

以上の目的のために、筆者らはセメント原料の基本的組み合わせと考えられる石灰、石英、アルミナを白色セメント組成に調合し、1,000°Cから1,600°Cまで100°C間隔でおのおのについて1時間焼成し、それ

らクリンカー中の鉱物組成を螢石を内部標準物質に用いた内部標準法によって定量を行なった。

このほかクリンカー中の遊離石灰、遊離無水珪酸鉱物および β B-liteなどについては別の方法によって定量を行ない、X線による定量値と比較し、セメントクリンカー中の鉱物組成の決定にたいする定量X線回折の適用について検討した。

2. 実験方法

2.1 内部標準法

定量X線回折は試料の吸収係数や密度の影響を無視できる内部標準法⁵⁾を用いた。被測定相の濃度は次式で表わされる。

$$C_m = C'_m / C'_r \cdot I'_r / I'_m \cdot C_r \cdot I_m / I_r$$

C_r, C'_r : 2試料中の標準物質の量

C_m, C'_m : 2試料中の被測定相の濃度、

C'_m は既知

I_r, I'_r : 2試料中の標準物質の回折線

* 資源工学教室

強度

I_m, I'_m : 2試料中の被測定相の回折線強度

I'_m は C'_m の回折線強度

すなわち、一連の試料にすべて同じ割合の標準物質を加えた場合、2試料で被測定相の濃度 C_m が I_m/I_r の強度比の比例関係で求められる。

X線回折に供した試料は鉱物の不均一な混合と方向性などからくる誤差をさけるためメノウ乳鉢で充分微粉砕した後、アセトンを用いて湿式混合し入念に調整した。X線回折強度の測定は積分強度を使用し計数落としの補正を行なった。バックグラウンド・レベルの決定、重複回折ピークの分離などについては飯高の資

料⁶⁾によつた。

つぎに、標準物質はその回折線が被測定鉱物の回折線となるべく重複せず、しかも反射強度が適当に強く可及的に似たものを選ぶべく種々検討した結果、最も適当と考えられる螢石を使用した。螢石のおもな回折線はFig. 1にみられるようにCuK α 線で20°から60°まで28.3° (111), 47.1° (220), 55.5° (311)のみで、クリンカー中に生成される鉱物の回折線とほとんど重複しない。

2・2 クリンカーの調査と標準鉱物の合成

測定に供したクリンカーは石灰、石英、アルミナを出発原料とする白色セメント組成の、 $HM=2.2$, $SM=5.0$ で化学成分はつぎのとおりである。

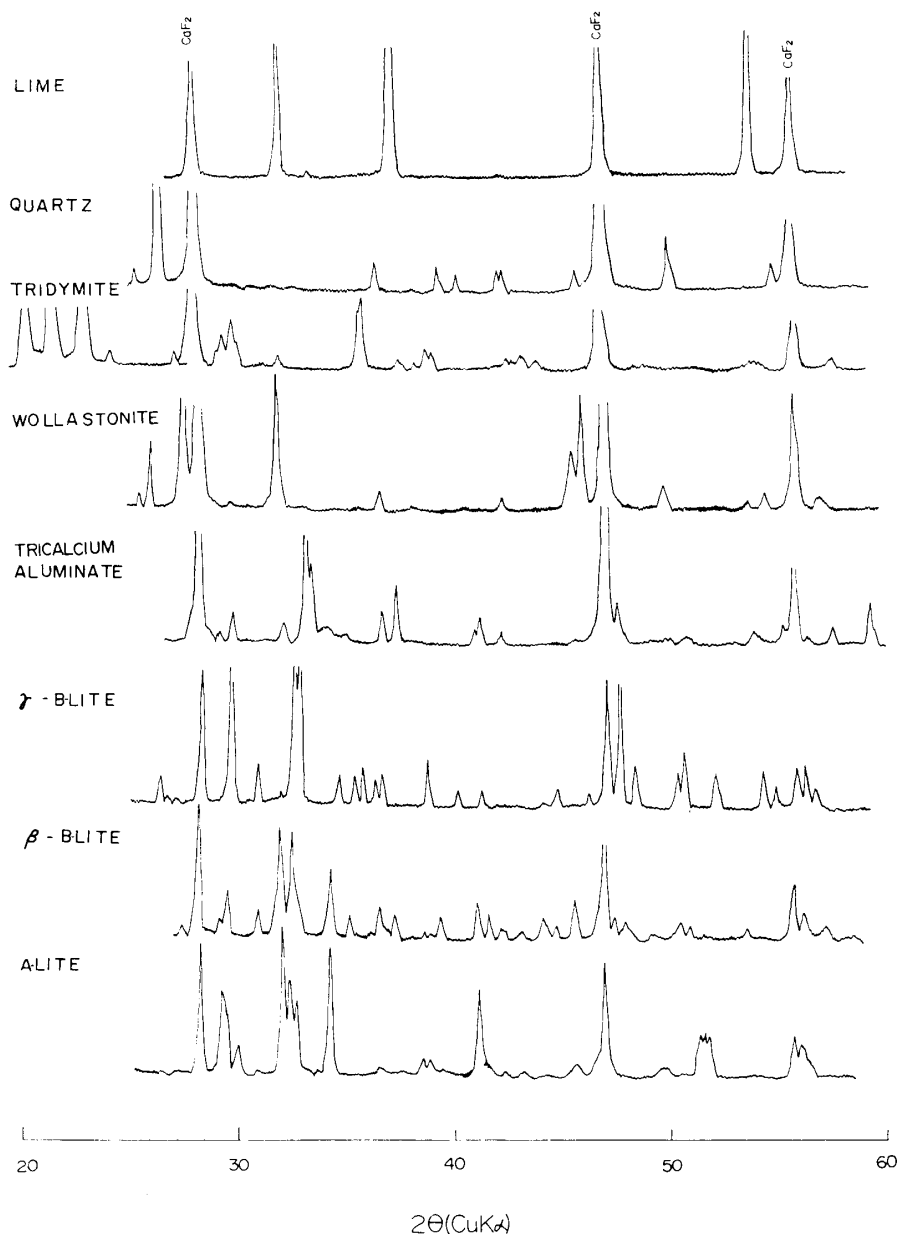


Fig.1 X-ray powder patterns of mixtures of synthetic mineral and fluorite

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total
68.75	26.04	5.21	100.00

3. 実験結果

出発原料の石灰は特級炭酸カルシウムを1,100°Cで1時間焼成し脱炭酸させたもの、石英は光学ガラス用珪砂、またアルミナは特級試薬を用いた。これらの出発原料を上記の割合で混合し、アセトンにて湿式混合した後蒸留水を加えて径1 cmのペレットにして1,000°Cから1,600°Cまで100°C間隔で1時間焼成した。

つぎに検量線作成に要した標準鉱物は上記の原料を使用し、下記の条件にて合成した。

- 石灰：特級試薬炭酸カルシウムを1,450°Cで5時間焼成した。
- トリジマイト：石英にNa₂CO₃を1%混合し、1,100°Cで24時間焼成後、さらに1,400°Cで5時間焼成した。
- 珪灰石：所定の調合物を1,500°Cで5時間焼成した。
- アルミン酸三石灰：調合物を1,450°Cで5時間焼成し炉中冷却した。
- γ B-lite：調合物を1,500°Cで3時間焼成し空冷した。
- β B-lite：γ B-liteを1,000°C 3時間再加熱し空冷した。
- A-lite：所定の調合物を1,500°Cで24時間焼成した。途中3回磨砕混合し炉中冷却した。

上記鉱物の同定はX線回折ならびに検鏡によって行なった。各合成鉱物のX線回折はFig. 1に示した。

3・1 クリンカー中の鉱物組成

クリンカー中の鉱物の組み合わせは検量回折線の重複性とその強度を調べるため確認しなければならない。X線回折ならびに検鏡によって確かめた鉱物組み合わせはFig. 2のごとくである。クリンカーのX線回折結果はFig. 3に示してある。

Fig. 2から明らかなように、1,400°C前後を境とし、低温側のクリンカー中には未反応原料鉱物、トリジマイト、珪灰石、アルミン酸三石灰、γ B-lite、β B-liteなどがみられるが、高温側ではβ B-lite、A-lite、アルミン酸三石灰と僅量の未反応原料鉱物からなっている。このほか、高温側のクリンカー中には顕微鏡下でガラス物質も認められるが、今回の測定では直接定量できないので省略した。なお、同図中の1600°C焼成クリンカー中の遊離石灰の確認はJCEAS 醜酸アンモン法、また1,100°C、1,500°C焼成クリンカー中のトリジマイト、1,000°C焼成クリンカー中のβ B-lite はいずれも検鏡にて確かめたものである。

3・2 測定に必要な回折線の選定

測定回折線の選定は被測定鉱物がそれぞれ特有の回折線をもち、強度も大きく、また結晶度による変動にたいしても比較的影響が少ない回折線が望ましいが、Fig. 1から明らかなようにクリンカー鉱物の組み合わせではその大部分が重複し、各鉱物相特有の回折線は少ない。とくに各温度焼成のクリンカーを通じて利用できる回折線は原料鉱物を除けばほとんどない。鉱物

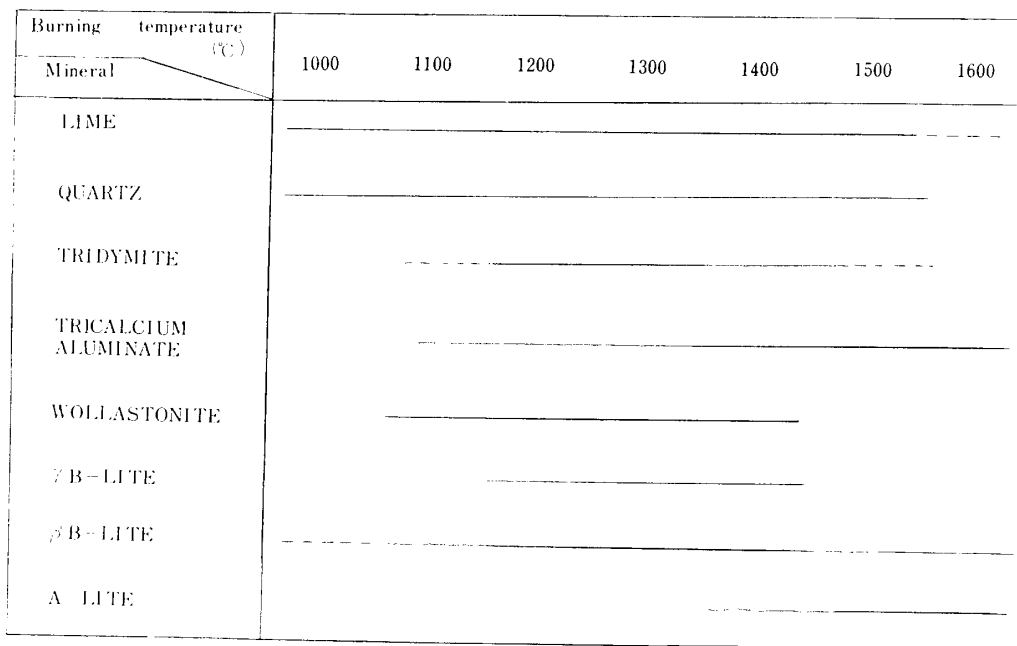


Fig.2 Mineral assemblage in clinkers

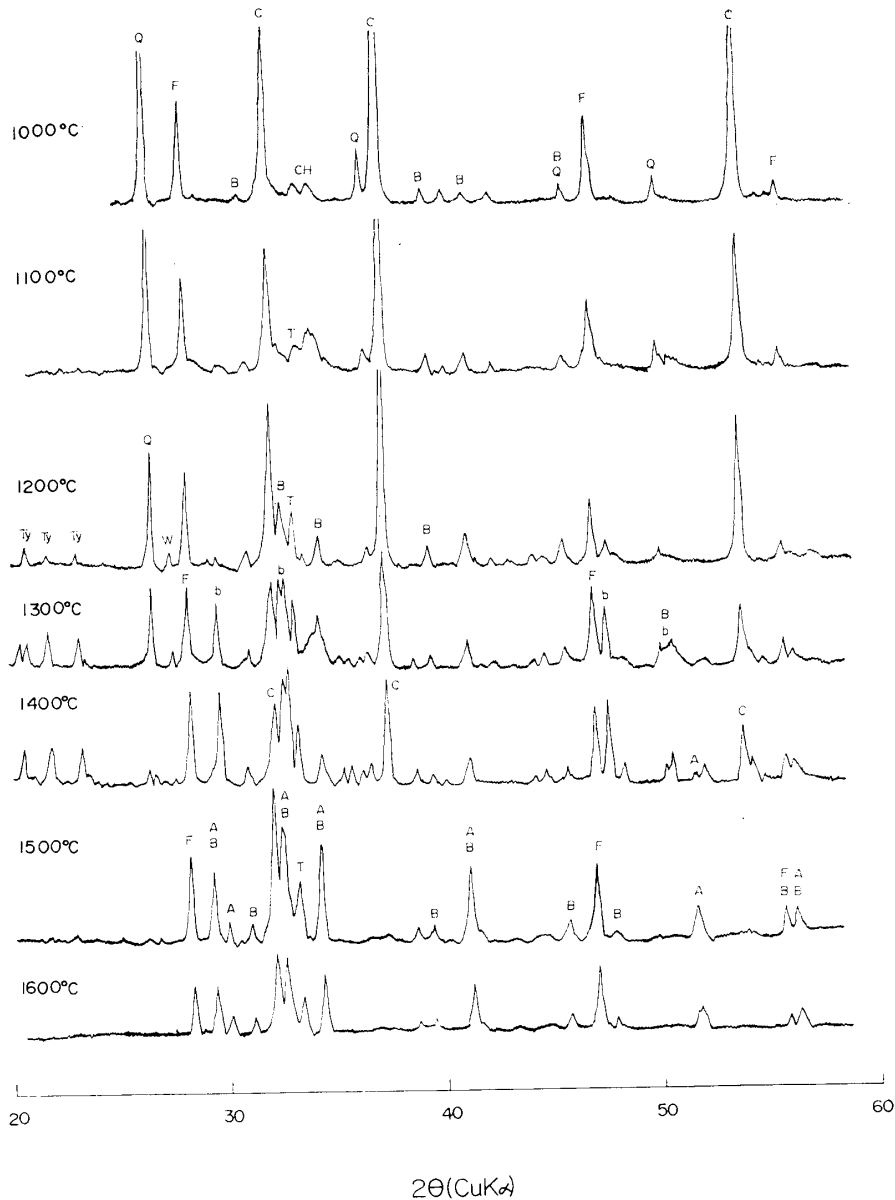


Fig.3 X-ray powder patterns of clinkers

C: Lime Q: Quartz Ty: Tridymite CH: Calcium hydroxide
 T: Tricalcium aluminate W: Wollastonite b: γ B-lite B: β B-lite
 A: A-lite F: Fluorite

組み合わせと回折線の重複性やその強度を考慮して検量のために選んだ各鉱物相の回折線はつぎのようである。角度はCuK α 線の 2θ である。

石 灰: 全試料を通じて 53.9° である。空气中に放置すればその一部はCa(OH) $_2$ となる。Ca(OH) $_2$ の場合は 34.2° で測定可能である。しかしながら焼成後直ちにX線回折測定を行なえば石灰の水酸化はきわめて少ない。

石 英: 全試料を通じて 26.6° 、回折強度

大で測定が容易である。

トリジマイト: 全試料を通じて 20.66° 、標準試料と被測定相とのポリタイプ⁸⁾が予想され測定値は正確でない。

珪 灰 石: 全試料を通じて 27.5° 、回折強度大で測定が容易である。

アルミン酸三石灰: 全試料を通じて 33.1° 、しかし γ B-lite が混在する場合には一部が重複するので分離が必要となる。 59.2° は補助的に有効である。

- γ B-lite : 32.7°はアルミン酸三石灰と一部重複するので分離が必要である。回折強度は大である。29.6°および48.3°は補助として有効である。
- β B-lite : 31.0°は γ B-liteとの混在を除けば利用可能である。
34.3°はA-liteとの混在を除けば有効である。混在している場合、51.2°~51.6°で測定したA-lite分を差し引くことによってB-liteの測定が可能となる。
39.4°は石英との混在を除けば有効である。
41.2°はA-liteの存在に注意すれば使用可能である。A-liteが存在する場合34.3°と同様に51.5°で測定したA-lite分を差し引きB-liteの測定が可能である¹⁾。アルミン酸三石灰にも注意が必要である。45.6°は石英、珪灰石の混在を除けば利用可能である。一般にB-liteの回折線は他と重複するのみならず強度が弱く誤差を招き易い。
- A-lite : 29.4°はアルミン酸三石灰と一部重複する。 β B-liteとの分離が必要である。
51.2°~51.6°は全試料を通じて利用できる。回折強度も大きく測定しやすい。本回折線はA-lite中の微量成分により変化する⁹⁾¹⁰⁾が一括して測定を行った。
30.0°は γ B-liteとの分離を必要とするが γ B-liteとA-liteとの組み合わせは少ないので利用可能である。
上記B-lite, A-liteの回折線の大部分はアルミン酸三石灰の弱い回折線と重複するが、アルミン酸三石灰の全量が少ないため影響はほとんどないと考えられる。
- 螢石 : 28.3°と47.1°は回折強度が大きくクリンカー組成鉱物の回折線とほとんど重複しない。

3・3 検量線の作成

検量線を作成するため標準鉱物と内部標準物質の螢石との混合比 C'_m/C'_r は測定対象のクリンカー中に生成が予想される各鉱物量とクリンカー中の螢石量との量比に近似するTable 1の値を選んだ。クリンカーに混

Table 1 Mixing ratio of synthetic standard minerals and fluorite for calibration curves

Mineral	Mixing ratio (C'_m/C'_r)			
Lime	1	2	3	
Quartz	0.5	1	2	
Tridymite	0.3	0.5	1	
Wollastonite	0.5	1	2	
Tricalcium aluminate	0.5	1	2	
γ B-lite	1	2	5	
β B-lite	1	2	3	5
A-lite	1	2	4	5

合した螢石量は10%である。Table 1に示した混合物のX線回折の一部はFig. 1のようである。これらの C'_m/C'_r とそれらの強度比 I'_m/I'_r の関係から得られる直線を最小2乗法によって求めるとTable 2のようになる。

上記強度比の測定に際しては、 I'_m と I'_r はできるだけ近似の位置にあるような回折線を選んで測定時の実験装置からくる誤差その他 Bragg 角、試料の形状などからくる誤差を少なくした。なお、回折線の強度測定については試料のつめ換え、読み取りなどからくる誤差も考えられるので石英、螢石比が1:1の場合について3回測定してみたが、石英量として0.9%の誤差範囲であった。また走査速度の変化にもとづく強度比測定誤差は 2θ が1°/min, 0.5°/min, 0.25°/minの場合の走査で石英量として1.5%であった。

3・4 定 量

クリンカー中の被測定鉱物と螢石の回折強度比 I'_m/I'_r 、ならびに前記検量線を用いて定量した各クリンカー中の鉱物組成はFig. 4に示してある。同クリンカーについて別法にて測定した遊離石灰、遊離無水珪酸鉱物量および β B-liteはTable 3に示してある。測定方法はつぎのようである。

遊離石灰: JCEAS 1—01 醋酸アンモン法によって定量した。

遊離無水珪酸鉱物: 石英、トリジマイトを対象として測定したもので Conc HCl にてクリンカーを処理後、濾過して濾紙を灰化した。ついで Na_2CO_3 5%溶液にて5分間煮沸し珪酸ゲルを溶解した後濾過して重量法によって定量した。石英の Na_2CO_3 5%溶液にたいする溶解度は100°C 5分間で0.09%

Table 2 Data for calibration

Mineral	Indexing of reflection			Equation of calibration curve ($x=C_m/C_r$)
	2θ (CuK α)	d(Å)	h k l	
Lime	53.9	1.70	220	$I_{L53.9}/I_{F28.3}=0.530x+0.093$
Quartz	26.6	3.35	101	$I_{Q26.6}/I_{F28.3}=1.100x+0.067$
Tridymite	20.7	4.30	042,220	$I_{T20.7}/I_{F28.3}=0.650x-0.003$
Wollastonite	27.5	3.30		$I_{W27.5}/I_{F28.3}=0.519x+0.004$
Tricalcium aluminate	33.1	2.70	440	$I_{T33.1}/I_{F28.3}=0.549x+0.004$
γ B-lite	29.6	3.01	130	$I_{B29.6}/I_{F28.3}=0.294x+0.064$
	32.7	2.73	112	$I_{B32.7}/I_{F28.3}=0.244x-0.007$
	48.3	1.88	240	$I_{B48.3}/I_{F47.1}=0.056x+0.063$
β B-lite	31.0	2.88	102	$I_{B31.0}/I_{B28.3}=0.064x+0.004$
	34.3	2.61	130	$I_{B34.3}/I_{F28.3}=0.182x+0.053$
	39.4	2.28	032	$I_{B39.4}/I_{F47.1}=0.060x-0.006$
	41.2	2.19	013	$I_{B41.2}/I_{F47.1}=0.091x+0.025$
	45.6	1.98	222	$I_{B45.6}/I_{F47.1}=0.105x+0.002$
A-lite	29.4	3.04	401,221	$I_{A29.4}/I_{F28.3}=0.278x+0.065$
	30.0	2.93	402,220	$I_{A30.0}/I_{F28.3}=0.074x-0.007$
	51.5	1.77	040	$I_{A51.5}/I_{F47.1}=0.176x+0.021$
Fluorite	28.3	3.15	111	(Standard mineral)
	47.1	1.93	220	

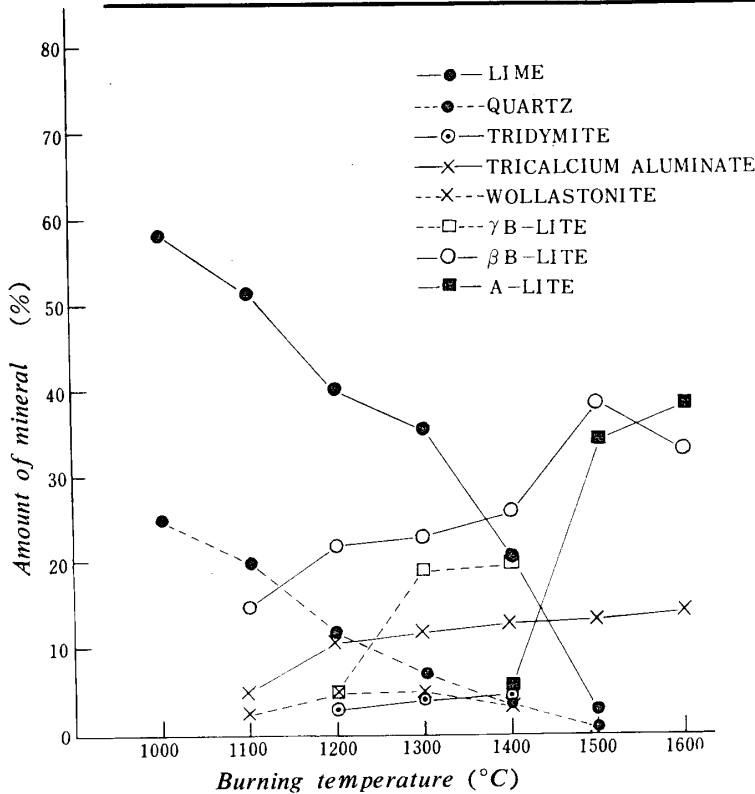


Fig. 4 Relation between amount of minerals determined by X-ray diffraction and burning temperature

であった。なお、ガラス相が生成されると思われる1,400°C以上については本法は適用が困難となる。

β B-lite : 鏡下にてポイントカウンティング法により測定した。

Table 3 から明らかなよう X線回折によって求めたクリンカー中の鉱物量とその他の方法によって求めた値はきわめて近似する。すなわち、遊離石灰については両測定法の差の絶対値は最小が0.3%、最大1.7%、平均0.8%、石英では最小0.3、最大2.8、平均1.7%、また β B-lite については平均1.5%である。

以上の結果から、セメントクリンカーの鉱物組成の定量にたいして内部標準法によるX線回折はきわめて効果的であることがわかった。なお、今回研究を行なったセメント原料間の反応過程についての考察は別報にて報告する。

Table 3 Comparison of amount of minerals determined by X-ray diffraction and other analysis

Mineral (%) Method Burning temperature (°C)	Free lime		Quartz		β B-lite	
	X-ray	Anmonium acetate*	X-ray	Hydrochloric acid	X-ray	Point counting
1000	58	58.3	24	26.0		
1100	51	51.4	20	19.7		
1200	40	38.3	12	13.8		
1300	35	34.3	7	9.8		
1400	21	21.9	3.5	**		
1500	3	4.0	1	**	38	40
1600	**	0.7	—	**	33	32

* ICEAS 1—01

** Analysis is inapplicable

4. 結 語

石灰、石英、アルミナなどを出発原料とするセメントクリンカーについて螢石を内部標準物質とする定量X線回折を試みたが、本測定はクリンカーの組成鉱物のみならず、セメントクリンカー生成途上の鉱物相や未反応原料鉱物の定量も可能であり、原料の易焼成ならびにクリンカーの生成機構に関する問題の解明に十分利用でき得るものと考えられる。しかし厳密な定量については標準鉱物とクリンカー中の被測定鉱物の結晶の性質の差などに起因する問題点があり多くは期待できない。

謝辞 本研究を行なうにあたって、X線回折にご便宜を与えられた当学島徹史助教授、また実験に協力をいただいた坂本豊工学士に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 山口悟郎, 高木茂榮, 吉住素彦, 宮尾栄一:
セメント技術年報 **XXI**, 119 (1967).
- 2) 山口悟郎, 鈴木一考, 宮部文子:
セメント技術年報 **XI**, 28 (1957).
- 3) 山口悟郎, 竹本四博, 内川浩, 高木茂榮:
セメント技術年報 **XIII**, 62 (1959).
- 4) Von Euw, M.: *Silicates Indust.* **23**, 647 (1958).
- 5) A. Guinier: X線結晶学の理論と實際
理学電機 (1967) P.305.
- 6) 飯高洋一: 鉱物学雑誌 **3**, 244 (1957).
- 7) 山口悟郎, 宮部文子, 天野勝江, 小松進:
窯業協会誌 **65**, 99 (1957).
- 8) M. Sato: *Miner. Jour.* **4**, 115, 225 (1964).
- 9) 山口悟郎, 内川浩, 河村繁雄: 窯業協会誌 **70**, 209 (1962)
- 10) M. Bigare, A. Guinier et al.: *J. Am. Ceram. Soc.*
50, 609 (1967).

(昭和43年11月20日受理)