

ケモメトリックス手法による高炉セメント中のスラグ微粉末の置換率定量方法

芝浦工業大学 学生会員 久保沙奈江
株式会社フローリック 正会員 高田 良章
芝浦工業大学 フェロー会員 魚本 健人

1. はじめに

高炉セメントは、日本国内で約 100 年の実績があり、CO₂ 排出量が少ないセメントとして広く認知されている。JIS R 5211 で規定される高炉セメントは、A 種、B 種、C 種の 3 種類あり、普通ポルトランドセメント（以下、OPC と略す）と高炉スラグ微粉末（以下、スラグと略す）を所定量混合し製造されたセメントであり、それぞれスラグ量の割合が決められている（表 1）。これら 3 種類の内、現在、日本国内で使用されている高炉セメントの殆どが B 種である。高炉セメント B 種は、規定のスラグの分量が幅広いため、工場・地域によってコンクリートの品質にばらつきが生じる恐れがある。しかし、このスラグ量の割合はセメント会社が公表しているものでしか判断ができず、化学分析するには非常に手間と時間がかかる。よって、本研究ではケモメトリックス手法を用いて、簡易的にスラグ量の割合を算出することを目的とした。

表 1 JIS R 5211

種類	スラグの分量（質量％）
高炉セメントA種	5を超え30以下
高炉セメントB種	30を超え60以下
高炉セメントC種	60を超え70以下

2. 実験概要

ある高炉セメント B 種を基準とし、これを蛍光 X 線分析により各元素を測定した。次に、この高炉セメントを作った基になる OPC とスラグ の混合体を 5% ごとに変化させた 21 検体（Base）も同様に測定した。次に、OPC とスラグを 4 種類ずつ用意し、基準となる OPC を固定し、4 種類のスラグの混合比率を 10% ごとに変化させたものと、同様に、基準となるスラグを固定し、4 種類の高炉セメントの混合比率を 10% ごとに変化させたものを測定した。最後に、基準となる高炉セメント B 種以外に銘柄・工場の異なる 12 種類についても同様に測定した。

3. 蛍光 X 線分析結果

蛍光 X 線により得られる元素のエネルギー値は、表 2 によって表される。本研究では、Al、Si、S、Cl、Ca を軽元素分析、Ti、Mn、Fe を中重元素分析とし、X 線強度、定量値を各々 2 回測定した。得られた結果は、Analyzer によるスペクトルから図 1 のように横軸にエネルギー、縦軸に X 線強度として表される。

表 2 元素のエネルギー値

元素	エネルギー (keV)
Al	1.486
Si	1.740
S	2.307
Cl	2.621
Ca	2.845
Ti	4.511
Mn	5.893
Fe	6.400

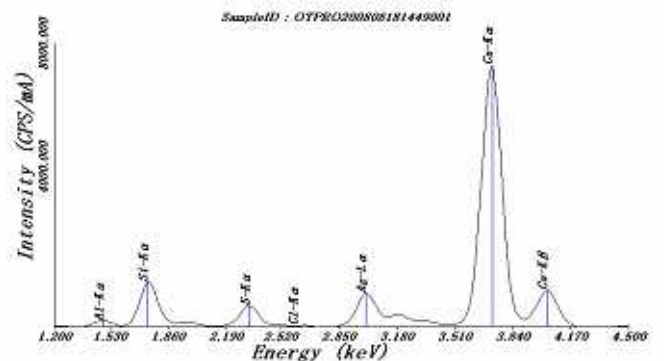


図 1 スペクトルの一例（軽元素分析）

図 2 に OPC とスラグの混合割合を 5% ごとに変化させた蛍光 X 線スペクトルの結果を示す。中重元素の Fe に着目するとスラグ量の増加に伴い、一定の割合で X 線強度が減少していることがこのスペクトルを重ね合わせたものから見てとれる。また、基準となる高炉セメント B 種とそれ以外の 12 種類の高炉セメント B 種の蛍光 X 線スペクトルを図 3 に示す。Fe の X 線強度は約 60 ~ 80 (cps/mA) の範囲に分布していることが分かる。

キーワード：蛍光 X 線 ケモメトリックス 高炉スラグ微粉末 高炉セメント B 種

連絡先：〒135-8548 東京都江東区豊洲 3 丁目 7 番 5 号 芝浦工業大学 TEL 03(5859)8358

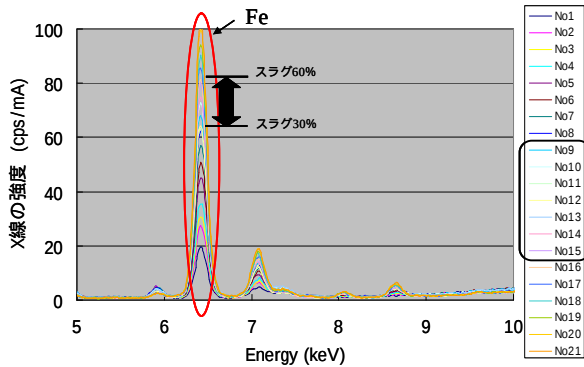


図2 OPC とスラグの混合割合を変えた検体の

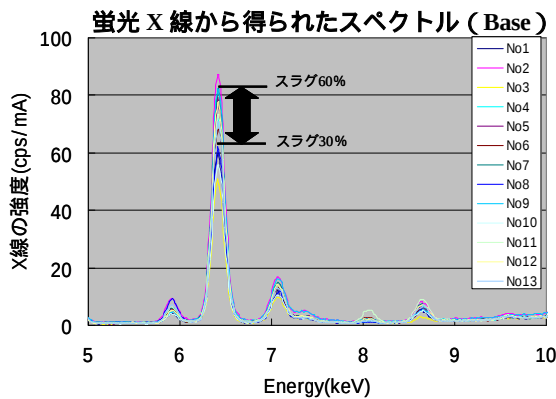


図3 高炉セメント B 種 13 種類のスペクトル

4. ケモメトリックス手法の適用

本研究では、主成分分析 (PCA: Principal Component Analysis) と PLS (Partial Least Squares) 回帰分析を用いた。PCA により解析対象となるものの精度を判断し、その後 PLS 回帰分析を行った。通常の回帰分析では、誤差の存在は説明変数中のみ仮定するが、PLS 回帰分析では説明変数と目的変数の両変数に誤差を仮定するという基本的な違いがある。PLS 回帰分析では主成分回帰分析と同様に、潜在的な因子を抽出して説明変数とするが、抽出に際して説明変数と目的変数とともに利用することが主成分分析との違いである。このように変数が含む全情報を利用して回帰式を算出するので、主成分回帰分析より高い予測精度が得られる。

本研究では、説明変数を蛍光 X 線分析によって得られたスペクトルを数値化したもの、目的変数を各元素の定量値 (wt%) とした。また、解析を行う前にすべてのデータの説明変数を二次微分し変換した。二次微分をすると、ベースラインとドリフトの影響を除外できる。その後、ケモメトリックス解析を行った。PLS 回帰分析による Fe のケモメトリックス解析結果を図 4 及び図 5 に示す。

スラグ中の Fe は、銑鉄製造のプロセスにおいて、極微量にしか含まれない元素である。そのため、他の

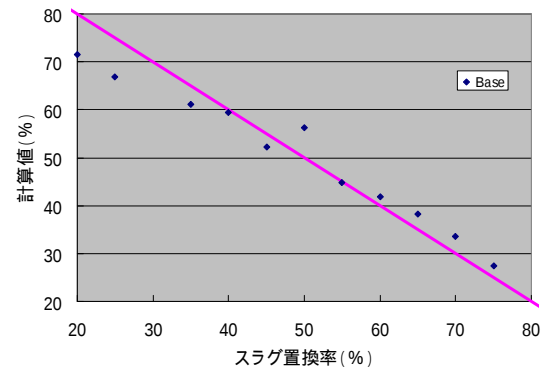


図4 ケモメトリックス解析結果 (Base) (Fe)

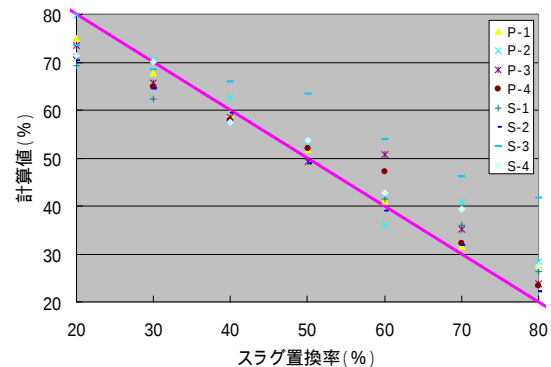


図5 OPC およびスラグを固定した 8 種類の解析結果 (Fe)

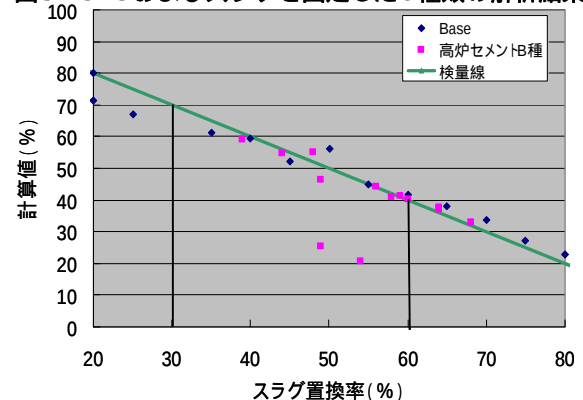


図6 高炉セメント B 種の解析結果 (Fe)

元素と比較した結果、スラグの置換率が把握しやすい元素であるため、本研究では Fe に着目した。

図 4 図 5 とともにほぼ同一検量線上にプロットされる。Base で求めた検量線から OPC およびスラグを固定した 8 種類のスラグ置換率が求められる。高炉セメント B 種の置換率を求めると図 6 となり、約 7 割のスラグの置換率が 30 ~ 60% の規定値内に入っている。

5. 結論

高炉セメント B 種のスラグ量の割合は、多少の誤差があるもののケモメトリックス手法によって判定することが可能であると明らかになった。また、ケモメトリックス手法においては、多くのサンプルデータが重要であり、今後、サンプル数を増やしてこの分析手法の精度を高めることが必要である。

《謝辞》本研究を実施するにあたり、実験にご協力いただいたアワーズテック株式会社の方々に感謝の意を表します。