

X線回折外部標準法によるセメント系材料の結晶相と非晶質の定量分析

日鉄住金セメント(株) 正会員 ○佐川 孝広
北海道大学大学院工学研究院 フェロー会員 名和 豊春

1. はじめに

セメント系材料の水和反応はコンクリートの基礎をなす現象であり、その評価には現在までに様々な手法が提案されている。特に近年では、X線回折(XRD)リートベルト法がセメント系材料のキャラクタリゼーションや硬化体中の構成鉱物の反応率や水和生成物量の測定といった水和反応解析へ活用されている。リートベルト法は定量対象相の合計が100%となる定量手法であり、試料中の非晶質は定量対象外となる。しかし、既知量の内部標準物質を混合した試料のリートベルト解析により、非晶質を含めた鉱物の絶対含有量および非晶質量を測定することができる。

他方、標準物質単独で測定したXRDプロファイルを外標準として対照することで、試料中の非晶質量を算定可能である。内部標準または外部標準法により測定したセメントクリンカー中の非晶質量は、3%程度¹⁾から20%程度²⁾までと様々な値が報告されている。また、セメント系材料の水和反応解析においては、主要な水和生成物であるC-S-Hは低結晶性で、その結晶構造は十分に明らかにされていないことから、一般には非晶質と見なされる。内部標準法によるセメント系材料の水和反応解析は数多く報告されているが、外部標準法の適用も行われている^{3,4)}。

本研究では、XRDリートベルト解析の内部標準法および外部標準法により、各種セメント系材料の非晶質量、硬化体中の未反応鉱物量や水和生成物量の測定を行い、比較検討した。

2. 実験概要

2.1 測定試料

本研究では、非晶質量の測定に各種ポルトランドセメント5試料、900°C30分の加熱処理を行ったスラグ微粉末(BFS)7試料を用いた。また、セメント硬化体中の非晶質量およびセメント鉱物、BFS反応率、水和生成物量の測定として、普通セメント硬化体、BFSを40%混合した高炉セメント硬化体の各4材齢の試料を用いた。この硬化体試料は文献5)と同一である。

2.2 外部標準法

外部標準には平均粒径3μmのコランダム(α - Al_2O_3)を用いた。まず、標準物質単独のXRD測定とリートベルト解析を行い、得られたスケールファクターの値を用いて式[1]により標準物質のfactor Gを算定した。さらに、未水和セメントおよび水和試料のリートベルト解析結果から、試料中の化合物jについて、式[2]を用いて結晶量 c_j を算定した。

$$G = s \frac{\rho V^2 \mu}{c} \quad [1]$$

$$c_j = s_j \frac{\rho_j V_j^2 \mu_{\text{sample}}}{G} \quad [2]$$

ここに、s:スケールファクター ρ :密度(g/cm^3) V :単位格子体積(cm^3) μ :質量吸収係数(cm^2/g)

c:100(wt%) G :標準物質のfactor($\text{cm}^5/\text{wt}\%$) c_j :化合物jの結晶量(wt%)

式[1]でのs, ρ , V および μ は標準物質、式[2]では化合物jの値であり、 μ_{sample} は化学組成より求めた試料全体の平均質量吸収係数となる。したがって、算定には試料の化学組成が既知である必要がある。水和試料については、結合水量の測定結果を H_2O 量として、 H_2O を含んだ試料全体の質量吸収係数を算定した。試料中の各化合物について式[2]より結晶量を算定し、全体(100%)から各化合物の結晶量の合計を差し引いた値が試料中の非晶質量となる。セメント鉱物の反応率は、未水和セメント中の c_j と水和試料中の c_j との比により算定した。スラグ反応率は、結晶化した未水和スラグ鉱物量 c_j の合計値と

キーワード X線回折, 外部標準法, 非晶質量, 反応率

連絡先 〒050-8510 北海道室蘭市仲町64 日鉄住金セメント(株) 製品開発部 TEL 0143-44-1697

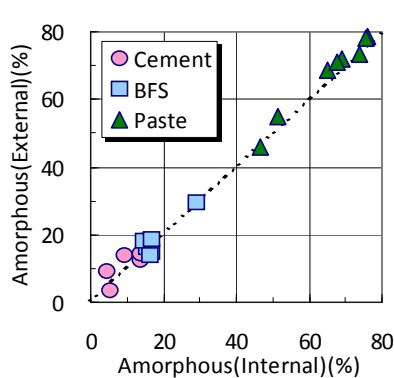


図 1 非晶質量

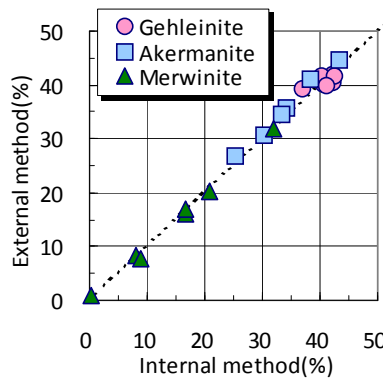


図 2 BFS 鉱物量

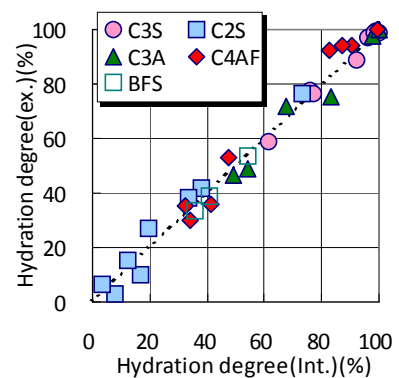


図 3 反応率

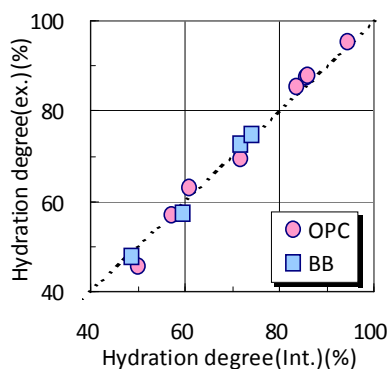


図 4 セメント全体の反応率

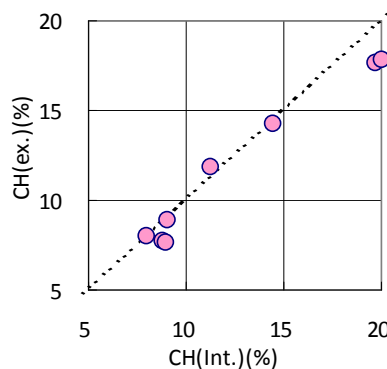


図 5 生成 CH 量

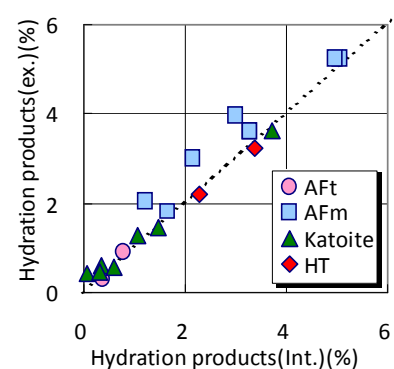


図 6 水和生成物量

未水和高炉セメントのスラグ混合率との比により求めた。なお、外部標準および試料の XRD 測定条件は同一でなければならない。また、内部標準法による測定、解析は文献 5)と同一である。

3. 実験結果

図 1 に各材料の非晶質量を示す。内部・外部標準の両手法により測定した非晶質量はほぼ等しかった。また、各種ポルトランドセメントの非晶質量は 3-14%程度の範囲であり、加熱処理により結晶化した BFS の非晶質量は 14-30%程度の範囲であった。図 2 は加熱処理した BFS の鉱物量、図 3 および図 4 には各セメント鉱物や BFS、セメント全体としての反応率を示す。両手法により測定した BFS 鉱物量や反応率は、ほぼ等しかった。図 5 および図 6 には、水和生成物量を示す。ここで、Katoite は C_3AH_6 、HT はハイドロタルサイトである。一部でやや差異もあるが、両手法により求めた水和生成物量は概ね一致した。

4. まとめ

本研究では、X 線回折リトベルト解析の内部標準および外部標準法により、各種セメント系材料の非晶質量、鉱物量を測定した。結果、両手法により算定した鉱物量および非晶質量は概ね一致した。外部標準法による測定は、実験操作が簡便になるのみならず、内部標準混合時の測定誤差やメカノケミカル変化の軽減、*in situ* 測定への適用も可能なこと等、メリットも多い。このような定量化技術の発展により、高度なセメント系材料の材料設計やコンクリートの耐久性予測等への適用が可能になると考えられる。

【参考文献】

- 1) D. Jansen *et al.*: *Powder Diffr.* 26(1) (2011) 31-38.
- 2) P.S. Whitfield and L.D. Mitchell: *J. Mater. Sci.* 38 (21) (2003) 4415-4421.
- 3) D. Jansen *et al.*: *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 602-608.
- 4) G. Le Saoût *et al.*: *12th Int. Congr. Chem. Cem.* (2007)
- 5) 佐川孝広, 名和豊春: 第 68 回セメント技術大会講演要旨(2014)