

廃棄物由来のアルミナ成分を利用したビーライトーメリライト系セメントクリンカーの  
材料設計と開発

(Materials design and development of belite-melilite cement clinkers  
utilizing alumina components derived from waste materials)

平成 27 年 3 月

名古屋工業大学大学院 工学研究科 物質工学専攻

博士後期課程 黒川大亮

目次 (ページ番号)

要旨 (3 - 4)

第1章 緒言 (5 - 11)

第2章 ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計 (12 - 36)

第3章 液相共存下でのビーライトーメリライト系セメントクリンカー鉱物の結晶化機構  
(37 - 53)

第4章  $\alpha'$ - $\text{H-Ca}_2\text{SiO}_4$  固溶体結晶の晶癖 (54 - 64)

第5章 高温 X 線回折法を用いた  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の相転移と 1073 K における不規則構造の解  
析 (65 - 86)

第6章 まとめ (87 - 93)

謝辞 (94)

## 要旨

国内のセメント産業は、廃棄物・副生成物などのリサイクル資源をセメント原料として積極的に活用しており、今後の成熟した社会においては、これらリサイクル資源の使用比率の更なる増加が望まれている。本論文は、従来のセメントクリンカーと比較して、リサイクル資源使用比率の極めて高いビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関して、その開発・製造指針を明確化するための研究成果をまとめたものであり、以下に示す全6章から構成される。

第1章は序論であり、国内のセメント産業における廃棄物・副生成物の活用状況を概説すると共に、本論文の研究背景及び目的について述べている。

第2章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計について議論を行った。実際の製造プラントでサンプリングされた、多様な化学組成のビーライトーメリライト系セメントクリンカー及びその周辺領域のクリンカーを対象にしてキャラクターゼーションを行い、ビーライトーメリライトセメントを普通ポルトランドセメントの代替品として使用するための品質評価を実施した。化学組成が  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  重量比で 1.7 から 1.9 の範囲のクリンカーでは、概ねビーライトとメリライトのみから構成されることから、このクリンカーを 30%程度まで普通ポルトランドセメントに混合しても、混合前の普通ポルトランドセメントと同等の品質が得られることを確認した。その結果、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーを商業製造する場合に、目標値として管理すべき組成範囲を明確化することができた。

第3章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関し、相平衡の観点から検討した。まず、五酸化二磷を微量含む  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  系と  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{SiO}_7$  系の擬二成分系の相平衡関係を解明した。液相の生成温度を比較したところ、後者では  $1390^\circ\text{C}$  であり、その温度は前者よりも約  $150^\circ\text{C}$  低かった。液相の生成温度が低下すること

によって、後者ではビーライトとメリライト、液相の三相が共存する領域が生成した。製造プラントでサンプリングしたビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に観察されるメリライト斑晶は、この三相共存領域で生成すると考えられる。

第4章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にしばしば観察される $\alpha'_{\text{H}}$ 相ビーライトの特徴的な晶癖に関する調査を行った。 $\alpha'_{\text{H}}$ 相の安定温度領域で成長したビーライト単結晶について、結晶学的な方位と外形の関係を求めたところ、結晶面{111}と{011}、{021}が良好に発達していた。このうち結晶面{011}と{021}は、[100]方向に平行な晶帯を形成しており、さらにこの晶帯軸は結晶の伸長方向と平行である。極めて類似した晶癖を有するビーライト結晶はビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にも観察される。この特徴的な結晶形態は、ビーライト結晶が $\alpha'_{\text{H}}$ 相の安定温度領域で融液から生成したことを示している。

第5章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカーの副生成物として生成し、共存することでクリンカーの品質に強く影響する $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ （イーリマイト）に関し、相転移挙動と高温相の結晶構造を解明した。その結果、1073 Kにおける高温相の空間群は $I-43m$  ( $Z = 2$ ) であり、格子定数は $a = 0.92426(2)$  nm、 $V = 0.78955(2)$  nm<sup>3</sup>であった。リートベルト法を用いて精密化した結晶構造モデルには、 $\text{SO}_4$ 四面体の向きに不規則性が認められた。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティングを用いて、この結晶構造モデルの妥当性を検証・確認した。X線回折法の相補的な解析手法としての高温ラマン分光法により、 $\text{SO}_4$ 四面体の動的な再配列は起こらないことが示された。

第6章は総括であり、解明した結果をまとめると共に、本論文により得られた成果の長期的な波及効果に関して考察している。すなわち、本研究で得られた知見はビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計に留まらず、鋳化剤を利用したポルトランドセメントクリンカーやイーリマイト系クリンカーなどの省エネ型セメントクリンカーにも適用できることを示した。

## 第1章 緒言

### 1. 国内のセメント産業における廃棄物・副産物活用の現況と今後の見通し

近年、国内のセメント産業は、廃棄物・副産物をリサイクル資源として積極的に活用し、その量は年々増加しており、2008年度では年間約3,000万tに達している[1]。現状の国内廃棄物の最終処分量がおよそ年間2,000万t[2]であることから、静脈産業としてのセメント産業の役割は非常に大きいと言える。今後も国内のセメント産業は、廃棄物の最終処分場の延命などに貢献しながら、循環型社会を下支えする大きな役割を期待されるものと考えられる。

セメントの国内需要が増加傾向にある時期においては、現状の技術レベルにおいても生産数量に応じてリサイクル資源の使用量を増加させることが可能であった。言い換えれば、セメント製造におけるリサイクル資源使用量の原単位を一定に保っていても、セメント生産量が増えていけば、リサイクル資源の使用量がおのずと増加していくということである。しかし、近年の国内のセメント生産量は図1に示す通り、急激な減少傾向を示している。これは国内のセメント消費量が急激に低下しているからに他ならない。

一般的には、国民一人当たりのセメントの年間消費量は、その国の経済の発達度と大きく関係があると言われている。図2[3]には、1999年当時の世界の153の国と地域における一人当たりのGDPと一人当たりのセメント消費量の関係を示す。この図からは、一人当たりのGDPが5000ドル以下と低い国々（図中①）では、セメント消費量は非常に少ない。一方、一人当たりのGDPが5000ドルから20000ドル程度のいわば中進国（図中②）では、セメント消費量が極めて多いケースが散見される。一人当たりのGDPが20000ドルを超えるような完全な先進国（図中③）では、一人当たりのセメント消費量は概ね500kg以下に落ち着いている。すなわち、セメントの一人当たりの消費量はインフラ整備を活発に進めているような中進国においては比較的多く、すでに必要なインフラが概ね整っているような

先進諸国においては、一部の例外を除き、中進国よりも少ないことを示している[3]。

このような関係は、国家間のセメント消費量の比較という側面に留まらない考察を与える。すなわち、図2の①→②→③というフローは、一国の経済成長の進展に伴うセメント消費量の変遷の様子をあらわしているとも考えられる。それは、まず①の時期にあらわされる、ある国において産業が未発達な時代においては、国民一人当たりのセメントの年間消費量はきわめて低く、その後②の時期にあらわされるような、例えば日本では戦後に経験した、高度経済成長期における建設投資増加に伴うセメント消費量が急激に増加する時期を経て、最後に③の時期にあらわされるような、国家が成熟して経済成長速度がゆるやかになり、建設投資の主体が官需から民需へ、内容も新規物件の建設から既存物件の補修や改修といったものにシフトし、結果的にセメントの消費量はある一定レベルで落ち着いていくという変遷を示唆しているものと考えられる。

このような観点において、現在の日本が③の時期にあるということに疑問の余地はないであろう。一般的には先進諸国における国民一人当たりのセメントの年間消費量は300～400kg程度に落ち着くといわれており、現在の日本の状況も、国民一人当たり年間350kg程度と概ねそのケースにあてはまっているといえる。（ちなみに、日本が高度成長を遂げた1970年代から1980年代においては、国民一人当たり年間600kg以上のセメントを消費しており[3]、この時代が図2の②の時期に相当すると考えられる。）2011年に発生した東日本大震災からの復興需要がしばらくの間は国内のセメント需要を上昇させることが予想されてはいるものの、その後においては国内の需要は年間4,000万トン程度で安定するであろうと予想されているのは、上述のような裏づけによるところが大きい。このように、国内におけるセメント需要が現状以上に増加することが望めない状況において、セメント産業が今後も大量かつ安定的にリサイクル資源の利用を増加させていくには、セメント製造におけるリサイクル資源使用量の原単位を増加させることが必須であると結論付けられる。

## 2. セメント製造におけるリサイクル資源使用量の原単位を増加させる方法

セメント製造における廃棄物・副産物の利用向上には 2 通りの方法がある。一方は混合セメント化の推進による廃棄物・副産物由来の混合材使用の増加であり、もう一方は、ポルトランドセメントクリンカー原料における廃棄物・副産物利用率の向上である。前者は焼成工程を経ないため、セメント代替材料としての要求品質が比較的高く、使用できる品種も限定的である。一方、後者は焼成工程にて原料を別の化合物に変化させることが出来るため、主には化学組成さえ適当であれば、様々な品種の廃棄物・副産物を使用することができるというメリットがある。

現在、国内で主流のセメントは普通ポルトランドセメントである。普通ポルトランドセメントは土木・建築構造物用途として、最も汎用性の高いセメントである。国内で生産されるセメントの約 70%以上がこれにあたる[1]。これに対し、混合セメントは国内で生産されるセメントのうちの 2 割強程度であり、その大部分が高炉セメントである[1]。混合セメントはポルトランドセメントまたはポルトランドセメントクリンカーに高炉スラグやフライアッシュ等の混合材を混合して製造される。一般的には、混合セメントは普通ポルトランドセメントに比べて初期強度が低く、凝結時間が長いなど、普通ポルトランドセメント同等の品質を得ることが難しいとされている。これらは、コンクリートの初期養生期間の長期化など、建設コスト上昇にも大きく影響する。また上述の通り、混合セメントに使用できる混合材に関しては、要求品質が高く品種も限定的である。さらには、混合セメントに最も多く利用されている混合材である高炉スラグに関しては、コンクリート骨材や道路の路盤材などへの利用を含めると、既にほぼ全量が有効活用されている[4]。このような現状を勘案すると、更なる混合セメント化の推進によりセメント製造における廃棄物・副産物の利用向上を目指すことは極めて困難、かつ、経済的なメリットも見出しにくいものと考えられる。

一方、ポルトランドセメントクリンカー原料における廃棄物・副産物利用率の向上に

も大きな課題がある。国内でポルトランドセメントクリンカー製造時に原料として利用される代表的な廃棄物・副産物には石炭灰、建設発生土、及び下水汚泥焼却灰などが挙げられ、いずれも、古くからクリンカー原料として使用されてきた天然粘土の代替材料として使用されている。しかしながら、これらの廃棄物・副産物は図 3[5]に示すように、いずれも天然の粘土に比べてアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が多くシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) が少ない傾向にある。そのため、単純にこれらを増加させるとクリンカー中のアルミナ量が増加することになり、構成鉱物としてはアルミネート相 ( $\text{C}_3\text{A}$ ) が増加する。これは流動性の悪化や水和熱の上昇など、セメントの品質面に悪影響を及ぼす。これまで国内のセメント産業においては、珪石原単位の増加、鉄原料原単位の増加によるフェライト相 ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) の増加、品質を悪化させない範囲での  $\text{C}_3\text{A}$  の増加等の技術により対処を行ってきたが、これら技術も限界に近づいている。

そこで本研究では、クリンカー中で増加するアルミナを水和活性の高い  $\text{C}_3\text{A}$  中でなく、水和活性の低いメリライト中に存在させるというコンセプトのもと、新しいクリンカー及びセメントの研究・開発を行った。研究・開発対象としたのは、ビーライトを主体としメリライト等を含むセメントクリンカー（以降、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー、また、これに石膏を混合して粉砕したものをビーライトーメリライトセメントと呼ぶ。）である。

### 3. 本論文の目的と構成

本論文の目的はセメント製造における廃棄物・副産物利用率の向上、とりわけセメントクリンカー原料における廃棄物・副産物利用率の向上に寄与するため、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの特徴を明らかにすることにある。そのために、第 2 章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計を行った。実製造プラントでサンプリングされた多様なビーライトーメリライト系セメントクリンカー及びその周



辺領域のクリンカーのキャラクタリゼーションを行い、ビーライトーメリライトセメントの普通ポルトランドセメント代替としての品質評価を実施した[6]。第3章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカー製造の基礎確立のため、ビーライトーメリライトの二成分系の高温相平衡を検討した。実験室での電気炉による焼成試験を行い、得られた実験室クリンカーを各種キャラクタリゼーションにより評価し、液相共存下でのビーライトーメリライト系セメントクリンカー鉱物の結晶化機構に関し検討を行った[7]。第4章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にしばしば観察される特徴的な晶癖を有する $\alpha'$ 相ビーライト結晶を合成し、その形態に関し解析を行った。加えて、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に観察される $\alpha'$ 相起源のビーライト結晶の形態に関しても考察を行った[8]。第5章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に副生成物として散見され、またしばしばビーライトーメリライトセメントの品質に大きく影響を及ぼすイーリマイト ( $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ ) に関して、詳細なキャラクタリゼーションを行った。イーリマイトの粉末試料を合成し、高温粉末 X 線回折法により得られたデータから詳細な構造解析を行うとともに、高温ラマン分光法によって同相の相転移時の特徴を明らかにした[9]。第6章では全体のまとめを行い、各章を総括した。また最後に、本研究により得られた成果の将来的な波及効果に関して考察を行った。

第2章の導入部でも詳述するが、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関する報告は、例えばアスベストを含有するスレート板を焼成し得られるクリンカーに関する報告[10]や亜炭フライアッシュ (lignite fly ash) 等を原料としたセメントに関する報告[11]などごく数件に限られており、これを汎用のポルトランドセメントクリンカー代替として利用するというような報告はこれまでに見当たらない。本研究は国内のセメントで最も汎用的な普通ポルトランドセメント代替として、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーを適用するために、その製造の基礎となる品質設計、製造条件明確化、及び詳細なキャラクター解析を実施した。

なお本論文では、図表番号、参考文献、及びサンプル名などは各章ごとに独立で示していることに注意されたい。図表及び参考文献は各章の最終部に記載した。また参考文献は[]で示し、第2章、第3章、第4章及び第5章の冒頭にはそれぞれ各章の概要を記載した。

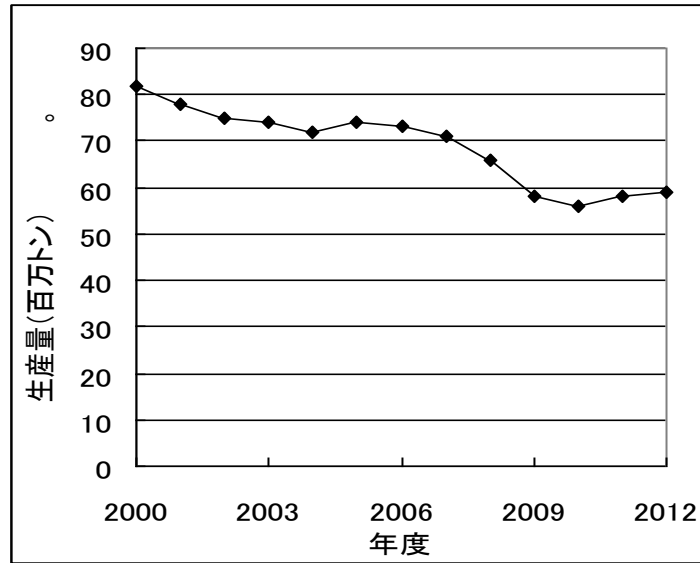


図1. 国内のセメント生産量の推移[1]

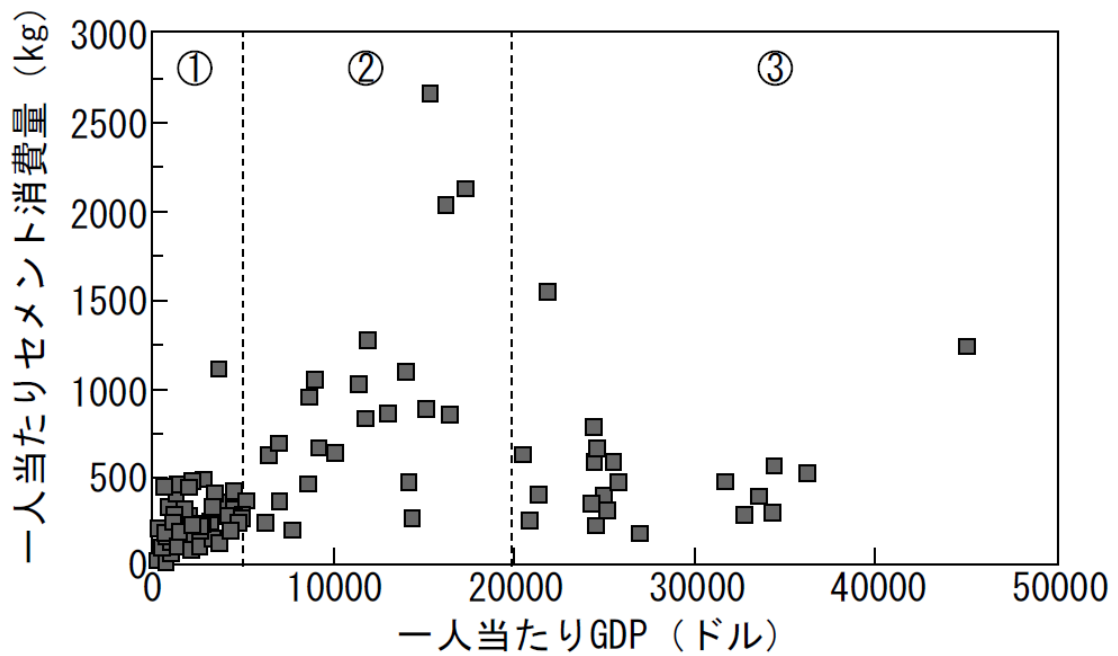


図2. 一人当たりGDPとセメント消費量の関係[3]

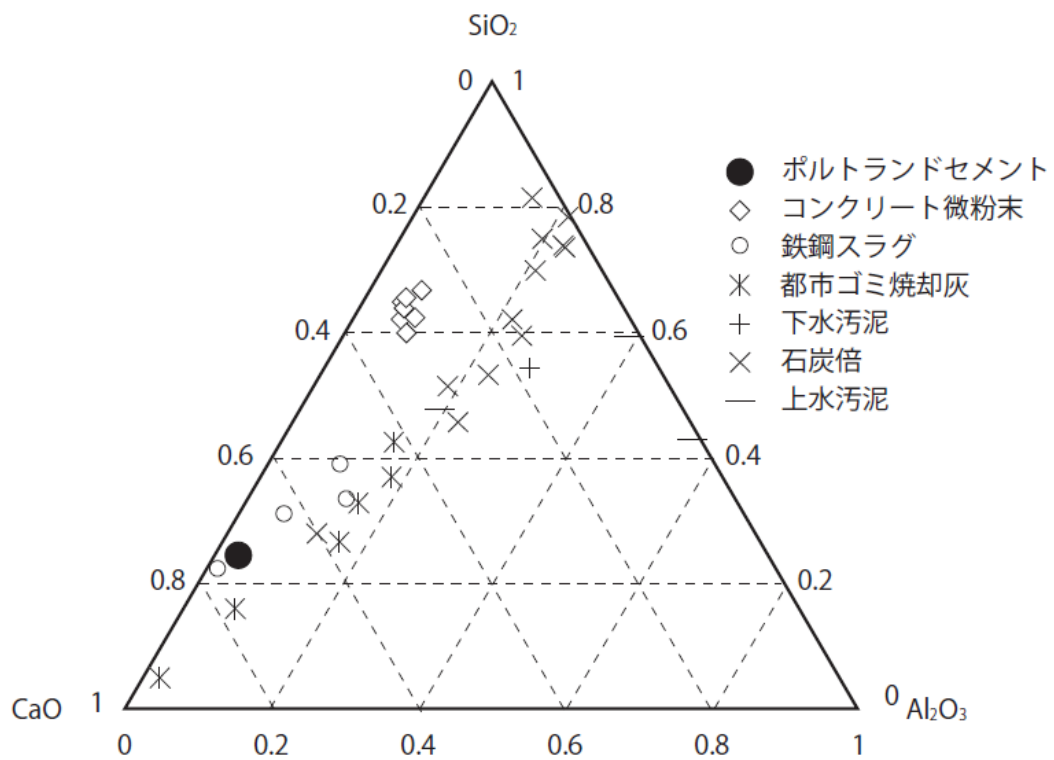


図3. クリンカー原料に使用される廃棄物・副産物の化学組成[5]

参考文献：

1. 一般社団法人セメント協会ホームページ、<http://www.jcassoc.or.jp/> (2013).
2. 環境省ホームページ、<http://www.env.go.jp/> (2013).
3. 大内雅博、セメント消費量から推定する日本の建設・コンクリート事情、コンクリート工学、Vol. 41, No. 3, 13-19 (2003).
4. 鉄鋼スラグ協会ホームページ、<http://www.slg.jp/> (2013).
5. 五十嵐秀明、セメントと廃棄物リサイクルに関する研究動向、セラミックス、Vol. 34, No. 12, 1023-1026 (1999).
6. D. Kurokawa, K. Honma, H. Hirao, and K. Fukuda, Quality design of belite-melilite clinker, *Cem. Concr. Res.*, 54, 126-132 (2013).
7. D. Kurokawa, H. Yoshida, and K. Fukuda, Crystalization of belite-melilite clinker minerals in the presence of liquid phase, *Cem. Concr. Res.*, 60, 63-67 (2014).
8. K. Fukuda and D. Kurokawa, Morphology of  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution crystals, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 353-355 (2010).
9. D. Kurokawa, S. Takeda, M. Colas, T. Asaka, P. Thomas, and K. Fukuda, Phase transformation of  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  and its disordered crystal structure at 1073 K, *J. Solid State Chem.*, 215, 265-270 (2014).
10. A. F. Gualtieri and M. Boccaletti, Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete, *Constr. Build. Mater.*, 25, 3561-3569 (2011).
11. K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, and P. Chindapasirt, Synthesis of belite cement from lignite fly ash, *Ceram Int.*, 35, 2415-2425 (2009).

## 第2章 ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計

概要：クリンカーの廃棄物・副産物使用原単位増加に伴い増加するアルミナを、水和活性の極めて低いメリライト中に存在させるというコンセプトのもと、新しいクリンカー（ビーライトーメリライト系セメントクリンカー）の開発を行った。実機焼成により得られた幅広い組成のクリンカーを解析し、クリンカーの化学組成と鉱物組成の対応関係を明らかにした。化学組成が  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  で 1.7 から 1.9 の範囲では、概ねビーライトとメリライトのみからなるクリンカーを得ることができた。得られたクリンカーを用いてセメントを試製し、普通ポルトランドセメントと適宜混合することで流動性及び強さ評価を行った。その結果、ビーライトーメリライトセメントの流動性は概ね良好であり、30%程度まで普通ポルトランドセメントと混合しても、長期強度は普通ポルトランドセメントと同等となり、普通ポルトランドセメント代替となり得ることを確認した。顕微鏡によるクリンカー微細組織観察の結果、本開発品中のビーライトには再融反応組織が確認されたが、EPMA 分析の結果、ビーライトに五酸化ニリンが相対的に濃集し、強度増進に寄与している可能性が示唆された。

### 1. はじめに

セメント産業では、廃棄物・副産物を積極的に活用している。日本では、セメント 1t あたりの製造に使用する廃棄物・副産物の量は年々増加しており、産業廃棄物の最終処分場の延命などに貢献している。しかしながら、このところの国内セメント需要の低迷により、廃棄物・副産物使用総量は 2006 年頃をピークに減少傾向にある[1]。このような状況においても、国内セメント産業の静脈産業としての役割は、依然高く評価されており、より一層の廃棄物・副産物有効活用のためのイノベーションが望まれている。

セメント製造における廃棄物・副産物の利用向上には 2 通りの方法がある。一方は混合

セメント化の推進による廃棄物・副産物由来の混合材使用の増加であり、もう一方は、クリンカー原料における廃棄物・副産物利用率の向上である。前者は焼成工程を経ないため、セメント代替材料としての要求品質が比較的高く、使用できる品種も限定的である。一方、後者は焼成工程にて原料を別の化合物に変化させることが出来るため、主には化学組成さえ適当であれば、様々な品種の廃棄物・副産物を使用することができるというメリットがある。

国内の主なリサイクル資源である石炭灰や下水汚泥焼却灰などは、いずれもポルトランドセメントクリンカー原料における粘土の代替材料となるが、天然の粘土に比べてアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が多くシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) が少ない傾向にある。そのため、単純にリサイクル資源を増加させるとクリンカー中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が増加することになり、構成鉱物としてはアルミネート相 ( $\text{C}_3\text{A}$ ) が増加する。これは流動性の悪化や水和熱の上昇など、セメントの品質面に悪影響を及ぼす。これまで国内では、珪石原単位及び鉄原料原単位の増量による  $\text{C}_3\text{A}$  の生成量抑制等の対処が行われてきたが、この技術での対応も限界に近づいている。

そこで本研究では、クリンカー中で増加する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を、水和活性の高い  $\text{C}_3\text{A}$  中ではなく、メリライト中に存在させるというコンセプトのもと、新しいクリンカーの開発を行った。開発対象としたのは、ビーライトを主体としメリライト等を含むクリンカー（以降、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー、また、これと石膏とを混合して粉砕したものをビーライトーメリライトセメントと呼ぶ。）である。ビーライトはポルトランドセメントの主要構成鉱物の一つであり、主に長期強度に寄与する。メリライトはゲーレンナイト ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) とオケルマナイト ( $\text{C}_2\text{MS}_2$ ) を端成分とする固溶体として定義される鉱物であり、水和活性はほぼないと考えられている。なお、ゲーレンナイト中のアルミと鉄が置換した（すなわち  $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{(1-x)}\text{S}$  と表される）鉱物もメリライトと呼ばれるため[2]、本章ではこれらを総じてメリライトと称する。ビーライトーメリライト系セメントクリンカーにおいては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が主にメリライト中に固定されるため、クリンカーの廃棄物原単位が増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が

上昇した場合においても、流動性悪化などのセメント品質の低下を抑制できると考えられる。また、生成エネルギーの高いエーライトを主要構成相としないため、省エネルギー型のクリンカーとしても期待される。

セメント・コンクリート分野では、メリライトに関してはこれまでに高炉徐冷スラグのセメント代替利用に関する研究がなされている。すなわち、メリライトは高炉徐冷スラグの主要な構成鉱物であり、炭酸化により組織を緻密化し、強度増進及び中性化抑制効果を発揮すると報告されている[3, 4]。また、メリライトはアルミナセメントの構成鉱物でもあり[例えば 5 など]、その水和活性の低さから生成量を調整することで、アルミナセメントの可使時間を延長することも可能であると報告されている[6, 7]。さらに、高炉水砕スラグ微粉末が風化した際にもメリライトが生成し、セメントの品質に影響を与えるという報告もなされている[8]。

ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関しては、アスベストを含有するスレート板を焼成し得られるクリンカーについての報告がなされている[9]。同報告によれば、クリンカーは主にビーライトとオケルマナイトから成り、普通セメントに 20%まで混合しても品質上問題ないと結論付けている。また、亜炭フライアッシュ(lignite fly ash)等を原料としたビーライトーメリライトセメントの合成及び評価に関する研究もなされている[10]。同報告では原料組成により鉱物組成は変化するものの、いずれの組成でも水和による強度発現性は普通ポルトランドセメント（以下、OPC）に大きく劣ると結論付けられている。一方で、これらの報告と近い組成領域においても、アルカリを添加して焼成後に水冷することで、OPC 同等の強度発現性を得られるとする報告もある[11]。

以上のようなビーライトやメリライトを主要な構成鉱物とするクリンカーは、リサイクル材料の利用推進や 1000~1200℃程度という比較的低温での焼成による省エネルギー型セメント製造などを目的とした検討がほとんどである。しかしながら、いずれの検討も限られたリサイクル品種や化学組成においてのみなされており、様々な廃棄物・副産物利用を



前提とした、広範な化学組成にわたる検討はなされていない。

本章では、実製造プラントにおいて製造された幅広くかつ詳細な組成範囲のビーライトーメリライト系セメントクリンカー、およびその周辺組成領域のクリンカーを解析対象とした。また、同クリンカーを用いてセメントを試製し、OPC 代替セメントとしての品質設計を行った。

## 2. 実験

### 2.1 材料

実製造プラントのロータリーキルンで焼成されたクリンカーを対象に各種品質評価を実施した。クリンカーはいずれもフリーライムが概ね 0%となるまで焼成された後、10kg 程度の単位でサンプリングを実施した。サンプルは縮分され、各種分析のための試料調整に供された。得られたクリンカーの化学組成を表 1 に  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (以下 C/S) の高い順に示す (K1 ~K16)。C/S で 2.88 (すなわち OPC クリンカー同等) から 1.66 までの広い組成範囲でサンプルを収集した。これらのサンプルの組成を  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  の三成分系上にプロットした (図 1 及び図 2)。クリンカーの鉱物組成を表 2 に示す。

品質評価用のセメントの試製には、上記の通りサンプリングされたクリンカーから選ばれた幅広いサンプル (すなわち、K1~K9、K11、K12、K14 及び K15) に、工業用二水セッコウを全三酸化硫黄 ( $\text{SO}_3$ ) 換算で 2.0%となるように加え、バッチ式のチューブ型テストミルにて粉砕を行った。1 バッチの粉砕量は 5kg とし、ブレーン比表面積で  $3300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$  となるまで粉砕した。粉砕時には粉砕助剤として特級試薬のジエチレングリコールを 200ppm 添加した。なお、セメントのサンプルナンバーは、クリンカーのサンプルナンバーと一致している。例えば、セメントサンプル C1 はクリンカーサンプル K1 と石膏とを混合粉砕して得たものである。

試製したセメントの他に、各種セメント特性評価のため、日本国内で一般的に流通して

いる平均的な市販の OPC も適宜用いた。

## 2.2 クリンカーのキャラクタリゼーション

縮分により得られたクリンカーは試料調整の後、各種キャラクタリゼーションに供された。

化学組成は日本工業規格（以下 JIS）R 5204 ‘Chemical analysis method of cement by x-ray fluorescence’ に基づき、蛍光 X 線 (XRF, model ZSX100e, Rigaku, Tokyo, Japan) の検量線法により求めた。鉱物組成は XRD/Rietveld 法 (XRD, model D8 Advance, software TOPAS ver. 2-1[12], Bruker AXS, Kanagawa, Japan) により求めた。クリンカーの微細組織は樹脂に埋めたクリンカーを鏡面研磨した後に、Nital（硝酸アルコール水溶液）にてエッチングを行い、光学顕微鏡にて観察を実施した。加えて、鏡面研磨試料から薄片を作製し光学顕微鏡観察を行った。研磨試料の局所定量分析は EPMA (model JXA-8100, JEOL, Tokyo, Japan) を用いてインクルージョンを含まない結晶に対して行った。強度補正は ZAF 法を用いて行った。

## 2.3 セメントの特性評価

試製セメントの流動性評価は、汎用セメントにおいても変化が起こりやすい、比較的低水セメント比配合にて実施した。20℃環境下で水セメント比 (W/C) を 0.35、砂セメント比 (S/C) を 2.0、ポリカルボン酸減水剤をセメント量の 0.65% で混合し、4 分間ミキサーで練り混ぜ後、JIS A1171:2000[13] に規定されるフローコーン (上面内径 50±0.5mm、下面内径 100±0.5mm、高さ 150±0.5mm) にモルタルを充填し、練り混ぜ直後及び 30 分後のフロー値を測定した。砂は JIS R 5201-1997[14] に規定された標準砂を使用した。初期水和発熱測定に関しては、コンダクションカロリメーター (model MMC-5112, Tokyo Riko, Tokyo, Japan) を用い、20℃環境下で W/C=0.5 のペーストにて評価した。セメントの強さに関して

は、試製セメントを市販の OPC と任意に混合して JIS R 5201-1997[14] (W/C=0.5、S/C=3.0) にて評価を行った。ただし一部のサンプルに関しては、JIS R 5201-1997[14]に規定されている以上の長期材齢に関しても併せて試験を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 クリンカーの化学組成と鉱物組成の関係

カルシウムシリケート相はエーライト、ビーライト及びランキナイトの 3 種が生成したが、同一サンプル中にこれら 3 種が共存することはない、ビーライト単独、もしくはエーライトービーライトまたはビーライトーランキナイトのいずれかの鉱物組み合わせのみが確認された。エーライト及びビーライトは通常の OPC クリンカーにおける主要相である。一方、ランキナイトは  $C_3S_2$  とあらわされ、ビーライトよりもさらに  $SiO_2$  に富むカルシウムシリケート相である。通常ランキナイトは OPC クリンカー中には存在せず、また常温での水和活性はほとんど無いと考えられている[15]。表 2 から、各カルシウムシリケート相の生成量は C/S に強く依存していることが分かる。OPC クリンカー同等の領域から C/S の低下に伴って、エーライトは減少しビーライトは増加した。C/S が 1.8 を下回るとランキナイト ( $C_3S_2$ ) が生成し、さらに C/S が低下するとランキナイトが増加し、ビーライトが減少した。過去の同様の組成領域での検討では、ビーライトとウォラストナイト (CS) が共存するという報告[10]もなされているが、今回の検討ではウォラストナイトは特に確認されなかった。CaO-SiO<sub>2</sub> 系の相平衡状態図[16]からは、エーライトとビーライト、及びビーライトとランキナイトの共存領域は確認されるものの、ビーライトとウォラストナイトの共存領域は確認されない。CaO 及び SiO<sub>2</sub> 以外の成分の含有量等によっては、過去の報告[10]のような鉱物組み合わせが成立しうる可能性はあるが、本検討の組成範囲におけるカルシウムシリケート相の鉱物組み合わせは、概ね CaO-SiO<sub>2</sub> の二成分系の相平衡図[16]から予想されるものと一致した。

他方、メリライトはエーライトが生成しなくなる領域周辺から生成し、C/S の低下に伴い単純に増加し、最大で 40%程度まで増加した。C/S と各カルシウムシリケート相及びメリライトの生成量の間を関数を図 3 に示す。

C<sub>3</sub>A に関しては、C/S が 2.5 を下回るとほとんど生成しなくなる一方、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> や CA といったよりアルミ含有率の高いカルシウムアルミネート鉱物が生成した。フェライト相 (表 2 では C<sub>4</sub>AF と記載。一般にフェライト相中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比率は変化するため、Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と表される [16] が、以降では簡略化のため C<sub>4</sub>AF と統一して記載する。) は C/S が 2.5 付近で極大となるが、C/S が 2.5 以下では概ね減少傾向となり、C/S が 2.0 を下回るとほとんど生成しなくなる。しかしながらサンプル K7 に顕著なように、クリンカー中の酸化鉄(III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が多い場合は、C/S に対する C<sub>4</sub>AF の生成量が増加する。図 4 には C/S < 2.2 の範囲で C/S に対する C<sub>4</sub>AF およびカルシウムアルミネート類の総生成量 (C<sub>3</sub>A、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 及び CA 量の総和、以降 total C<sub>x</sub>A) を示した。同範囲では、概ね図 4 の点線の領域内に C<sub>4</sub>AF と total C<sub>x</sub>A はプロットされたが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い (>4%) サンプルにおいては点線の領域外に双方がプロットされた。その際、C<sub>4</sub>AF は点線範囲の上側に、total C<sub>x</sub>A は点線範囲の下側にプロットされた。これはクリンカーの化学組成が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に富んだことにより、高温状態におけるクリンカー融液も Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分に富み、これによって冷却過程で晶出する C<sub>4</sub>AF の増加、及び total C<sub>x</sub>A の減少が生じたためと推察される。これは結果的に、後に示すビーライトーメリライトセメントの流動性に大きく影響を与える。

この他の生成相としては calcium sulfoaluminate (3CaO・3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaSO<sub>4</sub>、以降 CSA と表記) と magnesium ferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、以降 MF) が少量確認された。前者は速硬性セメントの構成鉱物の一つであり [17]、最大で 3%程度の生成が確認された。後者は 1%以下の生成であり、セメント特性への影響も小さいと考えられた。

全体としては C/S が 1.7~1.9 の試料の構成鉱物は、ビーライトが大半を占め、次にメリライトが多かった。この領域では、メリライトとビーライトが相互補完し、この 2 相以外

の相の生成は僅かであり、それらの合計は最大でも 4%程度以下であった。この理由としては以下のことが考えられる。すなわち、ビーライト及びメリライトの端成分であるゲーレンナイトの C/S はともに 1.87 (モル比で 2.0) であり、その周辺領域ではこれら 2 相が優先的に晶出するものと考えられる。ただしメリライトは C/S が 1.87 であるゲーレンナイトと C/S が 1.40 (モル比で 1.5) であるオケルマナイトの連続固溶体なので、組成範囲はこの間で連続的に変化し、結果的に C/S が 1.87 を下回ってもオケルマナイトに富んだメリライトがフェライトやカルシウムアルミネート類よりも優先的に生成したものと考察される。

さらには、CSA の生成に関しても C/S が大きく影響していると考えられる。すなわち、C/S が 1.87 を超え、かつ SO<sub>3</sub>が多い (>1.0%) 場合に限り CSA は生成しており、サンプル K9 と K13 を比較するとその関係は明らかである。言い換えれば、SO<sub>3</sub>が比較的高くても C/S が 1.87 を下回れば、CSA は生成しにくいということになる。この理由に関しては明らかではないものの、上述のようなメリライトの取りうる組成範囲の広いことが、何らかの影響を与えている可能性はあるものと考えられる。また、化学組成は本検討の範囲とは若干異なるものの、CSA の生成における C/S と SO<sub>3</sub>の関係が同様の傾向を示した報告[18]があることも、本検討における CSA 生成条件の妥当性を裏付けている。

### 3.2 試製セメントのモルタルフローと水和発熱

セメントの鉱物組成と流動性の関係を解析するために、試製セメントの流動性評価を行った。特に初期水和反応に影響を及ぼすであろうカルシウムアルミネート鉱物や CSA 等の生成に着目して解析を行った。市販の OPC 及び試製セメントの流動性評価結果を図 5 に示す。

C3 が極小のフロー値を示した。市販の OPC を含め、ほとんどの試製セメントは直後のフローよりも 30 分後の方が小さい値を示したが、例外的に C9 のみが直後よりも 30 分後の方が大きい値を示した。今回試験した範囲では C9 のみ CSA が多く (>3%) 生成していたので、

CSA の初期水和が直後の流動性低下に影響したものと考えられる。

図 6 にはクリンカー中の total C<sub>x</sub>A 量と試製セメントのフロー値の関係を、図 4 と同様 C/S<2.2 の範囲において示した。比較対照として市販の OPC のフローも実線及び点線で示した。CSA が多く生成していたサンプルを除けば、total C<sub>x</sub>A が小さいほどフローが大きくなる傾向が確認できた。

図 7 には試製セメントを市販の OPC に混合した際の直後のモルタルフローを示す。3 試料に関して試験を行ったが、いずれの場合も混合量及び試製セメント単体のフローに強く影響をうけた。すなわち試製セメント単体の流動性が OPC よりも良好な場合、その試製セメントを OPC と混合した際のフローはベースの OPC よりも良好となり、またその逆も然りという結果となった。同様の傾向は 30 分後のフロー値でも確認された。本試験法では、国内の一般的な市販の OPC は直後値で 200 から 300mm 程度である。すなわち 10% 程度の範囲で OPC と混合するのであれば、いずれの試製セメントを使用しても市販の OPC 同等となる。しかし 20% 程度以上 OPC と混合する際には、サンプル C6 のように試製セメント単体の流動性が顕著に悪いと、流動性の低下が問題となる。

流動性解析のため、いくつかの試製セメントの初期水和発熱測定を実施した。結果を図 8 に示す。概ねカルシウムアルミネート鉱物類や CSA が多く生成し、流動性の悪かったセメントほど初期水和発熱が大きい結果となった。一方、流動性が良好であった C8 や C12 は初期水和発熱が非常に小さい結果となった。

以上と 3.1 項の結果とを併せて考慮すると、化学組成を制御することで初期水和発熱の高いカルシウムアルミネート類や CSA の生成を抑制することが可能であり、これにより良好な流動性が得られると結論づけられる。具体的には C/S が 1.9 を下回った場合は、カルシウムアルミネート類等がほとんど生成しないので、良好な流動性が得られる。C/S が 1.9 を上回った場合でも、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を増加させることで通常生成するカルシウムアルミネート類を C<sub>4</sub>AF に転化することができるので、流動性を向上させることができる。ただしその場合、

CSA 生成抑制のために  $\text{SO}_3$  は 1% 程度以下に制御する必要がある。

### 3.3 セメントの強さ.

図 9 と図 10 にはセメントの強さ試験を行った結果を示す。ランキナイトやカルシウムアルミネート類などがほとんど生成していないビーライトーメリライト系セメントクリンカーを用いて試製したセメント (C12) と市販の OPC を混合して作製したセメントを評価した (図 9 と図 10 の OPC, OPC+ C12 (10%), OPC+ C12 (20%), 及び OPC+ C12 (30%)。括弧内の数値は混合した OPC と C12 の総量における C12 の割合を示す)。その結果、C12 の混合量に応じて各材齢の強さは低下するが、C12 混合量 20% 以下で 52.5MPa クラス、C12 混合量 30% でも 42.5 MPa クラスの強度発現性を有することが確認できた。これは、ビーライトーメリライトセメントを 20% まで OPC に混合しても、品質上問題ないとした過去の報告[9]とほぼ一致した結果であると考えられる。さらに、材齢 182 日を経過した頃から、C12 混合による強度低下の影響は減少し、材齢 365 日では C12 混合量 30% まで OPC とほぼ同等の強度を示した。

C12 と鉱物組成がほとんど同じで、五酸化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 含有量が多い C14 についても評価を行った。C14 に関しては 30% 混合のみ評価を行ったが、C12 に比べ、特に長期強度の増進効果が大きいと考えられた。我々のセメント強さ試験の繰り返し誤差は経験的に 2MPa 以下であるため、OPC+ C14 (30%) の 91 日強さは OPC+ C12 (30%) のそれより顕著に高いと考えられた。これは既往の報告[19]にもあるように、 $\text{P}_2\text{O}_5$  がビーライトに固溶したことにより、ビーライトが活性化されたためと推察される。

さらに上記までの評価で使用した市販の OPC よりもブレン比表面積が  $300\text{cm}^2/\text{g}$  程度高い OPC (以降、区別のため OPCH と表記) を用いて、C12 の評価を行った。その結果、OPCH に 10% の C12 を混合したセメントは材齢初期の強さにおいても OPC と同等の強さ発現性を有することが示された。

なお、C12 単独での強さは 28 日材齢においても 10MPa 未満であった。この結果は、同様の組成領域のセメントに関する過去の報告[10]と同等の結果であるが、他の報告[11]よりは劣る結果であった。後者との差は、クリンカー中に含まれる少量成分や冷却方法の違いに起因するものと考えられた。確認のため、その報告[11]と同様の手順にて実験を行ったが、28 日材齢が 10MPa を越えることはなく、既往の報告[11]を再現することはできなかった。

### 3.4 クリンカーの微細組織とクリンカー鉱物の化学組成

典型的なクリンカーの反射顕微鏡観察組織を図 11 に示す。K1 がほぼ通常の OPC クリンカーの微細組織と同様であるのに対し、K12 は典型的なビーライトーメリライト系セメントクリンカーの微細組織を呈した。K12 では当然エーライトは観察されず、ビーライトも全体的に OPC よりも小さいものが多い傾向にあった。ビーライトの組織は K1 が多方向のラメラが確認されたのに対し、K12 でははっきりとしたラメラはほとんど観察されず、形状も不定形であり、縁辺部は一部溶けたような組織が確認された。これはクリンカー冷却時の徐冷傾向による再融反応組織の形跡[20]と思われる。反射顕微鏡では K12 中にメリライトを確認することは出来なかったが、偏光顕微鏡による薄片観察では柱状のメリライト組織を確認することができた。

EPMA による各鉱物相の化学組成測定結果を表 3 に示す。測定は主に、大部分がカルシウムシリケート相とメリライトにより構成されるクリンカー（すなわち C/S が 1.9 程度以下のクリンカー）に関し行った。

クリンカーの C/S が低いほど概ねメリライトの C/S も低く、また酸化マグネシウム(MgO)は高くなった。これは 3.1 項に記載したメリライトの組成変化、すなわち C/S が低くなるほどメリライトがゲーレンナイト組成からオケルマナイト組成へ変化するという考察を裏付けている。また、メリライト中には  $\text{SO}_3$  や  $\text{P}_2\text{O}_5$  などの少量成分はほとんど含まれないことも



確認された。

一方、クリンカーの C/S が変化しても、ビーライトの C/S はほとんど変化せず、 $Al_2O_3$  と  $Fe_2O_3$  はいずれのクリンカーでも 1% 以下と少量であった。C/S が高いほうがビーライト中の  $MgO$  は多い傾向にあった。これはメリライト中の  $MgO$  の挙動を補完する結果である。 $SO_3$  や  $P_2O_5$  などの少量成分はメリライトに比べてビーライト中に多く含まれていた。特に K14 のようにクリンカーの  $P_2O_5$  が高いものは、ビーライト中の  $P_2O_5$  も顕著に高い結果となった。ビーライトの水和活性は含有する  $P_2O_5$  量に強く依存することが分かっている [19] ので、3.3 項で示したように  $P_2O_5$  の高いビーライトーメリライトセメントは強度増進に大きく寄与した可能性が考えられる。

ランキナイトに関しては 1 試料 (K16) のみに対し測定を行った。C/S は理想組成のそれ (1.40) とほぼ一致したため、EPMA 分析においても同相の存在が確かめられた。 $CaO$  及び  $SiO_2$  以外の成分はいずれも 1% 以下と少量であった。

#### 4. 結論

実製造プラントにおいて製造された幅広い組成範囲のビーライトーメリライト系セメントクリンカー、およびその周辺組成領域のクリンカーを解析した。また、同クリンカーを用いてセメントを試製し、セメント品質評価を行った。その結果以下のことが明らかになった。

(1) 得られたクリンカーの化学組成と鉱物組成の対応を明らかにした。カルシウムシリケート相及びメリライトの生成量はクリンカーの C/S に強く依存し、C/S が 1.7 から 1.9 では、概ねビーライトとメリライトからなるクリンカーを得ることができた。C/S が 1.9 を超えると、カルシウムアルミネート類の生成が増えるが、 $Fe_2O_3$  を増加させることで、カルシウムアルミネート類の生成を抑制することができた。また、C/S が 1.9 を超えかつ  $SO_3$  も 1% 以上と高い場合は CSA が生成したが、C/S が 1.9 より低い場合は  $SO_3$  が 1% 以上でも CSA は特に

生成しなかった。

(2) 得られたクリンカーから試製したセメントの流動性は、それを OPC と混合した際のセメントの流動性に強く影響を与えた。試製セメントを 10% の範囲内で OPC と混合する場合には、いずれの組成のクリンカーを用いても問題ないが、それ以上の量を混合する場合は、クリンカー中のカルシウムアルミネート類や CSA の生成を抑制する必要がある。すなわち流動性面からも、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの組成は C/S が 1.7 から 1.9 が望ましい。C/S が 2.0 を超える場合には  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を増加させてカルシウムアルミネート類の生成を抑制することで流動性を向上させることが可能であった。

(3) ビーライトーメリライトセメントと OPC を混合して得られるセメントは、前者の混合量が 20% 以下では 52.5MPa クラス、前者の混合量が 30% 以下で 42.5MPa クラスを満足する強度発現性が得られた。また、ビーライトーメリライトセメント混合量が 30% 以下では、材齢 1 年程度で OPC と同等の強度が得られた。さらに、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量を増加させることで、ビーライトが活性化し、特に 91 日材齢以降の強度が増進される可能性が示唆された。一方で、基材の OPC のブレン比表面積が通常の OPC よりも  $300\text{cm}^2/\text{g}$  程度高いものにビーライトーメリライトセメントを 10% 混合しても、通常の OPC と同等の強度発現性が得られることも確認した。

(4) 顕微鏡観察からは、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のビーライトは再融反応組織を呈しているものが多く、徐冷傾向にあった可能性が示唆された。EPMA 測定からは、クリンカーの C/S 低下に伴うメリライトのゲーレンナイト組成からオケルマナイト組成への変化が確認された。この結果は C/S 低下に伴う鉱物組成変化とも整合する結果である。さらに  $\text{P}_2\text{O}_5$  はビーライトに濃集することも明らかとなり、これがビーライトーメリライトセメントの強度発現性向上に寄与したものと考えられた。

表1 クリンカーの化学組成

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	MgO(%)	SO <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
K1	22.6	6.1	2.9	65.1	1.0	0.5	0.3	2.88
K2	22.5	6.1	4.1	60.6	1.3	0.6	0.5	2.69
K3	26.0	6.7	3.5	59.1	1.0	0.8	0.6	2.27
K4	25.8	7.2	5.5	55.7	1.6	0.9	0.5	2.16
K5	27.2	6.7	3.6	57.3	1.0	0.6	0.7	2.10
K6	27.7	6.7	3.6	57.2	1.0	0.5	0.8	2.07
K7	27.6	7.1	4.8	56.4	1.2	0.3	0.3	2.05
K8	28.3	7.4	3.2	56.8	1.0	0.5	0.7	2.01
K9	28.4	6.6	3.5	56.8	0.9	1.1	0.8	2.00
K10	29.5	6.9	3.0	56.3	1.4	0.6	0.7	1.91
K11	30.5	6.5	2.4	56.1	1.1	0.6	0.4	1.84
K12	30.5	6.9	3.5	55.2	1.0	0.4	0.8	1.81
K13	29.4	8.0	3.8	52.7	1.5	1.2	0.9	1.79
K14	31.0	7.3	2.9	53.2	1.4	0.8	1.7	1.72
K15	31.2	7.7	3.6	53.1	1.1	0.7	0.6	1.70
K16	31.3	7.5	3.9	51.9	1.1	0.8	0.9	1.66

表2 クリンカーの鉱物組成

Sample	Alite(%)	Belite(%)	Rankinite(%)	Melilite(%)	C <sub>4</sub> AF(%)	C <sub>3</sub> A(%)	CA(%)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (%)	CSA(%)	MF(%)
K1	48.7	31.5	0.0	0.2	8.2	11.4	0.0	0.0	0.0	0.0
K2	23.8	54.1	0.0	1.0	18.3	2.6	0.1	0.0	0.0	0.0
K3	0.0	78.4	0.0	1.4	17.5	0.8	1.5	0.1	0.3	0.0
K4	0.0	73.3	0.0	12.0	11.6	1.0	0.0	1.8	0.2	0.2
K5	0.0	75.5	0.0	10.9	6.1	2.5	0.2	4.6	0.1	0.1
K6	0.0	75.1	0.0	12.5	5.5	3.0	0.6	3.2	0.1	0.1
K7	0.0	72.9	0.0	14.7	10.0	1.4	0.0	0.4	0.3	0.3
K8	0.0	76.2	0.0	16.3	4.1	1.9	0.8	0.2	0.3	0.3
K9	0.0	76.0	0.0	13.9	3.0	2.9	0.9	0.0	3.2	0.2
K10	0.0	75.2	0.0	19.7	2.3	1.9	0.3	0.3	0.0	0.2
K11	0.0	73.3	0.0	24.6	0.0	1.5	0.0	0.2	0.1	0.3
K12	0.0	71.1	0.0	26.1	0.1	1.6	0.0	0.1	0.0	1.0
K13	0.0	62.8	0.2	33.9	0.0	2.3	0.0	0.2	0.1	0.5
K14	0.0	60.7	2.1	35.3	0.2	1.0	0.0	0.3	0.3	0.2
K15	0.0	60.0	0.0	38.6	0.0	0.9	0.0	0.2	0.0	0.2
K16	0.0	26.6	29.4	40.4	0.4	0.7	0.0	0.4	0.0	0.4

表3 クリンカー鉱物の化学組成

	Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	MgO(%)	SO <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
Melilite	K10	20.7(7)	31.4(9)	4.8(11)	40.5(5)	0.5(1)	0.0(0)	0.0(0)	1.95(6)
	K12	23.6(8)	32.8(20)	4.3(7)	41.5(5)	1.0(3)	0.0(0)	0.0(0)	1.76(4)
	K14	26.9(14)	25.1(12)	3.5(6)	39.1(8)	2.7(5)	0.0(1)	0.0(0)	1.45(9)
	K16	26.1(16)	24.1(24)	4.3(9)	39.0(8)	2.5(5)	0.1(2)	0.0(0)	1.50(1)
Belite	K10	33.2(4)	0.3(2)	0.5(4)	62.6(13)	1.0(4)	0.3(2)	0.8(2)	1.88(2)
	K12	34.2(2)	0.2(1)	0.9(5)	63.1(9)	1.1(3)	0.4(1)	0.6(2)	1.84(2)
	K14	33.4(10)	0.5(4)	0.5(4)	61.8(17)	0.3(4)	0.2(1)	1.4(10)	1.85(5)
	K16	33.0(8)	0.4(4)	0.6(3)	61.0(1)	0.1(1)	0.2(1)	0.8(3)	1.85(7)
Rankinite	K16	38.7(11)	0.2(2)	0.4(2)	55.9(2)	0.1(1)	0.1(0)	0.5(2)	1.45(4)

注：（ ）は標準偏差を示す。

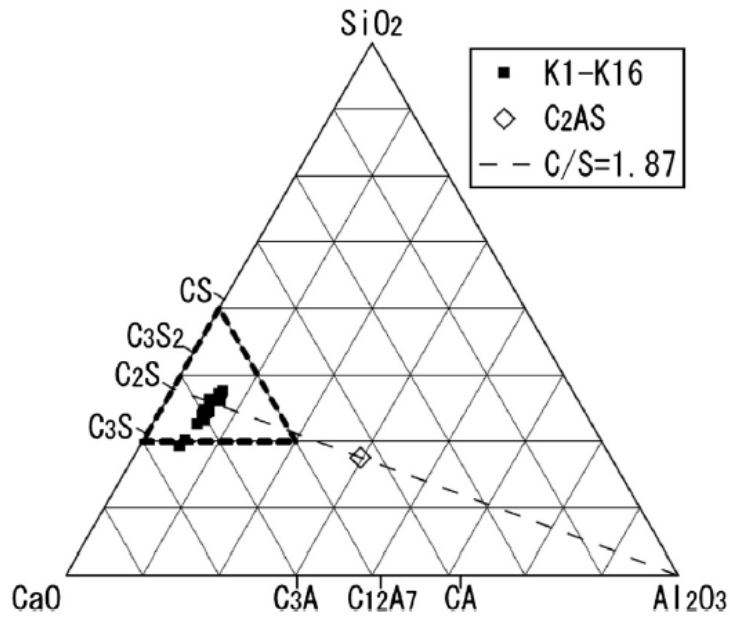


図1 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三成分系におけるクリンカーサンプルの化学組成

図中の細い点線は C/S=1.87 (すなわちモル比で 2.0) をあらわす。

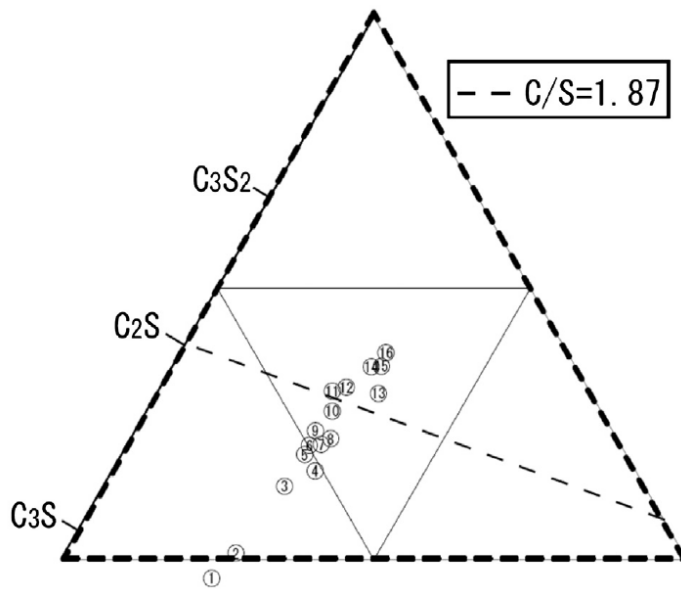


図2 図1の太い点線部の拡大図

図中の数字はクリンカーのサンプル番号を示す (K1-K16)。

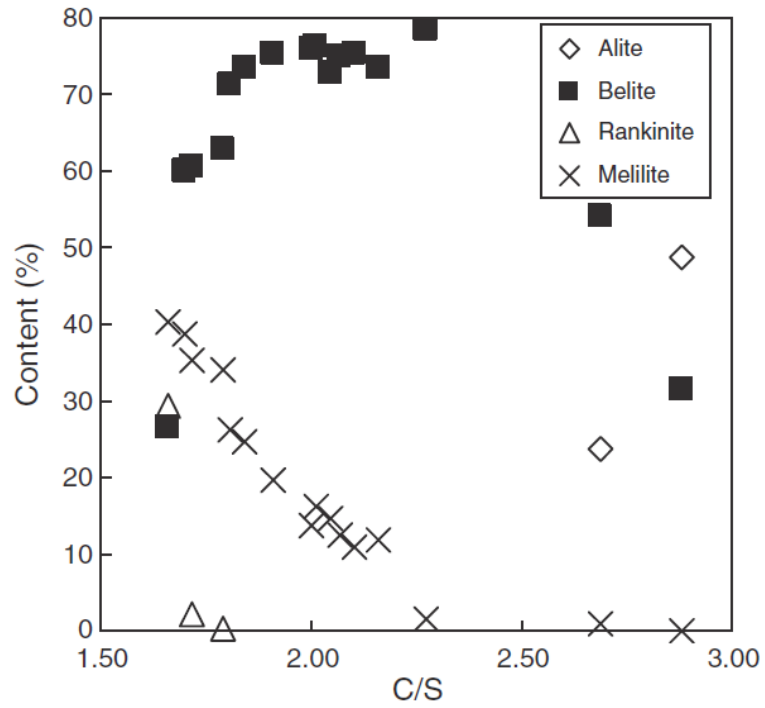


図3 カルシウムシリケートとメリライトの生成に及ぼすC/Sの影響

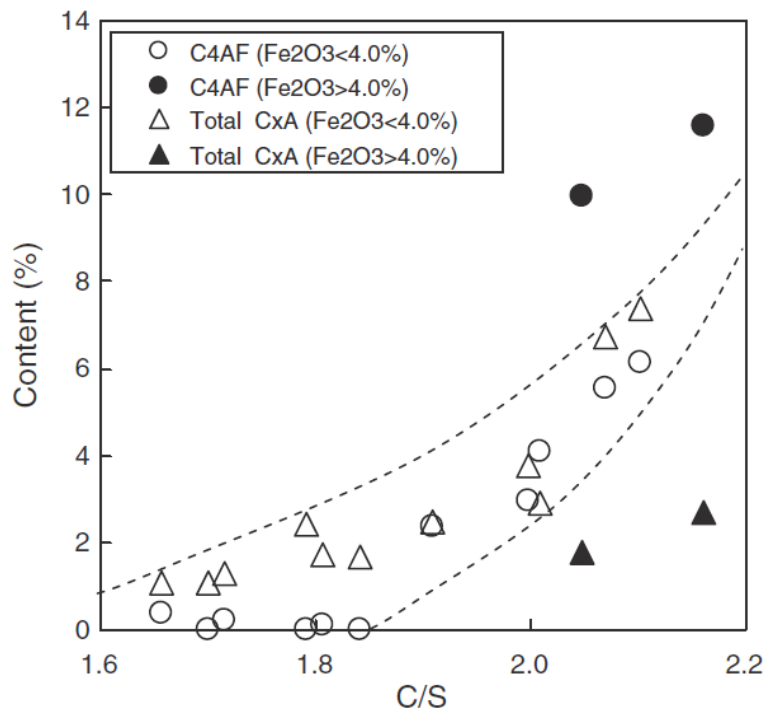


図4 C<sub>4</sub>AF と total C<sub>x</sub>A の生成に及ぼすC/Sの影響 (C/S < 2.2)

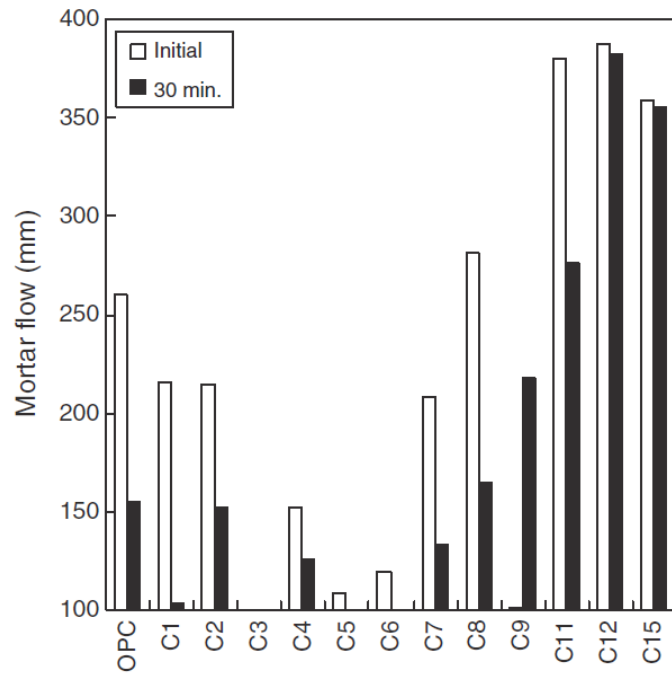


図5 モルタルフロー

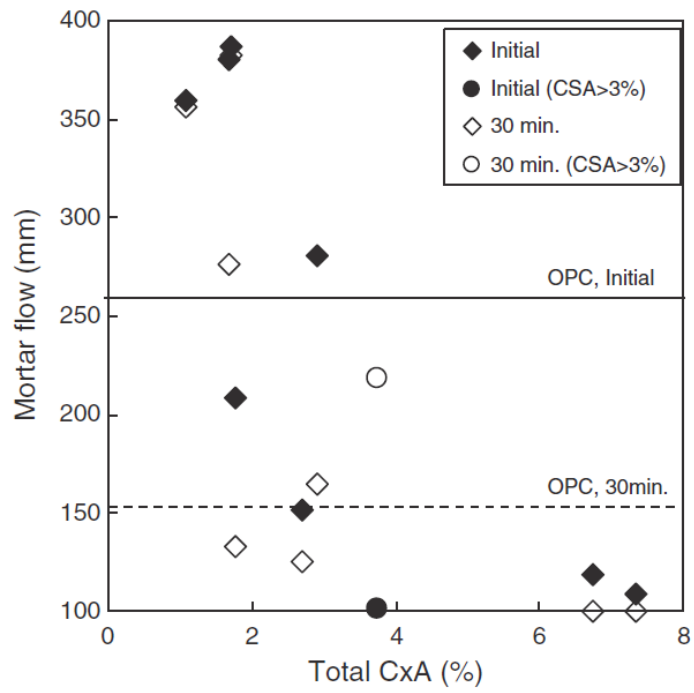


図6 total C<sub>x</sub>A とモルタルフローの関係 (C/S<2.2)

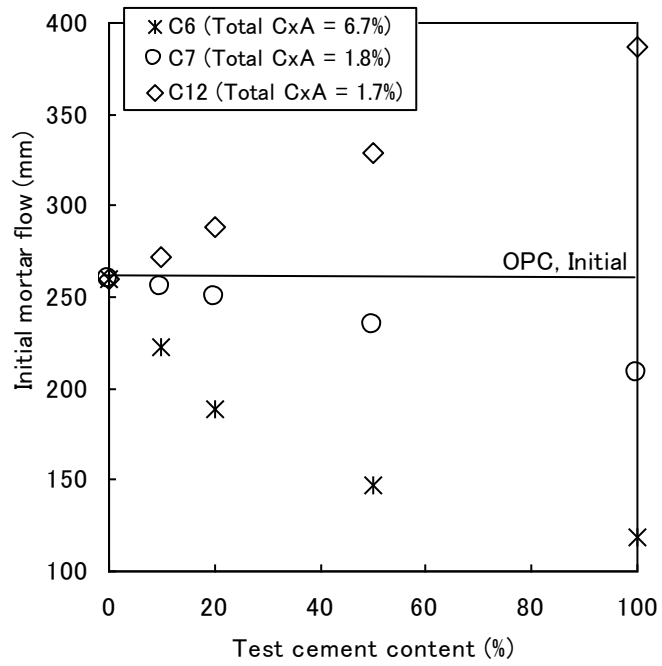


図7 市販 OPC と混合した試製セメントのモルタルフロー

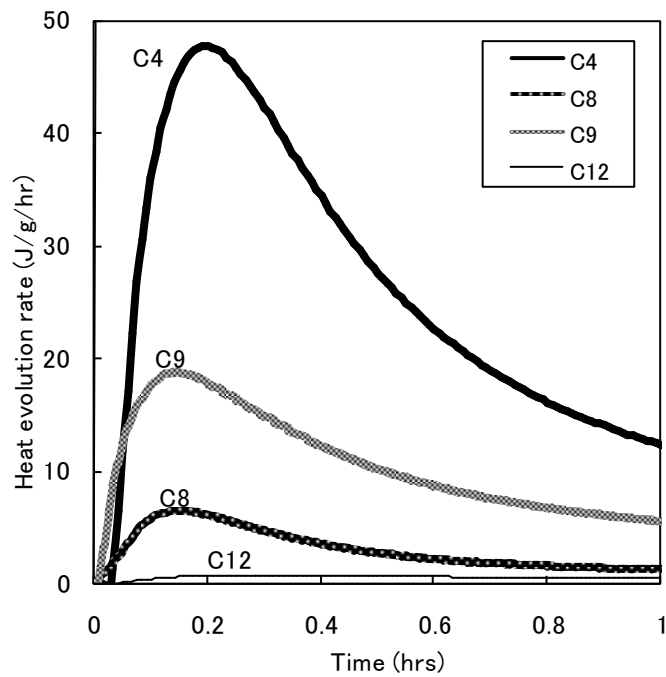


図8 試製セメントの水和発熱速度



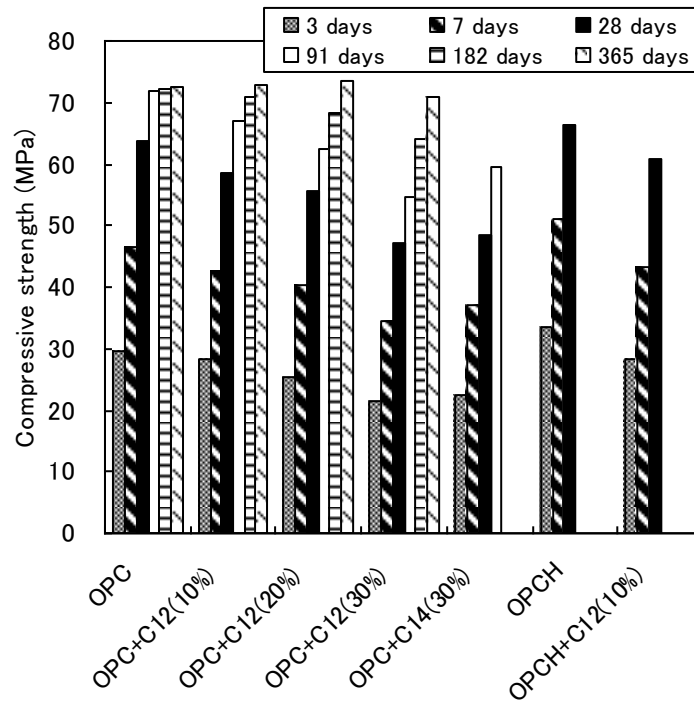


図9 セメントの圧縮強さ

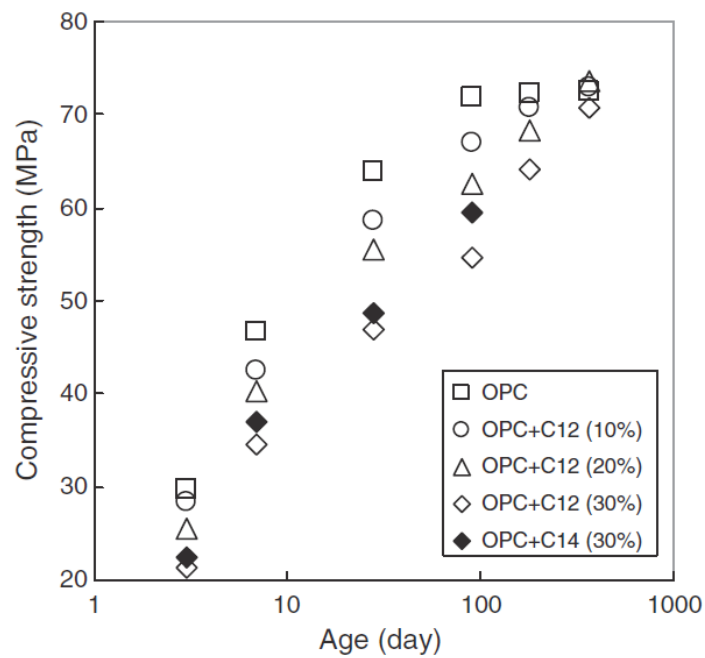


図10 セメントの圧縮強さ発現性

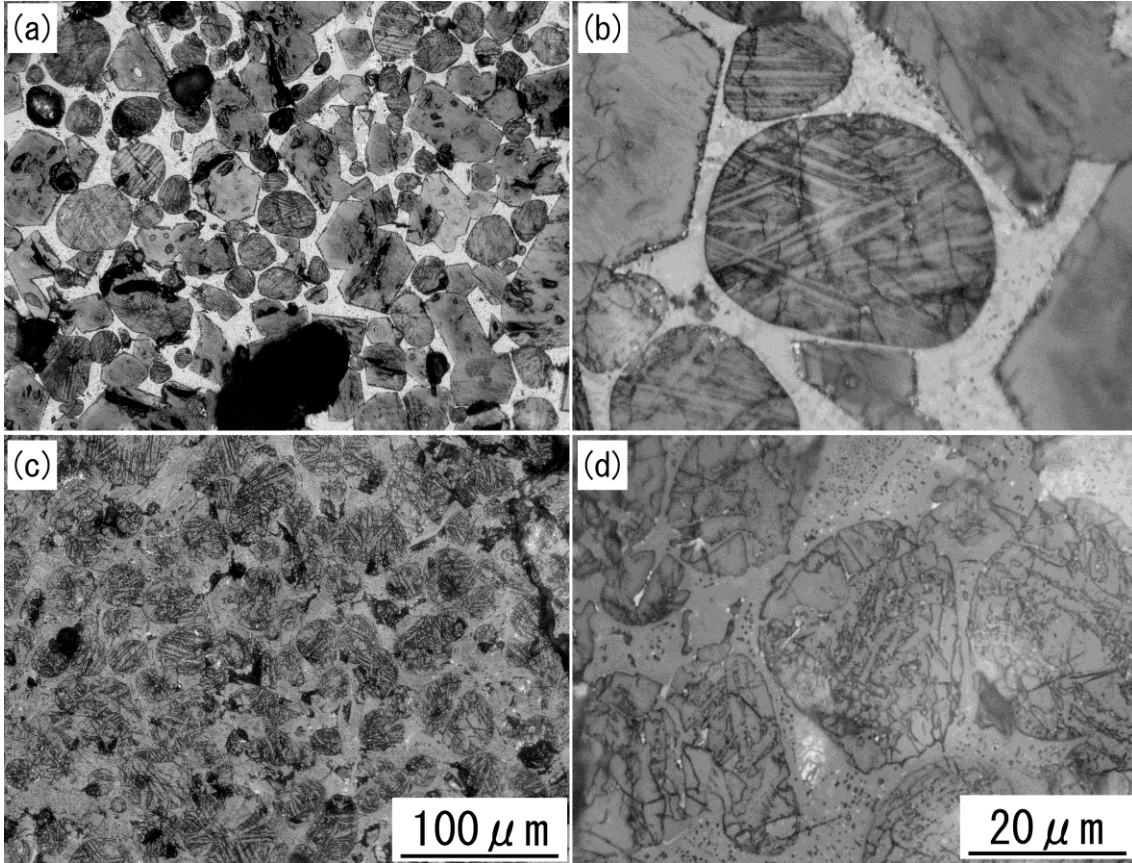


図 11 クリンカーの顕微鏡写真

Nital でエッチングした研磨試料の反射光像。(a) K1、(b) K1 中のビーライト、(c) K12、(d) K12 中のビーライト。(a) と (c) 及び (b) と (d) の倍率は同等。

参考文献：

1. Japan Cement Association, Waste Material Used in Cement Industry, <http://www.jcassoc.or.jp/cement/2eng/eh3.html> (2013).
2. F. P. Sorrentino and F. P. Glasser, The System  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , I. The Pseudoternary Section  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , Trans. J. Br. Ceram. Soc., 74, 253-256 (1975).
3. 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機, 盛岡実, 高炉徐冷スラグ微粉末およびそれを混和したセメント硬化体の炭酸化反応と強度発現性, コンクリート工学年次論文集, 24 (1), 201-206 (2002).
4. 盛岡実, 山本賢司, 坂井悦郎, 大門正機, 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構, コンクリート工学年次論文集, 24, 897-902 (2002).
5. L. Redler, Quantitative X-ray diffraction analysis of high alumina cements, Cem. Concr. Res., 21, 873-884 (1991).
6. 酒井裕智, 佐藤正孝, 高田誠, 岩元貞幸,  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  を含有したアルミナセメントの各種挙動 (Properties of High-Alumina-Cements Containing  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ .), 耐火物, 51, 125-130 (1999).
7. 岩元貞幸, 佐藤正孝, 関口憲司, 古賀祐司,  $\text{C}_2\text{AS}$  を含有したアルミナセメントがキャストブル物性に及ぼす影響 (The Effect of Alumina Cement Containing  $\text{C}_2\text{AS}$  on Castable Properties.), 耐火物, 50, 27-28 (1998).
8. 広島明男, 五十嵐輝行, 水砕スラグ粉末の風化が高炉セメントの品質に及ぼす影響, セメント技術年報, 37, 89-92 (1983).
9. A. F. Gualtieri and M. Boccaletti, Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete, Constr. Build. Mater., 25, 3561-3569 (2011).

10. K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, and P. Chindapasirt, Synthesis of belite cement from lignite fly ash, *Ceram Int.*, 35, 2415-2425 (2009).
11. L. Kacimi, A.S. Masseron, S. Salem, A. Ghomari, and Z. Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cem. Concr. Res.*, 39, 559-565 (2009).
12. Bruker AXS, General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2003).
13. JIS A 1171:2000, Test methods for polymer-modified mortar.
14. JIS R 5201:1997, Physical testing methods for cement.
15. W. Kurdowski and J. Szuba, Hydration of wollastonite and rankinite in hydrothermal conditions., *Cemento*, 84, 107-116 (1987).
16. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London, U.K. (1997).
17. I. Odler, *Special Inorganic Cements*, E & FN Spon, London, U.K. (2000).
18. 湯浅幸久, 前川明弘, 畑中重光, 複数の無機系廃棄物を原料とする速硬性セメントの試作, *Fabrication of rapid-hardening cement from industrial wastes.*, セメント・コンクリート論文集, 53, 165-171 (1999).
19. J. H. Welch and W. Gutt, Effects of the minor Components on the Hydraulicity of the Calcium Silicates, *Proceedings of 4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, 1, 59-68 (1960).
20. K. Fukuda, I. Maki, and S. Ito, Remelting reaction within belite crystals during cooling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2896-2898 (1992).

### 第3章 液相共存下でのビーライトーメリライト系セメントクリンカー鉱物の結晶化機構

概要：ビーライトーメリライト系セメントクリンカー鉱物の結晶化に関して、相平衡の観点から研究を実施した。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系と $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{AlFeSiO}_7$ 系のクリンカーを $1330^\circ\text{C}$ から $1650^\circ\text{C}$ で合成した。構成相は粉末X線回折法及び光学顕微鏡法により決定した。クリンカー鉱物の化学組成はEPMAを用いて決定した。五酸化二燐を含む $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系( $1505^\circ\text{C}$  -  $1650^\circ\text{C}$ )と $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{SiO}_7$ 系( $1330^\circ\text{C}$  -  $1550^\circ\text{C}$ )の擬二成分系相平衡状態図を確立した。液相生成温度を比較したところ、後者では $1390^\circ\text{C}$ であり、その温度は前者よりも約 $150^\circ\text{C}$ 低かった。 $50\mu\text{m}$ 以上のサイズを有する粗大なメリライト斑晶は徐冷された $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{SiO}_7$ ラボクリンカー中だけでなく、工業用のビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にも観察された。これらの結晶は比較的低温で生成した液相中で生成し、成長したと考えられた。

#### 1. はじめに

これまでに酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )のメリライトへの固定化機構を明確化することを目的に、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの研究を行ってきた[1]。前章でも記述したとおり、ビーライトはポルトランドセメントの主要鉱物の一つであり、長期強度に寄与する水硬性化合物である。メリライトは通常ポルトランドセメントには含まれない化合物で、ゲーレンナイト( $\text{C}_2\text{AS}$ )とオケルマナイト( $\text{C}_2\text{MS}_2$ )を端成分とする連続固溶体であり、水硬性はないと考えられている。本章でも前章同様、ゲーレンナイト中のアルミに鉄が置換固溶した鉱物(通常 $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{(1-x)}\text{S}$ と記述される)も、メリライトと呼ぶ[2]。

前章ではほとんどビーライトとメリライトからなるクリンカーを得るために、最適な化学組成の範囲(すなわち $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 重量比で1.7から1.9の範囲)を明らかにした。この組成範囲ではほとんどの $\text{Al}_2\text{O}_3$ はメリライトに固定されるので、セメントの品質を低下させる

こと無く原料の一部を廃棄物・副産物に置き換えられる。これ以外にも、最近ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関するいくつかの報告[3, 4]がなされているが、高温領域における詳細な相平衡に関しては明らかにされていない。

ビーライトーメリライトの二成分系の相平衡図からは、1545°C 以下ではビーライトとメリライトは固相で安定であり、それ以上の温度ではビーライトまたはメリライトのいずれかが液相と共存する[5]。ビーライトとメリライトと液相の3相が共存する領域は明確になっていない。

これまでにビーライトーメリライト系セメントクリンカーを電気炉またはロータリーキルンを用いて焼成してきた経験から、ビーライトが70%でメリライトが30%程度であるクリンカーは1300°C程度で部分的に溶融していることを確認しており、すなわちこの系ではその程度の温度で融液が生成するということを示唆している。これは、最近の他の報告[3, 4]とも一致する。この1300°Cという温度はビーライトーメリライトの二成分系における融液生成温度よりもかなり低い[5]。加えて、工業用プラントで焼成され、エアクエンチング型のクリンカークーラーで冷却されたクリンカーの顕微鏡組織観察結果からは、ビーライトとメリライトの結晶のサイズが共に50 $\mu\text{m}$ を超えるものが確認されている。これらの結晶サイズはポルトランドセメントクリンカー中で液相から晶出する間隙質相、すなわちアルミネート相やフェライト相のサイズ（通常5 $\mu\text{m}$ 以下）よりもはるかに大きい。ゆえに、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー及びその製造過程で観察される上記のような事象は、これまでに分かっているビーライトーメリライトの二成分系における相平衡関係[5]や一般的なセメントクリンカーに関する鉱物学からは説明が困難である。

本章では、ビーライトーメリライト鉱物の高温相平衡の観点から、これらの事象を説明することを目的とする。

## 2. 実験

## 2.1 材料

議論を単純化するために、本章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカーの主要成分（すなわち Ca, Si, Al, Fe, P and O）のみに焦点を当てる。これらの成分は過去の検討から、ビーライトーメリライトセメントのキャラクターとプロパティへの影響度の大きさから選んだ[1]。

化学組成が  $(Ca_{1.985}\square_{0.015})(Si_{0.970}P_{0.030})O_4$ 、 $Ca_2Al_2SiO_7$ 、及び  $Ca_2AlFeSiO_7$  である 3 つの出発物質を合成した（ $\square$ は Ca サイトにおける空孔をあらわす）。記述の単純化のために、今後これらの物質はそれぞれ  $C_2S(ss)$ 、 $C_2AS$ 、及び  $C_2A_{0.5}F_{0.5}S$  と表記する。適正量の  $CaCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、及び  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  の特級試薬を、タングステンカーバイト製ベッセルを有する振動型ディスクミルにて十分に粉碎混合し、 $1000^\circ C$  で 2 時間仮焼した後に、ペレット状に成型し、 $1500^\circ C$  で 3 時間焼成した。ただし、 $C_2A_{0.5}F_{0.5}S$  のみに関しては、その熔融しやすさから  $1300^\circ C$  で 3 時間の焼成とした。焼成後、サンプルはただちに取り出され、大気中で冷却した。少量のリンを混合したのは、冷却時に  $C_2S(ss)$  結晶が  $\beta$  相から  $\gamma$  相への相転移により崩壊することを防ぐためである。 $C_2S(ss)$  は  $C_2AS$  または  $C_2A_{0.5}F_{0.5}S$  と表 1 に示すとおり任意の比率で混合され、焼成時に内部の温度勾配が生じないよう十分小さなペレット（直径 10 mm x 厚み 5 mm）に成型した。試料は 1 時間以上の時間をかけて  $1330^\circ C$  から  $1650^\circ C$  の間で等温的に焼成され、焼成後水中で急冷された。得られた試料は  $C_2S(ss)-C_2AS$  クリンカーに関しては A-1 から A-7 (A シリーズ)、 $C_2S(ss)-C_2A_{0.5}F_{0.5}S$  クリンカーに関しては B-1 から B-12 (B シリーズ) と焼成温度の高い順番に名づけた。さらに A-1 と B-1 に関しては、電気炉内で徐冷したサンプルも用意し、それぞれ A-1s、B-1s と名づけ、その焼成温度から  $800^\circ C$  までの冷却速度はおよそ  $-5^\circ C$  毎分程度であった。

## 2.2 キャラクターゼーション

表面研磨試料および薄片試料は全てダイヤモンド研磨により準備され、それらの微細組

織観察には光学顕微鏡を用いた。局所定量分析は EPMA (model JCMA-733, JEOL, Tokyo, Japan) を用いて薄片試料中のインクルージョンを含まない結晶およびガラス相に対して実施した。強度補正は ZAF 法により実施した。構成相同定は粉末 X 線回折法 (XRD, model D8 Advance, Bruker AXS, Kanagawa, Japan) により実施した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高温での平衡共存相

表 1 に高温で平衡に共存する相を要約した。A シリーズの全てのサンプル (A-1 から A-7) 中の  $C_2S(ss)$  結晶及び B シリーズの  $1400^{\circ}C$  以上で焼成されたサンプル (B-1 から B-6) 中の  $C_2S(ss)$  結晶は、冷却中に生じた  $\alpha$  相から  $\alpha'_{H}$  相への転移により特徴的に生ずる多方向のラメラ構造を呈した [6-8]。この微細組織はこれらの結晶がもとは  $\alpha$  相の安定領域で形成されたことを示唆している。一方、B シリーズの  $1385^{\circ}C$  以下で焼成されたサンプル (B-8 から B-12) 中の  $C_2S(ss)$  結晶は冷却過程で  $\alpha'_{L}$  相から  $\beta$  相への転移により特徴的に生ずる集片相晶組織を呈した [9, 10]。これはこれらの温度では  $C_2S(ss)$  結晶は  $\alpha'$  相が安定であることを示唆している。この時、多くの  $C_2S(ss)$  結晶は菱面状の形状をしており、これらが  $\alpha'_{H}$  相の安定温度領域で成長したことを示している可能性が高い [11]。  $\alpha$  相及び  $\alpha'$  相の  $C_2S(ss)$  結晶は B シリーズの  $1390^{\circ}C$  焼成サンプル (すなわち B-7) 中で共存していた。表 1 には  $\alpha'_{H}$  相と  $\alpha'_{L}$  相は特には区別せず、単に  $\alpha'$  と記載した。

A シリーズサンプルにおいては、間隙相は  $1540^{\circ}C$  以上 (A-1 から A-4) では液相であり、 $1530^{\circ}C$  以下 (A-5 から A-7) では柱状のメリライトが確認された。すなわち、A シリーズの共晶温度は  $1530^{\circ}C$  から  $1540^{\circ}C$  の間にあると推定される。B シリーズサンプルにおいては、 $1390^{\circ}C$  と  $1400^{\circ}C$  の間 (B-6 及び B-7) でメリライトと液相が共存した。 $1410^{\circ}C$  以上 (B-1 から B-5) ではメリライトは観察されず、 $1385^{\circ}C$  以下では液相が観察されなかった。

以上から、B シリーズサンプルにおける  $C_2S(ss)$  結晶の  $\alpha$  相から  $\alpha'$  相への相転移温度は



およそ 1390℃であることが明らかとなった。これは純粋な  $C_2S$  における相転移温度 (1425℃) よりも低く、 $Ca_2SiO_4$ - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  擬二成分系における  $C_2S(ss)$  の相転移温度 (1395℃) とほぼ同等であった[12]。

### 3.2 構成相の化学組成

EPMA で決定した  $C_2S(ss)$  の化学組成を表 2 に要約した。全ての  $C_2S(ss)$  に関して、分析値の合計は 100%となるように標準化した (A シリーズに関しては、出発物質に  $Fe_2O_3$  を使用していないため、全ての相の  $Fe_2O_3$  は「0」と表記した)。 $C_2S(ss)$  における  $P_2O_5$  分析値の相対標準偏差は他の相のそれよりも大きかったが、これは  $C_2S(ss)$  における  $P_2O_5$  成分の不均一分布に由来すると考えられた。

液相とメリライトの化学組成は表 3 及び表 4 にそれぞれ示し、表 2 と同様に分析値の合計は 100%となるように標準化した。また A シリーズに関しては、やはり出発物質に  $Fe_2O_3$  を使用していないため、全ての相の  $Fe_2O_3$  を「0」と表記した。なお、単一のメリライト結晶における化学組成の均一性に関しては、EPMA による同一結晶の中心部と縁辺部の局所分析により、大きな差がないことを確認している。今後の更なる議論においては、簡単のために  $SiO_2$  は  $P_2O_5$  との合計値で取り扱う。(ただし両者の分子量の差を考慮して、 $[SiO_2 + 0.847 P_2O_5]$  を合計値として取り扱う。) これは、少量の  $P_2O_5$  は  $SiO_2$  と同等の挙動を示すためである[12-15]。

表 2、表 3 及び表 4 から全ての相の  $CaO/SiO_2$  比はほとんど 1.87 であることが分かる。この値はモル比で 2.0 にあたるため、A シリーズ及び B シリーズの全ての相は、それぞれ  $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2Al_2SiO_4$  擬二成分系及び  $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2(Al, Fe)_2SiO_4$  擬二成分系にてあらわすことができる。

### 3.3 $P_2O_5$ を含んだ $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2Al_2SiO_4$ 擬二成分系相平衡図

$P_2O_5$  を含んだ  $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2Al_2SiO_4$  擬二成分系相平衡図を図 1 に示す。液相の化学組成は基本的に既往の報告に一致したが、固相線の温度は既往の報告よりも  $10^{\circ}C$  程度低かった[5]。この差は今回の実験で少量の  $P_2O_5$  が添加されていたため生じた可能性が考えられる。図 2 には図 1 の部分的な拡大図を示す。 $1540^{\circ}C$  より高温域では温度上昇に伴って、 $C_2S(ss)$  結晶における  $Al_2O_3$  の含有量は徐々に低下した。他方で、 $1530^{\circ}C$  以下では温度低下に伴い  $C_2S(ss)$  結晶における  $Al_2O_3$  の含有量は徐々に低下した。

### 3.4 $P_2O_5$ を含む $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2(Al, Fe)_2SiO_7$ 擬二成分系相平衡図

B シリーズに関し、今後の議論では Al と Fe を等価に扱うために、双方の原子量を考慮して  $[Al_2O_3 + 0.639 Fe_2O_3]$  を  $(Al, Fe)_2O_3$  と記述する。 $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2(Al, Fe)_2SiO_7$  擬二成分系相平衡図を図 3 に示す。固相線の温度は  $1385^{\circ}C$  から  $1390^{\circ}C$  の間であった。この温度以下では  $\alpha'$ - $C_2S(ss)$  とメリライトが共存した。この温度以上では、サンプル B-6 や B-7 で確認されたように、メリライト、液相、及び  $\alpha$ - $C_2S(ss)$  または  $\alpha'$ - $C_2S(ss)$  が共存した。 $1390^{\circ}C$  よりも高温では  $\alpha$ - $C_2S(ss)$  と液相が共存した。図 4 には図 3 の一部の拡大図を示す。 $1390^{\circ}C$  以上では温度の上昇に伴い、 $\alpha$ - $C_2S(ss)$  結晶中の  $(Al, Fe)_2O_3$  成分は徐々に低下した。一方で  $1390^{\circ}C$  以下では、温度の低下に伴い  $\alpha$ - $C_2S(ss)$  結晶中の  $(Al, Fe)_2O_3$  成分は徐々に低下した。

### 3.5 ビーライトーメリライト系セメントクリンカー鉱物の結晶化

上述の通り、 $Ca_2SiO_4$ - $Ca_2Al_2SiO_4$  の二成分系に  $Fe_2O_3$  を添加することで、固相線の温度は  $1545^{\circ}C$  から  $1390^{\circ}C$  まで大きく低下した。工業用のビーライトーメリライト系セメントクリンカー中には通常 Fe 以外にも Mg、Na、K など様々な少量成分が含まれる。これはビーライトーメリライト系セメントクリンカーが様々な廃棄物・副産物を原料として使用しているためである。これらの少量成分の混入は、過去の報告例[3, 4]と同様に、固相線の温度を

さらに下げる可能性が考えられる。実際に、工業用クリンカー製造においては、経験的に1300°C程度がこの温度に相当する。

工業用のビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にしばしば観察される、50  $\mu$  m程度にも及ぶ粗大なメリライト結晶（図5）の生成は図3に示した相平衡図によって説明され得ると考える。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{SiO}_7$ 擬二成分系において $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ 、メリライト、及び液相の3相が安定に共存する領域が確認されたが、その化学組成は工業用のビーライトーメリライト系セメントクリンカーのそれと同等（すなわちビーライトが70%でメリライトが30%程度[1]）であった。この相図により、工業用のビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のメリライトは焼成または冷却過程において、液相と共存することで十分大きく成長できるものと理解される。同様の微細組織は電気炉焼成クリンカーを徐冷して得たB-1sサンプル中にも確認され、そのメリライト結晶の大きさは100  $\mu$  mに達するほどであった。一方でそのように大きなメリライト結晶はメリライトと液相とが共存しないA-1sサンプル中には確認されなかった。B-1sサンプル中に確認された工業用ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に確認されるものの2倍程度のものが含まれたのは、工業用プラントでの冷却過程よりもB-1sサンプルは遅い冷却を受けた可能性があるためであり、それにより結果的にメリライトが十分大きく成長したものと考えられる。

#### 4. 結論

本章ではまず、1505°Cから1650°Cの温度範囲で、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有する $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 擬二成分系相平衡関係を明らかにし、過去の報告[5]とほぼ一致することを確認した。新たに $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ の化学組成に関する温度依存性を明確にした。

次に、1330°Cから1550°Cの温度範囲で、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有する $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{SiO}_7$ 擬二成分系相平衡関係を明らかにし、 $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ 、メリライト、及び液相の3相が安定に共存する領域を明確化した。液相は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 擬二成分系と比べて150°C程度低温で生成した。

このように比較的低温でも液相が生成することが、クリンカーの焼成または冷却過程においてメリライトの結晶成長を促し、工業用ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に観察されるような粗大なメリライト結晶を生成させるものと考えられた。

表 1 電気炉クリンカーサンプルの焼成温度と構成相

Sample	C <sub>2</sub> S(ss)/(C <sub>2</sub> AS or C <sub>2</sub> A <sub>0.5</sub> F <sub>0.5</sub> S) (mass ratio)	Temperature (°C)	Duration (h)	Phases
A-1	1.50	1650	2	α +Liquid
A-2	2.33	1600	5	α +Liquid
A-3	1.00	1550	17	α +Liquid
A-4	1.00	1540	12	α +Liquid
A-5	1.00	1530	12	α +Gehlenite
A-6	1.00	1520	12	α +Gehlenite
A-7	1.00	1505	24	α +Gehlenite
B-1	1.50	1550	2	α +Liquid
B-2	1.00	1450	6	α +Liquid
B-3	1.00	1430	6	α +Liquid
B-4	1.00	1420	6	α +Liquid
B-5	1.00	1410	9	α +Liquid
B-6	1.00	1400	12	α +Melilite+Liquid
B-7	0.43	1390	12	α +α' +Melilite+Liquid
B-8	1.00	1385	12	α' +Melilite
B-9	1.00	1380	19	α' +Melilite
B-10	1.00	1370	20	α' +Melilite
B-11	1.00	1360	24	α' +Melilite
B-12	1.00	1330	40	α' +Melilite

表 2 C<sub>2</sub>S(ss)の化学組成

Sample	Phase	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
A-1	α	34.7 (3)	0.30 (3)	64.9 (3)	0	0.1 (2)	1.87 (3)
A-2	α	34.7 (4)	0.31 (3)	64.8 (3)	0	0.2 (4)	1.86 (2)
A-3	α	34.6 (3)	0.28 (3)	64.9 (3)	0	0.2 (3)	1.88 (2)
A-4	α	34.4 (5)	0.31 (3)	64.8 (4)	0	0.5 (7)	1.89 (3)
A-5	α	35.0 (4)	0.29 (2)	64.5 (3)	0	0.2 (4)	1.84 (2)
A-6	α	34.8 (4)	0.27 (3)	64.3 (2)	0	0.6 (6)	1.85 (2)
A-7	α	34.6 (6)	0.23 (3)	64.8 (3)	0	0.4 (6)	1.88 (3)
B-1	α	34.8 (3)	0.15 (2)	64.4 (3)	0.6 (1)	0.1 (2)	1.85 (2)
B-2	α	34.8 (4)	0.17 (3)	64.3 (4)	0.6 (1)	0.1 (2)	1.85 (3)
B-3	α	34.8 (5)	0.19 (7)	63.9 (4)	0.7 (3)	0.4 (6)	1.84 (3)
B-4	α	34.8 (3)	0.15 (3)	64.3 (3)	0.5 (2)	0.3 (4)	1.85 (2)
B-5	α	34.5 (5)	0.16 (4)	64.4 (4)	0.6 (2)	0.3 (5)	1.86 (3)
B-6	α	34.7 (4)	0.16 (5)	64.4 (4)	0.5 (3)	0.3 (3)	1.86 (3)
B-7	α	34.5 (3)	0.20 (5)	64.2 (5)	0.7 (3)	0.4 (4)	1.86 (2)
B-7	α'	34.7 (4)	0.06 (5)	64.8 (5)	0.29 (10)	0.10 (15)	1.87 (4)
B-12	α'	34.8 (4)	0.03 (2)	64.9 (4)	0.18 (4)	0.04 (2)	1.87 (3)

注： ( ) は標準偏差を示す

表 3 液相の化学組成

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
A-1	28.0 (4)	20.8 (13)	51.1 (10)	0	0.16 (4)	1.83 (3)
A-2	27.2 (4)	22.5 (11)	50.2 (7)	0	0.11 (3)	1.84 (1)
A-3	26.6 (3)	24.1 (5)	49.2 (3)	0	0.10 (3)	1.85 (2)
A-4	26.5 (4)	24.4 (5)	48.9 (4)	0	0.11 (4)	1.85 (4)
B-1	24.9 (5)	11.8 (7)	44.1 (14)	19.1 (12)	0.10 (3)	1.77 (3)
B-2	24.1 (6)	12.5 (5)	43.9 (7)	19.5 (7)	0.09 (5)	1.82 (4)
B-3	24.1 (3)	13.0 (3)	43.6 (3)	19.3 (5)	0.08 (3)	1.81 (3)
B-4	23.7 (3)	12.9 (2)	42.8 (4)	20.5 (4)	0.07 (3)	1.81 (3)
B-5	23.4 (3)	12.9 (3)	42.4 (5)	21.2 (3)	0.08 (4)	1.81 (3)
B-6	23.3 (3)	13.1 (3)	42.0 (7)	21.5 (7)	0.07 (3)	1.80 (2)
B-7	23.5 (2)	12.4 (4)	42.5 (7)	21.6 (8)	0.08 (2)	1.81 (3)

注：（ ）は標準偏差を示す

表 4 メリライト結晶の化学組成

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>
A-5	22.0 (3)	36.8 (1)	41.2 (2)	0	0.01 (1)	1.87 (3)
A-6	22.2 (2)	36.7 (1)	41.1 (3)	0	0.01 (1)	1.85 (3)
B-6	21.3 (3)	31.2 (8)	39.5 (2)	8.0 (9)	0.01 (1)	1.86 (3)
B-7	21.4 (2)	31.3 (2)	39.7 (3)	7.6 (2)	0.01 (1)	1.85 (3)
B-8	21.4 (2)	30.6 (6)	39.5 (4)	8.5 (7)	0.01 (2)	1.84 (3)
B-9	21.4 (2)	30.6 (3)	39.6 (3)	8.3 (3)	0.02 (2)	1.85 (3)
B-10	21.5 (2)	29.7 (4)	39.7 (3)	9.1 (4)	0.02 (2)	1.85 (2)
B-11	21.4 (1)	29.5 (3)	39.6 (2)	9.4 (1)	0.02 (1)	1.85 (1)
B-12	21.6 (3)	26.6 (11)	39.1 (6)	12.6 (13)	0.01 (1)	1.81 (3)

注：（ ）は標準偏差を示す

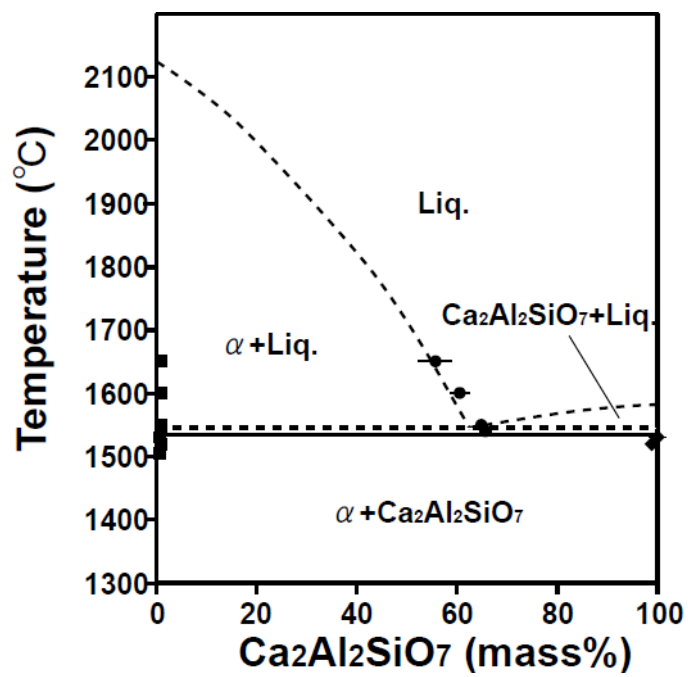


図1  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  擬二成分系相平衡図

(■)  $\alpha\text{-C}_2\text{S(ss)}$ 、(●) 液相、(◆)  $\text{C}_2\text{AS(ss)}$

点線は過去の報告結果を[5]、エラーバーは分析値の標準偏差を示す。

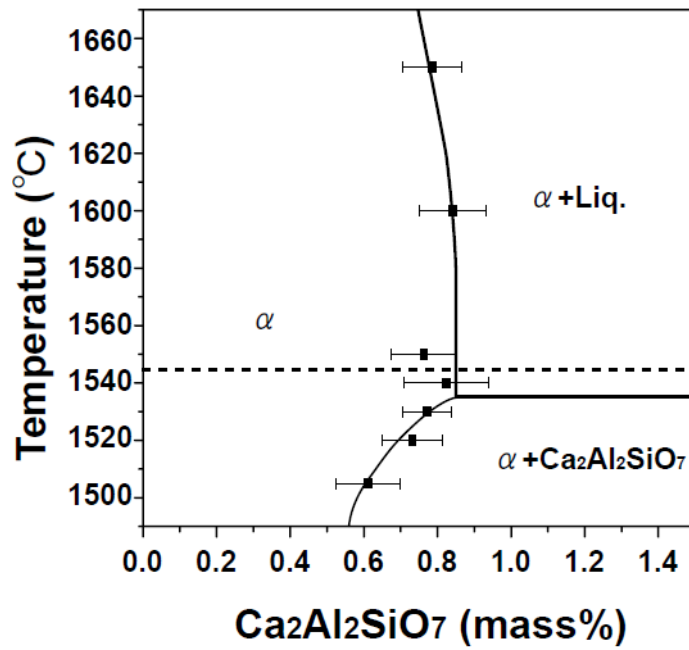


図2 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>擬二成分系相平衡図の拡大図

(■) α-C<sub>2</sub>S(ss)

点線は過去の報告結果を[5]、エラーバーは分析値の標準偏差を示す。



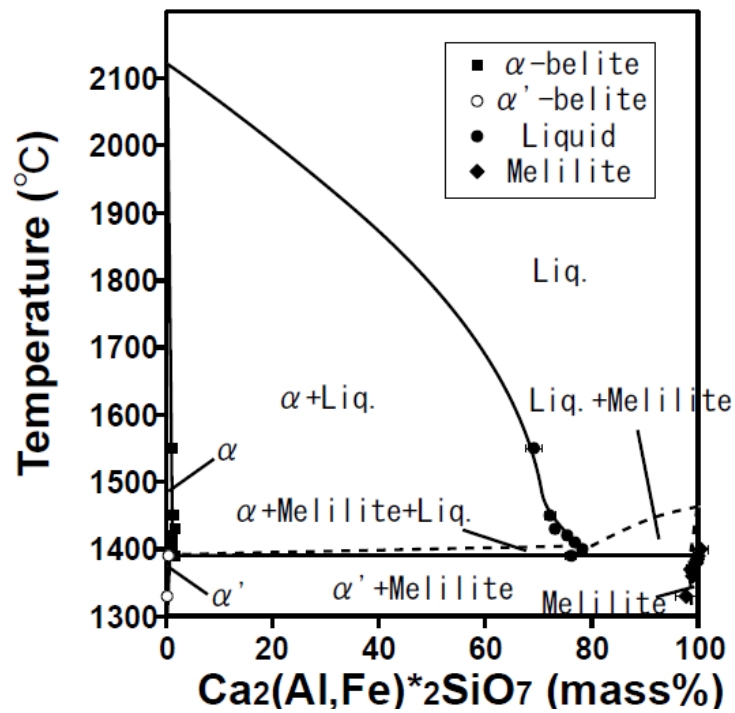


図3  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{SiO}_7$  擬二成分系相平衡図

(■)  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ 、(○)  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ 、(●) 液相、(◆) メリライト

エラーバーは分析値の標準偏差を示す。

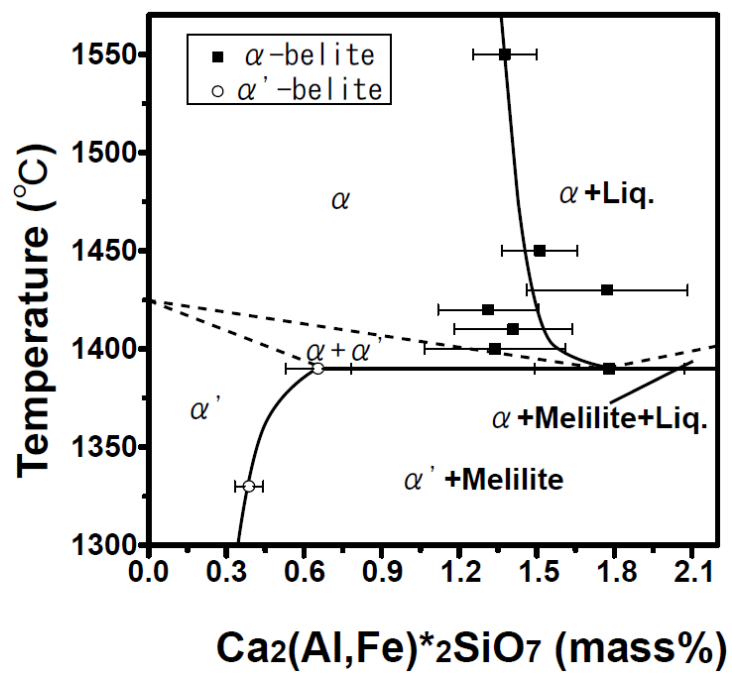


図4  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{SiO}_7$  擬二成分系相平衡図の拡大図

(■)  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$ 、(○)  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}(\text{ss})$

エラーバーは分析値の標準偏差を示す。

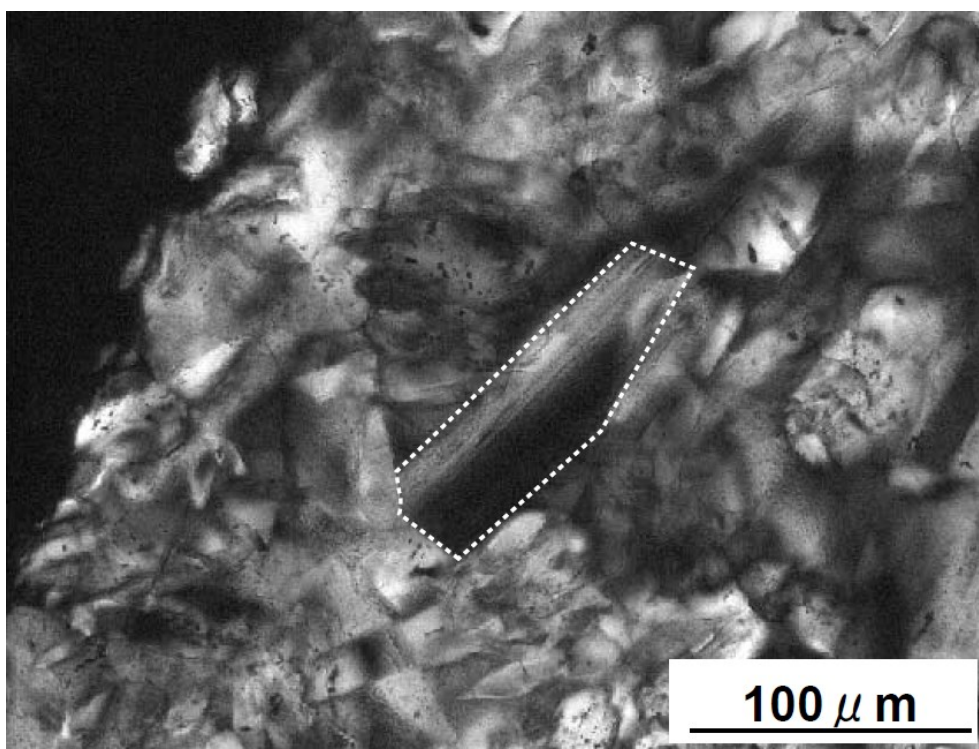


図5 サンプルの典型的なメリライト結晶の偏光顕微鏡写真  
白い点線はメリライト結晶の周縁を示す。

参考文献：

1. D. Kurokawa, K. Honma, H. Hirao, and K. Fukuda, Quality design of belite-melilite clinker, *Cem. Concr. Res.*, 54, 126-132 (2013).
2. F. P. Sorrentino and F. P. Glasser. The System  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , I. The pseudoternary section  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 74, 253-256 (1975).
3. A. F. Gualtieri and M. Boccaletti. Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete, *Constr. Build. Mater.*, 25, 3561-3569 (2011).
4. K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, and P. Chindaprasirt. Synthesis of belite cement from lignite fly ash, *Ceram Int.*, 35, 2415-2425 (2009).
5. G. A. Rankin and F. E. Wright, *Am. J. Sci.*, 4th Ser., 39, 47 (1915).
6. K. Fukuda and I. Maki, Orientation of  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution lamellae formed in the host  $\alpha$  phase, *Cem. Concr. Res.*, 19, 913-918 (1989).
7. K. Fukuda and I. Maki, Orientation of coherent interphase boundaries formed by the  $\alpha$  to  $\alpha'_H$  phase transition in belite crystals, *Cem. Concr. Res.*, 23, 599-602 (1993).
8. K. Fukuda, Redetermination of orientation of coherent interface boundaries between  $\alpha$ - and  $\alpha'_H$ -phases in dicalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 28, 1105-1108 (1998).
9. G.W. Groves, Twinning in  $\alpha$ -dicalcium silicate, *Cem. Concr. Res.*, 12, 619-624 (1982).
10. Y. J. Kim, I. Nettleship, and W.M. Kriven, Phase transformations in dicalcium silicate: II. TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2407-2419 (1992).

11. K. Fukuda and D. Kurokawa, Morphology of  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution crystals, J. Am. Ceram. Soc., 93, 353-355 (2010).
12. K. Fukuda, A. Takeda, and H. Yoshida, Remelting reaction of  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution confirmed in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  pseudobinary system, Cem. Concr. Res., 31, 1185-1189 (2001).
13. K. Fukuda, N. Hattori, and H. Yoshida, Fractional Crystallization of liquid coexisting with  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pseudoquarternary system, J. Am. Ceram. Soc., 86, 2154-2161 (2003).
14. K. Fukuda, K. Matsunaga, and T. Bessho, Melt differentiation induced by zonal structure formation of calcium aluminoferrite in a  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Pseudoquarternary System, J. Am. Ceram. Soc., 88, 954-962 (2005).
15. K. Fukuda, T. Bessho, K. Matsunaga, and H. Yoshida, Chemical zoning of calcium aluminoferrite formed during melt crystallization in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pseudoquarternary system, Cem. Concr. Res., 34, 1535-1540 (2004).

#### 第4章 $\alpha'_{\text{H}}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 固溶体結晶の晶癖

概要：SrCl<sub>2</sub>フラックス中で (Sr<sub>0.3</sub>Ca<sub>1.7</sub>)SiO<sub>4</sub>の原料粉末を 1473 K で加熱することにより、良好に発達した平滑な結晶面で囲まれた  $\alpha'_{\text{L}}\text{-(Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7})\text{SiO}_4$  の単結晶を得た。大きさが 200  $\mu\text{m}$   $\times$  300  $\mu\text{m}$   $\times$  1000  $\mu\text{m}$  程度の自形を示す柱状結晶を 1 個選び、これをプリセッション法と走査電子顕微鏡とを組み合わせた手法を用いて調べた。この結晶は  $\alpha'_{\text{H}}$  相の安定温度領域で成長したことから、元の  $\alpha'_{\text{H}}$  相格子に基づいてそれぞれの結晶面を {111}、{011}、{021} と特定することができた。結晶面 {011} および {021} は [100] 方向に平行な晶帯を構成しており、この晶帯軸は結晶の伸長方向と平行であった。極めて類似した晶癖を有するビーライト結晶はビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にも観察される。この特徴的な結晶形態は、ビーライト結晶が  $\alpha'_{\text{H}}$  相の安定温度領域で融液から生成したことを示している。

##### 1. はじめに

現在までに通常の圧力下で確認されたビーライト ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  固溶体) の多形は、温度が上昇する順に、 $\gamma$  相、 $\alpha'_{\text{L}}$  相、 $\alpha'_{\text{H}}$  相および  $\alpha$  相である [1]。高压で安定な  $\beta$  相は、急冷を行うと準安定的に発生する。純粋な  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  を使用して、1980 K までの相転移と単位胞の熱膨張変化について X 線粉末回折法 (XRPD) を用いたその場測定が行われている [2]。Mumme らは中性子粉末回折法を用いて高温多形の結晶構造についてその場観察を行い、1523 K における  $\alpha'_{\text{H}}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  の結晶構造を空間群が *Pnma* の分割原子モデルを用いて表すことに成功した [3]。この無秩序構造は、常温に安定化した  $\alpha'_{\text{H}}\text{-(Ba}_{0.24}\text{Ca}_{0.76})_2\text{SiO}_4$  の結晶構造を類似していた [4]。 $\alpha'_{\text{L}}$  相の構造モデルは、室温安定化した  $\alpha'_{\text{L}}\text{-(Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7})\text{SiO}_4$  について Udagawa ら [5] によって初めて提案された。この結晶は *a*、*b*、*3c* の斜方晶系の単位胞を有し、空間群は *P2<sub>1</sub>cn* である。ただし、*a*、*b* および *c* はそれぞれ  $\alpha'_{\text{H}}$  相の単位胞に対応している。

$\beta$ 相は単斜晶系なので、 $\alpha'_{\text{L}}$ 相から $\beta$ 相の転移には $(100)_{\beta}$ または $(001)_{\beta}$ のいずれかにおける集片双晶の生成が伴う[1, 6, 7]。

工業用および実験室セメントクリンカーに含まれるビーライトの結晶は通常、溶液成長過程において形態不安定性を示すことが知られている[8, 9]。高温で融液から成長した $\alpha$ 相結晶は、常に曲面で囲まれた外形を呈している。一方、生成温度が低い場合には $\alpha'_{\text{H}}$ 相結晶が晶出する。この結晶の外形は一般に不規則な形状を示す。そのため、ビーライト結晶の自形がどのような形状であるのかについて、結晶学的に記載された文献は見当たらない。自形とは、通常ファセット成長によって生成した結晶の外形のことである。結晶面が格子面と平行であるため、面指数を用いて結晶面を表すことができる。結晶の形態からは単位胞の大きさについての情報は全く得られないが、結晶面どうしがなす角度は計算で求めることができ、実際に観察された2つの結晶面の角度と比較することができる。

本研究では、 $\alpha'_{\text{H}}$ 相ビーライト結晶を $\text{SrCl}_2$ フラックス中で自由に成長させ、その形態の特定に初めて成功した。また同様の形態を、実験室ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のビーライト結晶が示すことを確認した。

## 2. 実験

### 2.1 $\alpha'_{\text{L}}\text{-(Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7}\text{)SiO}_4$ 結晶のフラックス法による育成

大きさが1 mm以下の $\alpha'_{\text{L}}\text{-(Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7}\text{)SiO}_4$ の単結晶をフラックス法を用いて育成した。試薬の $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{SiO}_2$ を $[\text{SrO}:\text{CaO}:\text{SiO}_2] = [0.3:1.7:1]$ のモル比となるように秤量し、遊星型マイクロミル (Model P6、Fritsch GmbH、Idar-Oberstein、Germany) のメノウ製容器中でメノウ製のボールとともに十分に混合した。この混合物を加圧成型したペレット (直径13 mm × 厚み10 mm) 状試料を1573Kで1時間加熱し、電気炉から取り出して冷却した。焼成したペレットを粉砕して粉末試料とし、これを $\text{SrCl}_2$ 試薬と混合した。質量比は[粉末試料 :  $\text{SrCl}_2$ ] = [1:10]とした。1473 K ( $\alpha'_{\text{H}}$ 相の安定温度領域) で20時間加

熱したのち、電気炉から取り出して冷却した。 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  の二成分系ではビーライトの連続固溶体が生成されるため[10]、 $(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7})\text{SiO}_4$  組成のビーライト結晶が得られると考えられる。

大きさが  $200 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  程度の結晶粒 1 個を選んで、X 線プリセクション法で回折斑点を撮影した。このプリセクション写真から結晶方位と単位胞の大きさを求めた。さらに、この結晶粒の外形を走査電子顕微鏡 (SEM、JSM-6360、JEOL Ltd.、Tokyo、Japan) を用いて観察し、元の  $\alpha'_{\text{H}}$  相格子に対して結晶面の指数付けを行った。

## 2.2 ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの作製

化学式がそれぞれ  $(\text{Ca}_{1.985}\square_{0.015})(\text{Si}_{0.970}\text{P}_{0.030})\text{O}_4$  (ビーライト) と  $\text{Ca}_2\text{AlFeSiO}_7$  (メリライト) である 2 種類の出発物質を固相反応により作製した。ここで  $\square$  は Ca サイトに存在する空孔を表す。冷却中に起こる  $\beta$  相から  $\gamma$  相への相転移によってビーライト結晶が崩壊するのを防ぐため、少量の  $\text{P}_2\text{O}_5$  を添加した。ビーライトの作製には  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の各試薬適量を、メリライトの作製には  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の各試薬適量を、それぞれ遊星マイクロミルのメノウ製容器で混合した。それぞれの混合物を加圧してペレット (直径 13 mm × 厚み 10 mm) 状に成形し、ビーライトは 1773 K で、メリライトは 1573 K で、それぞれ 3 時間加熱したのち電気炉から取り出して冷却した。最後にこれらの出発物質を [ビーライト : メリライト] = [1:1] の質量比で混合して、1703 K ( $\alpha'_{\text{H}}$  相の安定温度領域) で 24 時間等温加熱したのち、電気炉から取り出して直ちに水で冷却して、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーを得た。試料は薄片に加工し、微細組織を光学顕微鏡を用いて観察した。さらに XRPD (X' Pert PRO Alpha-1, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands) を用いて構成相を同定した。

## 3. 結果と考察



### 3.1 $\alpha'_{\text{H}}$ 相結晶の形態

プリセッション写真 (図 1) より、 $(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7})\text{SiO}_4$  の結晶は  $\alpha'_{\text{L}}$  相のみから成っていることが分かった。元の  $\alpha'_{\text{H}}$  相に対して  $c$  軸が 3 倍化した超構造がその特徴である [5, 11]。格子定数は  $a_{\alpha'_{\text{L}}} = 0.557 \text{ nm}$ 、 $b_{\alpha'_{\text{L}}} = 0.936 \text{ nm}$ 、 $c_{\alpha'_{\text{L}}} = 2.058 (= 0.686 \times 3) \text{ nm}$  であった。消滅則は、 $h0l$  反射で  $l = 2n$ 、 $hk0$  反射で  $h + k = 2n$  であり、 $P2_1cn$  の空間群と矛盾しない。柱状の結晶粒子は、 $a_{\alpha'_{\text{L}}}$  軸方向に伸長していた。この結晶は  $\alpha'_{\text{H}}$  相の安定温度 (1473 K) で成長したため、冷却時に  $\alpha'_{\text{H}}$  相から  $\alpha'_{\text{L}}$  相への相転移が起こったと考えられる。この転移が起こる温度は、純粋な  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  を用いた場合では、1433 K であると考えられる [1]。Remy ら [2] は 1445 K から 1689 K までの範囲における  $\alpha'_{\text{H}}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  の格子定数の温度依存性を求めている。本研究ではこれらのデータを内挿することにより 1473 K での格子定数を求め、 $a_{\alpha'_{\text{H}}} = 0.5605 \text{ nm}$ 、 $b_{\alpha'_{\text{H}}} = 0.9548 \text{ nm}$ 、 $c_{\alpha'_{\text{H}}} = 0.6873 \text{ nm}$  の値を得た。これらの値を用いて結晶面の指数付けを行った。

良好に発達した結晶面を、 $\alpha'_{\text{H}}$  相格子 (図 2) に基づいて  $\{111\}$ 、 $\{011\}$ 、 $\{021\}$  で指数付けした。 $\{011\}$  および  $\{021\}$  に属する一連の面が  $[100]$  を晶帯軸とする晶帯を構成しており、晶帯軸は結晶の伸長方向と平行している。したがってこの結晶の晶癖は柱状であると言える。 $(011)$  方位の法線と  $(0\bar{1}1)$  方位の法線がなす角度は、図 2(a) の SEM 写真から  $108^\circ$  程度であると求められる。この値はこの角度の計算値の  $108.5^\circ [= 2 \tan^{-1}(b_{\alpha'_{\text{H}}}/c_{\alpha'_{\text{H}}})]$  と等しい。図 2 では、良好に発達した結晶面  $(1\bar{1}1)$  および  $(1\bar{1}\bar{1})$  の間に  $(2\bar{2}\bar{1})$  の小さな結晶面が認められる。

一般に、結晶が取り得る外形は、その結晶構造の点群によって規定される。 $\alpha'_{\text{H}}$  相の結晶構造の空間群は  $Pmna$  であるので [3, 4]、対応する点群は  $mmm$  である。したがって、4 組の等価な  $\{011\}$  の面と 4 組の等価な  $\{021\}$  の面は、“ $m..$ ” として記載される。

### 3.2 ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のビーライトの形態

ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの研磨表面上には菱面状のビーライト粒子が見られた(図3)。ある程度の形態不安定性を示してはいるものの、断面図はこの結晶が柱状であり、 $\{011\}_{\alpha', H}$ の結晶面から成っていることを強く示唆している。研磨表面は元の $a_{\alpha', H}$ 軸とほぼ直交しており、水平方向および垂直方向はそれぞれ $b_{\alpha', H}$ 軸、 $c_{\alpha', H}$ 軸とほぼ平行であると考えられる。クリンカーのXRPDパターンからは、構成相であるビーライトが $\beta$ 相のみで構成されていることを示している。図3にみられる結晶内の単一方向の条線は、集片双晶の境界と研磨表面の交線であると考えられる。この条線は $b_{\alpha', H}$ 軸と直交する方向に沿っている。したがって双晶の境界は $(010)_{\alpha', H}$ に対して平行である。 $\alpha', H$ 相と $\beta$ 相の間の格子対応が $(010)_{\alpha', H} \parallel (001)_{\beta}$ および $[001]_{\alpha', H} \parallel [010]_{\beta}$ であることを考慮すれば[12]、 $(001)_{\beta}$ 面を接合面とする双晶が形成されている、と考えられる。既往の研究では、 $\alpha$ 相の安定温度から冷却したビーライト結晶について $(100)_{\beta}$ 面を接合面とする集片双晶の形成がしばしば認められる[7, 12]。一方、 $(001)_{\beta}$ 面を接合面とする双晶の形成は非常にまれである[6]。本研究のビーライトで確認されたとおり、 $(001)_{\beta}$ 面を接合面とする集片双晶の形成は、 $\alpha', H$ 相の安定温度から冷却された場合に優先的に生成すると考えられる。

ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの構成相は、XRPDパターンからビーライトとメリライトであった。さらに、反射顕微鏡で間隙液相(常温でガラス状態)が観察された。間隙液相は、結晶相(メリライトとビーライト)と比較すると、より高い反射能を有して明るくみえる(図3)。また、ビーライト結晶は半自形の柱状を示した。これは、長時間の加熱と十分な量の間隙液相の存在によって、当該結晶が自由に成長できた結果であると考えられる。このような環境は、工業用ポルトランドセメントクリンカーの場合に実現しないと考えられる。

## 4. 結論

自形を示す $\alpha'_{\text{L}}$ 相ビーライトの柱状結晶の合成に成功し、良好に発達した結晶面を元の $\alpha'_{\text{H}}$ 相格子に基づいて指数付けすることができた。この結晶は主に{111}、{011}および{021}の結晶面から構成されており、伸長方向は[100]に平行であった。また、類似した晶癖を示す半自形のビーライト結晶を実験室ビーライト-メリライト系セメントクリンカー中に確認することができた。

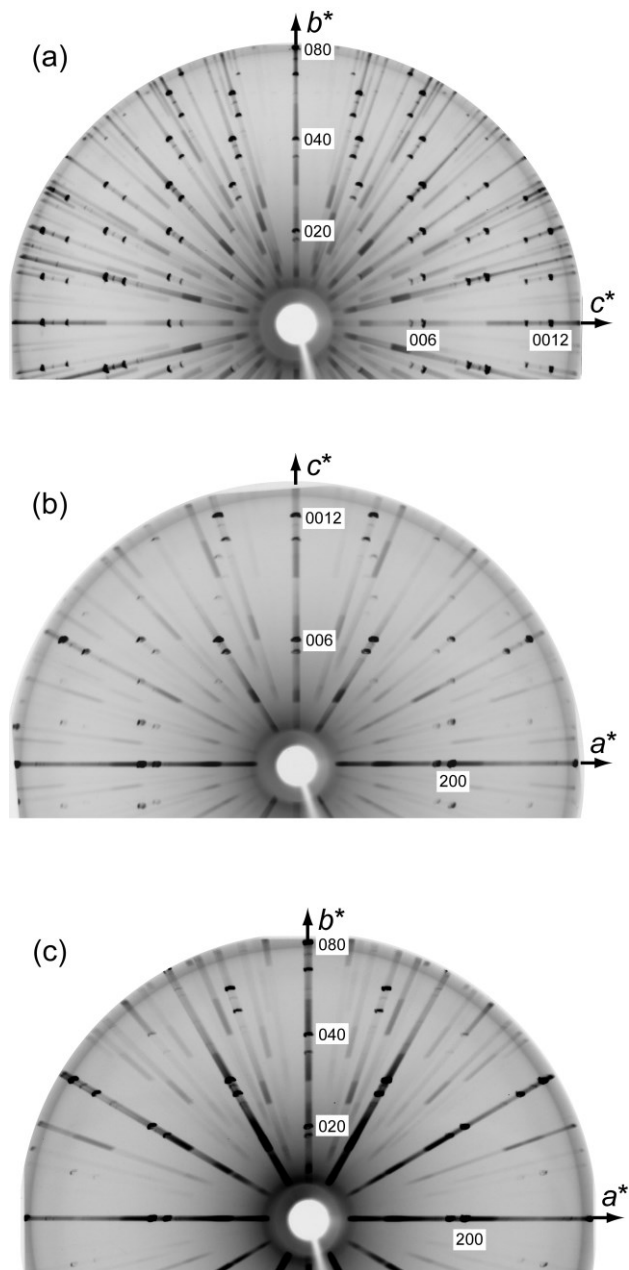


図1  $\alpha'_{L}-(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7})\text{SiO}_4$ 単結晶のプリセッション写真  
 入射光はそれぞれ、(a)  $a$ 軸、(b)  $b$ 軸、及び(c)  $c$ 軸に平行。

入射X線は  $\text{CuK}\alpha$ 。角度  $\mu$  の値は  $30^\circ$ 。

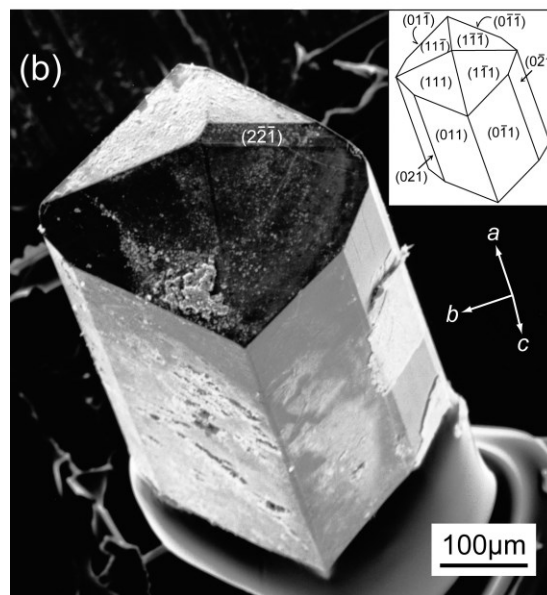
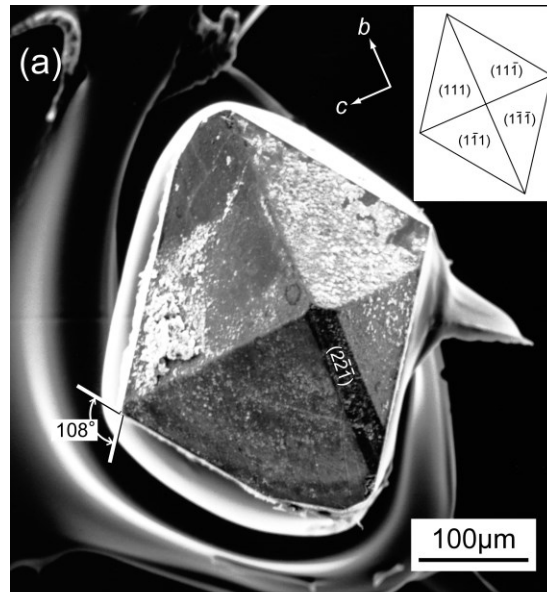


図2  $\alpha'_L$ -( $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{1.7}$ ) $\text{SiO}_4$ 単結晶のSEM像と発達した結晶面の模式図

(a)  $[100]$ 方向から見る。(b)  $[0.95 -0.03 0.31]$ 方向から見る。

面指数は元の $\alpha'_H$ 相格子に基づく。

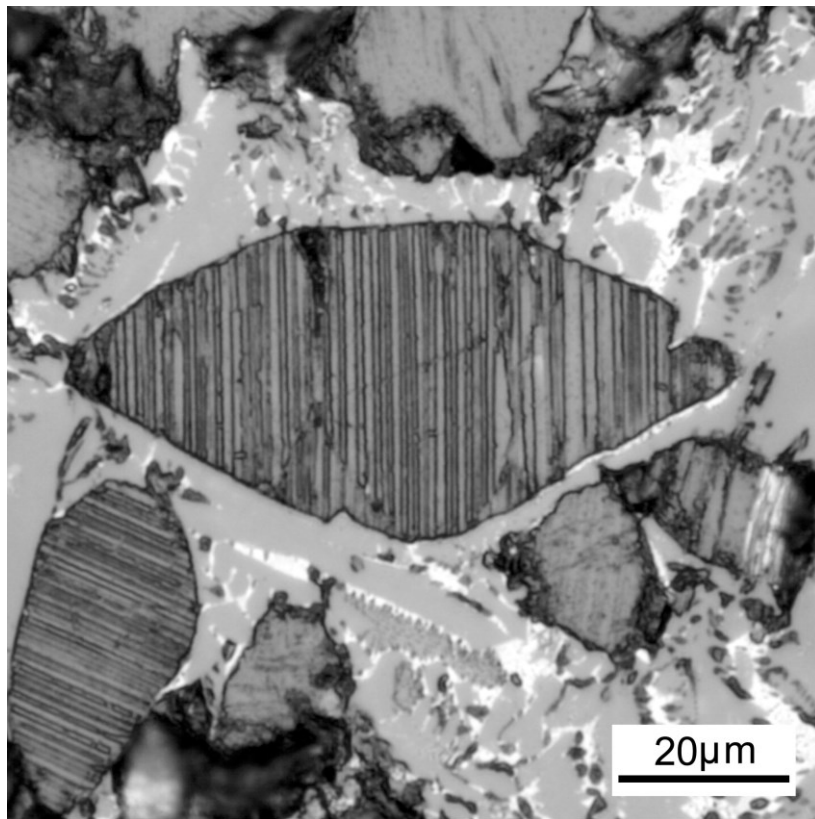


図3 ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のビーライトの光学顕微鏡写真。  
研磨面を硝酸アルコール水溶液でエッチングした。反射光で観察。結晶粒子内に観察されるの単一方向の線条は、 $\beta$ 相ビーライトの集片双晶により形成されたと考えられる。

参考文献：

1. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, pp. 1-28. Thomas Telford Publishing, London, U.K., 1997.
2. C. Remy, D. Andrault, and M. Madon, High-temperature, high-pressure X-ray investigation of dicalcium silicate, J. Am. Ceram. Soc., 80, 851-860 (1997).
3. W. Mumme, L. Cranswick, and B. Chakoumakos, Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate, N. Jb. Miner. Abh., 170, 171-188 (1996).
4. K. Fukuda, H. Hasegawa, T. Iwata, S. Hashimoto, and K. Inoue, Structural disorder and intracrystalline microtexture of  $\alpha'$ - $(\text{Ba}_{0.24}\text{Ca}_{0.76})_2\text{SiO}_4$ , J. Am. Ceram. Soc., 90, 925-931 (2007).
5. S. Udagawa, K. Urabe, T. Yano, K. Takada, and M. Natsume, Studies on the dusting of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  - the crystal structure of  $\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , Cem. Assoc. Jpn. Rev. Gen. Meet. Tech. Sess., 33, 35-37 (1979).
6. Y. J. Kim, I. Nettleship, and W. M. Kriven, Phase transformations in dicalcium silicate: II, TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2407-2419 (1992).
7. K. Fukuda, Phenomenological analysis of  $\alpha'$ -to- $\beta$  martensitic transformation in phosphorus-bearing dicalcium silicate, J. Mater. Res., 14, 460-464 (1999).
8. H. Insley, Structural characteristics of some constituents of portland cement clinker, J. Res. Nat. Bur. Stand., 17, 353-361 (1936).
9. H. Insley, E. P. Flint, E. S. Newman, and J. A. Swenson, Relations of compositions and heats of solution of portland cement clinker, J. Res. Nat. Bur. Stand., 21, 355-365 (1938).

10. K. Fukuda, I. Maki, and S. Ito, Thermal Hysteresis for the  $\alpha' \rightleftharpoons \beta$  transformations in strontium oxide-doped dicalcium silicates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2969-2970 (1996).
11. H. Saalfeld, X-ray investigation of single crystals of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Larnite) at high temperatures, *Am. Mineral.*, 60, 824-827 (1975).
12. K. Fukuda and I. Maki, Orientation of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solution lamellae formed in the host  $\alpha$ -phase, *Cem. Concr. Res.*, 19, 913-918 (1989).



## 第5章 高温X線回折法を用いたCa<sub>4</sub>[Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>]SO<sub>4</sub>の相転移と1073 Kにおける不規則構造の解析

概要：Ca<sub>4</sub>[Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>]SO<sub>4</sub>の相転移と高温相の結晶構造を、示差熱分析法、高温ラマン分光法、及び高温X線粉末回折法(CuK $\alpha$ <sub>1</sub>)により調査した。昇温過程における斜方晶から立方晶への相転移が開始される温度(=711 K)と、冷却過程における逆転移の開始温度(=742 K)を決定したところ、熱ヒステリシスが負(=-31 K)であり、この相転移は熱弾性的であることが示された。1073 Kにおける高温相の結晶構造空間群は $I-43m$ であり、格子定数は $a = 0.92426(2)$  nm、 $V = 0.78955(2)$  nm<sup>3</sup>であった( $Z = 2$ )。初期構造モデルを直接法で求め、構造精密化はリートベルト法を用いた。最終の構造モデルは、SO<sub>4</sub>四面体の向きに不規則性が認められた。最大エントロピー法(MEM)に基づくパターンフィッティング(MPF)法を用いて分割原子モデルの妥当性を検証した。MPF法では、積分強度を各反射に割り振る際に生じる構造バイアスを最小限におさえることができる。ラマン活性のSO<sub>4</sub>内部伸縮モードに対応する振動スペクトルの温度変化を調べたところ、昇温過程における相転移温度付近で、スペクトル半価幅(FWHM)が連続的に拡張する傾向を示した。したがって、斜方晶から立方晶への相転移に伴い、SO<sub>4</sub>四面体の動的な再配列は起こらないことが示された。

## 1. はじめに

イーリマイト ( $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ ) は、広義にはソーダライト族 (化学式  $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{Cl}$ 、空間群  $P-43m$ , 単位格子定数  $a_c \approx 0.92$  nm and  $Z = 2$ ) に属し、組成式は  $M_4[T_6\text{O}_{12}]X$  で表され、 $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Be}$  or  $\text{Fe}^{3+}$ ) 四面体が酸素を頂点とする 3次元骨格を形成する[1]。同骨格内の空間には、陽イオンとして  $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ を含み、陰イオンとして  $\text{Cl}^-$ や $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含む。Andac と Glasser (1994) は、イーリマイトが  $743 \pm 5$  K で相転移を起こすことを初めて報告した[2]。彼らは 1073 K における高温相の X 線粉末回折 (XRPD) データを収集し、面間隔と対応する回折強度から、立方晶系の格子定数 ( $a_c \approx 0.91$  nm) を決定した。一方、Cuesta ら (2013) は低温相の結晶構造を決定し、空間群  $Pcc2$  ( $Z = 4$ ) の斜方晶で、立方晶ソーダライトの構造をベースする  $\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times a_c$  の超構造をもつことを報告した[3]。さらに彼らは 743 から 1073 K における高温 XRPD データを収集し、高温相の構造は立方晶または擬立方晶であると結論付けた。しかしながら、彼らが 1073 K で収集した XRPD パターンには、約  $25.5^\circ$  ( $2\theta$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$ ) の位置に指数付けが困難な反射が現れており、Andac と Glasser の報告とも一致しない。

近年、XRPD データからの結晶構造解析は著しく進歩しており、未知構造解析や、原子位置に不規則性が存在する不規則構造解析が比較的容易に行なえるようになった。初期構造モデルは、例えば直説法により容易に求められ、構造パラメーターはリートベルト法で精密化されるのが一般的である[4]。リートベルト法、最大エントロピー法 (MEM) [5]、及び MEM に基づくパターンフィッティング法[6]を協調的に用いることで、構造バイアスから解放された三次元電子密度分布を求めることが出来る。そのためには MEM と MPF 法を反復すること (REMEDY cycle) が必要である[7]。結晶構造は、従来 of 球棒モデルではなく、三次元電子密度分布の等値曲面として表現することになり、不規則構造の解析に威力を発揮する。

高温 X 線回折法は結晶の相転移メカニズムを明確にする強力な手法の一つであるが、こ

の手法により求められる三次元電子密度分布は、原子の平均位置からの時間的・空間的平均位置に相当する電子密度分布である。一方、高温ラマン分光法は  $\text{SO}_4$  四面体などの原子団の動的挙動を解析することができる、例えば、 $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  及び  $\text{Ti}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$  などの硫酸塩における  $\text{SO}_4$  内部伸縮モード ( $\nu_1$ ) に対応するラマンバンドは [1, 8, 9]、985 から 1017  $\text{cm}^{-1}$  に分布し [10]、 $\text{SO}_4$  四面体の回転運動 (dynamical reorientation) を検出できる。 $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$  では、833 から 838 K の間において観察される  $\nu_1$  モード線幅は、 $\text{SO}_4$  四面体の再配向自由度の上昇に起因して急激に変化することが知られている [8]。

結晶粒子の内部に観察される微細組織は、空間群や点対称性が変化するような相転移によって形成される。対称性の比較的低い (LS) 相の空間群が、対称性の比較的高い (HS) 相の空間群のサブグループに相当する場合、双晶構造または逆位相分域構造 (APDs) が形成される [11]。双晶構造は点対称要素が欠如することで生成するのに対し、APDs は並進対称要素が欠如する場合、または、単位格子のサイズが変化する場合に形成される。HS 相と LS 相が異なるブラベー格子をもつ場合には、双晶で関係付けられる領域は、pseudo-merohedry なる関係にある。HS 相から LS 相への転移により生じる分域の数 ( $N$ ) は以下の関係式により求められる：

$$N = (\text{単位胞サイズの変化}) \times (P^{\text{HS}} \times L^{\text{HS}}) / (P^{\text{LS}} \times L^{\text{LS}}),$$

ここで、 $P$  と  $L$  はそれぞれ、点群の位数 (point group order) および単位胞中の格子点の総数を表す [11]。Wang ら (1991) は高解像電子顕微鏡を用いて、イーリマイトの相転移により形成されたと考えられる複数種類の双晶を観察している [12]。

本研究では XRPD により 1073 K におけるイーリマイトの結晶構造を決定した。初期構造は直接法によって導出し、その後精密化を進める過程で分割原子モデルへ修正した。MPF

法で求めた三次元電子密度分布を基に、構造モデルの妥当性を示した。精密化した結晶構造中には、ランダムに配向した  $\text{SO}_4$  四面体が存在することが明らかとなった。加熱時の  $\nu_1$  モードに対応するラマンバンドの変化から、斜方晶から立方晶への相転移に伴い、 $\text{SO}_4$  四面体が結晶全体としてランダムな方向に配向すると考えられる。

## 2. 実験

### 2.1 材料

試薬の  $\text{CaCO}_3$  (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd, Osaka, Japan)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%, Kishida Chemical Co., Ltd, Osaka, Japan)、及び  $\text{CaSO}_4$  (98%, Kishida Chemical Co., Ltd, Osaka, Japan) を、モル比で  $[\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaSO}_4] = [3 : 3 : 1]$  の割合で十分に混合して出発試料とした。脱炭酸後の組成は  $[\text{Ca} : \text{Al} : \text{S} : \text{O}] = [4 : 6 : 1 : 16]$  に対応する。出発試料を 1573 K で 2 時間加熱し、その後電気炉の電源をオフにして室温まで冷却した。反応生成物は主に  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  であり、他に微量の  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  と  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  が共存した。これらの不純物は試薬の秤量誤差に起因して生成したと考えられる。

### 2.2 キャラクターゼーション

示差熱分析計 (DTA, Model TG8120, Rigaku Co., Tokyo, Japan) により、1173 K までの熱的な挙動を調査した。温度制御には白金-白金ロジウム (10%) 熱電対を用い、加熱・冷却とも 10 K/分にて行った。

XRPD 強度測定には、加熱ステージ (HTK-1200N, Anton Paar Co., Virginia, U.S.A.) と  $\text{CuK}\alpha_1$  線を得るための入射光 Ge(111) ヨハンソンモノクロメーターを装備した回折装置 (X'Pert PRO Alpha-1, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands) を用い、1073 K にて測定を行った。X 線発生装置の管電圧と電流はそれぞれ 45 kV と 40 mA である。連続測定で  $2\theta$  範囲を  $10.01^\circ$  から  $148.91^\circ$  とし、総データ数が 8313 点で測定時間を 13.3 時間と

した。照射幅をサンプル表面で 5 mm 一定とするため、可変発散スリットを用いた。コンピュータプログラム RIETAN-FP [13]を用いたリートベルト法により、結晶構造パラメーターを精密化した。三次元電子密度分布の等値曲面と 2 次元 EDD マップによる結晶構造モデルは、コンピュータプログラム VESTA [14]によって可視化した。原子散乱因子を計算するための原子種には  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、S、及び O を用いた。

ラマンスペクトルは、液体窒素冷却型 CCD 検出器を装着した T6400 分光光度計 (HORIBA Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France) を用いて収集した。20 mW のエネルギーによるラマンスペクトル励起を得るために、Ar+/Kr+レーザーの緑色光 (514.532 nm) を用いた。スペクトル分解能は励起線上でおよそ  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  程度である。サンプル上でのラマン光径はおよそ  $2 \mu\text{m}$  であった。粉末試料をリンクカム炉 (THMS/1500, Surrey, U.K.) を用いて 298 K から 873 K まで加熱した。温度の影響を取り除くために、Bose-Einstein 補正を各スペクトルに対し適用した [15]。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 初期構造モデル

1073 K で測定した XRPD パターン (図 1) には、 $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  及び  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  の回折ピークが若干ながら確認された。他の回折ピークは立方晶系の格子定数  $a \approx 0.924 \text{ nm}$  で指数付けできた。イーリマイトの格子定数及び積分強度は、RIETAN-FP を用いた Le Bail 法により精密化した [16]。この結果は Andac と Glasser が報告した 1073 K における XRPD データ [2] と一致した。Cuesta らが報告した  $25.5^\circ$  ( $2\theta$ ) 付近の指数付けが困難な反射 [3] は、今回の XRPD パターンでは確認されなかった。測定された回折ピークに対して、反射の有無を確認するための分析を行ったところ、 $hkl$  反射に対する  $h + k + l \neq 2n$  となる系統的な消滅則が確認されたため、候補となる空間群は  $I23$ 、 $I2_13$ 、 $I\bar{n}3$ 、 $I432$ 、 $I\bar{4}3m$ 、及び  $I\bar{n}3m$  のいずれかであると考えられた。

結晶構造の決定に関しては、可能性のある全ての空間群に対して EXP02013 パッケージソフトウェア [17] を用いて確認した。その結果、最も確からしい構造モデルとして対称中心のある空間群  $\overline{I}4_3m$  が得られ、このときの信頼度因子  $R_F$  [18] の値は 21.5% であった。単位格子には 5 つの独立なサイトが存在し、Ca サイトがワイコフ位置で  $8c$ 、Al サイトが  $12d$ 、S サイトが  $2a$ 、さらに 2 つの O サイトが  $24g$  (01) と  $8c$  (02) であった。引き続き、全ての原子位置に関する構造パラメーターを、コンピュータープログラム RIETAN-FP [13] によって精密化した。微量ながら共存する  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  (空間群  $Cmc2_1$ ,  $Z = 4$ ) [19] と  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (空間群  $P2_1/c$ ,  $Z = 12$ ) [20] については、それらのスケールファクターの値も同時に精密化した。バックグラウンド強度に対するフィッティングには、12 の可変パラメーターを使用するルジャンドル多項式を用いた。ピークプロファイルのフィッティングには分割擬ヴォイト関数 [21] を利用した。精密化の結果、02 に対する等方性原子変位パラメーターは比較的大きな値となり ( $U_{\text{iso}} = 37(2) \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ )、信頼度因子 ( $R$ ) [18] の値も  $R_{\text{wp}} = 15.49\%$ ,  $S (= R_{\text{wp}}/R_e) = 1.30$ ,  $R_p = 11.18\%$ ,  $R_b = 10.40\%$  and  $R_F = 6.82\%$ 、と十分小さい値とはならなかった。さらに、精密化により得られた S-02 結合間距離は  $0.1387(9) \text{ nm}$  であり、4 配位における  $\text{S}^{6+}$  [ $r(\text{S}^{6+}(4)) = 0.012 \text{ nm}$ ,  $r(\text{O}^{2-}(4)) = 0.138 \text{ nm}$ ] [22] のイオン半径から予想される  $0.150 \text{ nm}$  よりもかなり短かった。

そこで三次元電子密度分布を可視化し、その後に初期構造モデルを修正することにした。そのため、得られたリートベルト解析結果に対して MPF 法を適用した。コンピュータープログラム RIETAN-FP [13] と Dysnomia [23] によって、単位格子を  $184 \times 184 \times 184$  ピクセルで分割した三次元電子密度分布 (空間解像度は約  $0.005 \text{ nm}$ ) を得た。1 回の REMEDY サイクルの後、 $R_b$  と  $R_F$  はそれぞれ  $3.89\%$  と  $3.39\%$  にまで低下した ( $R_{\text{wp}} = 13.34\%$ ,  $S = 1.19$  and  $R_p = 9.94\%$ )。MPF 法で精密化された EDD によって、 $R_b$  と  $R_F$  の値を低下させたと考えられる。このことは、結晶構造が初期構造モデルよりも三次元電子密度分布によってより明確に表現できたことを示唆している。また、02 サイトにおける三次元電子密度分布は広が

っており(図 2(a))、それは酸素原子の変位パラメーターの大きさに対応していると考えられる。S サイトにおいては、三次元電子密度分布は初期構造モデルの原子位置と一致していた。分割した O2 席の位置で、しかも (111) に平行は面上での電子密度分布を、鳥瞰図で表した(図 2(b))。この図は、酸素原子が空間群  $\bar{1}43m$  の 3 回回転軸の周りに 3 つに分割されている様子を示している。初期構造モデルにおける O2 サイトの対称性は  $8c$  (点対称  $3m$ ) であったが、精密化後に得られた分割原子モデルでは  $24g$  ( $m$ ) に低下していた。

### 3.2 分割原子モデル

分割原子モデルを適用したリートベルト解析を行うことにより、信頼度因子は  $U_{iso}$ (O2) 値と同様に、初期モデルを用いた結果と比べて、大きく低下した ( $R_{wp} = 13.52\%$ ,  $S = 1.21$ ,  $R_p = 10.15\%$ ,  $R_B = 5.97\%$  and  $R_F = 5.39\%$ )。結晶学的データを表 1 に、最終的な原子の分率座標と等方性原子変位パラメーターの値を表 2 に示した。Ca、Al 及び O1 サイトに関しては非等方性原子変位パラメーターを精密化した。図 3(a) は 1073 K における  $Ca_4[Al_6O_{12}]SO_4$  の結晶構造モデルである。O2 席は、S 席を通過する 3 回回転軸の周りの 3 つの席に分割されることで、S-O2 方向は 3 回回転軸と  $32.5(4)^\circ$  の角度を成している。不規則に配向した  $SO_4$  四面体は、3 つの異なる方向に配向した四面体が平均化されたものとみなすことが可能であるので、不規則に配向した  $SO_4$  四面体から 3 種類の等価な  $SO_4$  四面体を抽出することができる。すなわち、抽出した(規則構造の)四面体の S-O 結合長さは  $0.1495(8)$  nm であり、一般の無機化合物における  $S^{6+}-O^{2-}$  間距離の平均値の  $0.1443$  nm とよく一致している [24]。さらに O-S-O 角の平均値は  $110.0^\circ$  であり、通常四面体の  $109.4^\circ$  と近いことが確かめられた。また、4 配位における  $Al^{3+}$  のイオン半径 [ $r(Al^{3+}(4)) = 0.039$ nm および  $r(O^{2-}(4)) = 0.138$  nm] からは、Al-O の原子間距離が  $0.177$  nm となることが予想され [22]、精密化後の Al-O1 間距離は、その値にほぼ等しい結果となった(表 3)。 $[AlO_4]$ 四面体の O1 原子が共有されることで、 $[Al_6O_{18}]$ 六員環が形成される。この六員環はさらに頂点の O1 原

子を共有することで、中空の籠状構造を形成する。

続いて、Brindley が提唱した方法 [25]により、吸収補正を適用した X 線定量分析を、RIETAN-FP によって実施した。各相の有効粒子半径が  $5.00 \mu\text{m}$  であるという仮定の下で、試料の相組成を求めたところ、97.5 mol%の  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  と 1.7 mol%の  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ 、0.8 mol%の  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  であった。対応する平均化学組成は、 $[\text{Ca} : \text{Al} : \text{S} : \text{O}] = [4.01 : 6 : 0.97 : 15.93]$  である。この試料に共存する不純物相は、おそらく試薬の計量誤差に由来して生成したと考えられる。すなわち、秤量した  $\text{CaSO}_4$  試薬は  $\text{CaCO}_3$  試薬よりも相対的に少なかったと考えられる。

引き続き MPF 法を適用して結晶構造の三次元電子密度を精密化した。1 回の REMEDY サイクルの後に  $R_{\text{wp}}$ ,  $S$ ,  $R_p$ ,  $R_b$  及び  $R_f$  はそれぞれ 13.36%, 1.19%, 9.96%, 3.77% 及び 3.12% まで低減した。この  $R$  指数の低下は、結晶構造が表 2 に示された従来型の構造パラメーターで表されるよりも、三次元電子密度分布によって、より正確に表現できることを示している。図 1 には実測の XRPD、最終的な MPF の結果に対して計算して得られた XRPD、及び両者間の差を示した。図 3(b) に示した MPF によって得られた三次元電子密度分布は、図 3(a) に示した原子配置によく一致している。例えば、02 サイトにおける三次元電子密度分布は 3 回回転軸の周りで広がっており、その等値曲面は原子配置と調和的である (図 4(a))。すなわち、分裂した 02 席の位置における (111) 面上の三次元電子密度の鳥瞰図は、3 回回転軸の周りに 3 つの明確な極大を示している (図 4(b))。また、3 次元のピクセルデータから三次元電子密度分布のピーク位置を求め、その座標とリートベルト法で得られた全ての原子の座標を比較した。その結果、両者の差は全ての原子位置に対して  $0.003 \text{ nm}$  以下であることが分かった。三次元電子密度分布のピーク位置の座標と、構造モデルの原子位置の座標の違いが、三次元電子密度分布の解像度以下であるので、リートベルト法で精密化して得られた結晶構造モデルは、十分確からしいと考えられる。



### 3.3 加熱及び冷却過程における相転移

DTA で加熱及び冷却過程における相転移の開始温度を決定した。加熱過程では吸熱反応が 711K で開始し、これは斜方晶系 (空間群  $Pcc2$ ) から立方晶系 ( $I\bar{4}3m$ ) への相転移に由来する (図 5(a))。冷却過程では発熱反応が 742K で開始し、(立方晶系から斜方晶系への) 逆転移によるものと考えられる (図 5(b))。熱ヒステリシス (= -31 K) は負であるため、相転移は熱弾性的であると考えられる。すなわち、順転移で蓄積された弾性エネルギーが、冷却過程での逆転移の駆動力として寄与すると考えられる [26]。Cuesta ら (2013) も今回の結果と同様に、比較的小さな熱ヒステリシスを報告している [3]。

イーリマイトの室温でのラマン測定により、 $[SO_4]$ 四面体の  $\nu_1$  対称伸縮モードに対応する  $991\text{ cm}^{-1}$  の強いスペクトルを確認した。室温から 873 K までの温度でラマンスペクトルを収集したところ (図 6)、スペクトルプロファイルが連続的な変化を示した。すなわち、スペクトルの半価幅 (FWHM) は 298 K で約  $12.3\text{ cm}^{-1}$  であり、873 K で  $23.6\text{ cm}^{-1}$  になるまで徐々に増加した (図 7)。相転移温度付近において、半価幅やピーク高さに急激な変化はみられなかったことから、 $Pcc2$  から  $I\bar{4}3m$  への相転移は  $Na_2Cd(SO_4)_2$  [8] でみられるような  $SO_4$  四面体の回転運動を伴わず、 $SO_4$  四面体が結晶全体としてランダムな方向に配向すると考えられる。

$I\bar{4}3m$  から、そのサブグループに属する  $Pcc2$  への空間群の変化に伴い、 $\langle 111 \rangle_c$  に平行な 3 回回転軸が消滅する。イーリマイトの  $I\bar{4}3m$  から  $Pcc2$  への相転移においては、点群の位数は 24 (点群  $\bar{4}3m$ ) から 4 ( $mm2$ ) に低下し、単位胞中の格子点の数は 2 ( $I$  格子) から 1 (プリミティブ格子) へ低下し、単位胞の大きさは 2 倍に増加する。すなわち、相転移の際に生成される可能性がある兄弟晶の数は  $24 [= (24 \times 2) / (4 \times 1) \times 2]$  である [11]。これらの兄弟晶は pseudo-merohedral 双晶または反位相分域の関係にあり、これらの分域構造は対称性が低下することで生成すると考えられる。Wang ら (1991) は、実際にイーリマイトにおける pseudo-merohedral 双晶を観察し、その双晶の分域は  $\langle 111 \rangle_c$  に沿った 3 回回転軸に関連

づけられると報告している [12]。この双晶軸は高温相の対称要素に対応しているはずであり、それは低対称の相への相転移により失われたと考えるのが妥当である。イーリマイトの  $I\bar{4}3m$  から  $Pcc2$  への相転移により反位相分域構造が形成される可能性があるが、現在までにイーリマイトの低温相にそのような分域構造は観察されていない。イーリマイトの  $I\bar{4}3m$  から  $Pcc2$  への相転移が熱弾性を示す理由や、相転移により生じる微細組織を正しく理解するためには、さらなる研究が必要である。

#### 4. 結論

1073 K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の不規則構造を明らかにした。その構造は空間群  $I-43m$  の分割原子モデルで表現することができた。構造モデルの妥当性は MPF 法により得た三次元電子密度分布によって確認した。711 K における  $Pcc2$  から  $I\bar{4}3m$  への相転移に伴い、 $\text{SO}_4$  四面体は回転運動を伴わないこと、さらに  $\text{SO}_4$  四面体が結晶全体としてランダムな方向へ配向することが示された。

表 1 1073K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の結晶データ

Chemical Composition	$\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})\text{SO}_4$
Space group	$I\bar{4}3m$
$a/\text{nm}$	0.92427(2)
$V/\text{nm}^3$	0.78958(2)
$Z$	2
$D_x/\text{Mgm}^{-3}$	2.567

表 2 1073K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の構造パラメーターと原子変位パラメーター ( $10^4 \times U/\text{nm}^2$ )

Site	Wyckoff position	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}^*$
Ca	8c	1	0.2895(1)	$x$	$x$	7.6
Al	12d	1	1/4	1/2	0	2.8
S	2a	1	0	0	0	9.2(2)*
O1	24g	1	0.3462(2)	$x$	0.0478(4)	4.9
O2	24g	1/3	0.1142(6)	$x$	0.008(2)	15.3(9)*

Site	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ca	7.62(9)	$U_{11}$	$U_{11}$	2.9(1)	$U_{12}$	$U_{12}$
Al	2.8(1)	2.87(7)	$U_{22}$	0	0	0
O1	4.2(1)	$U_{11}$	6.2(3)	2.1(2)	0.8(1)	$U_{13}$

異方性の原子変位因子指数は下式による。

$$-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hka * b * U_{12} + 2hla * c * U_{13} + 2klb * c * U_{23}]$$

表 3 1073K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の原子間距離 (nm)

Al-O1	$0.1734(1) \times 4$
Ca-O1	$0.2354(3) \times 3$
Ca-O1	$0.2974(3) \times 3$
Ca-O2	$0.238(2)$
Ca-O2	$0.347(2)$
<Ca-O>	0.273
S-O2	$0.1495(8) \times 4$

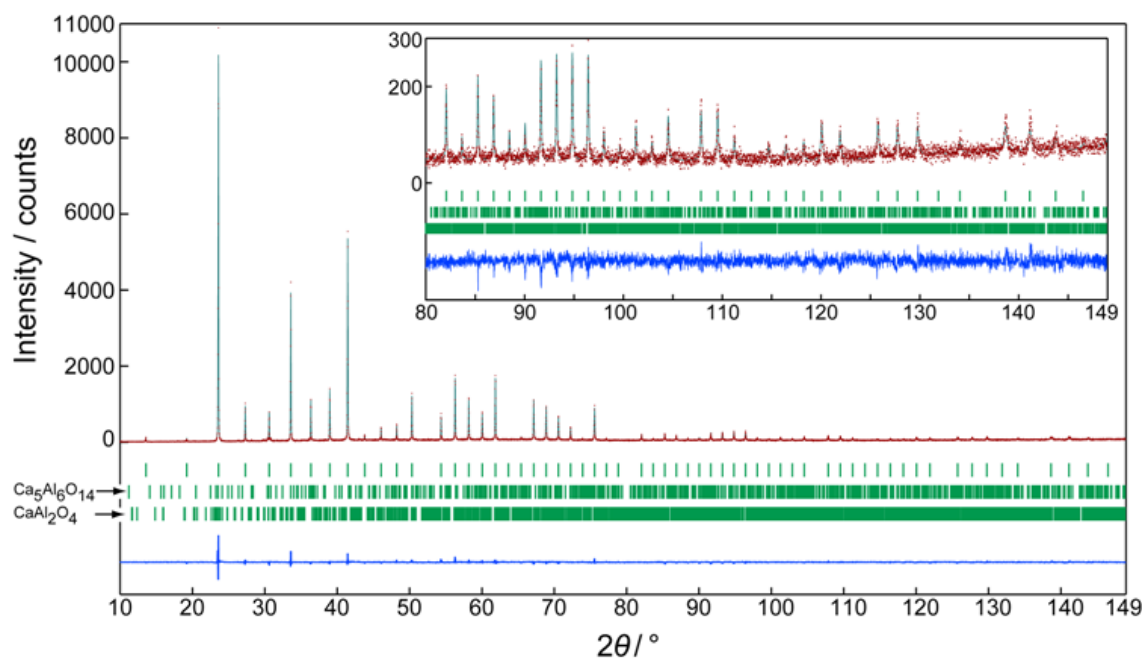


図1  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ 、 $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  及び  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  の回折パターンの実測値（記号：+）と計算値（上部の実線）との比較。差異曲線は図の下部に示した。縦棒は可能性のあるブラッグ反射の位置を示している。

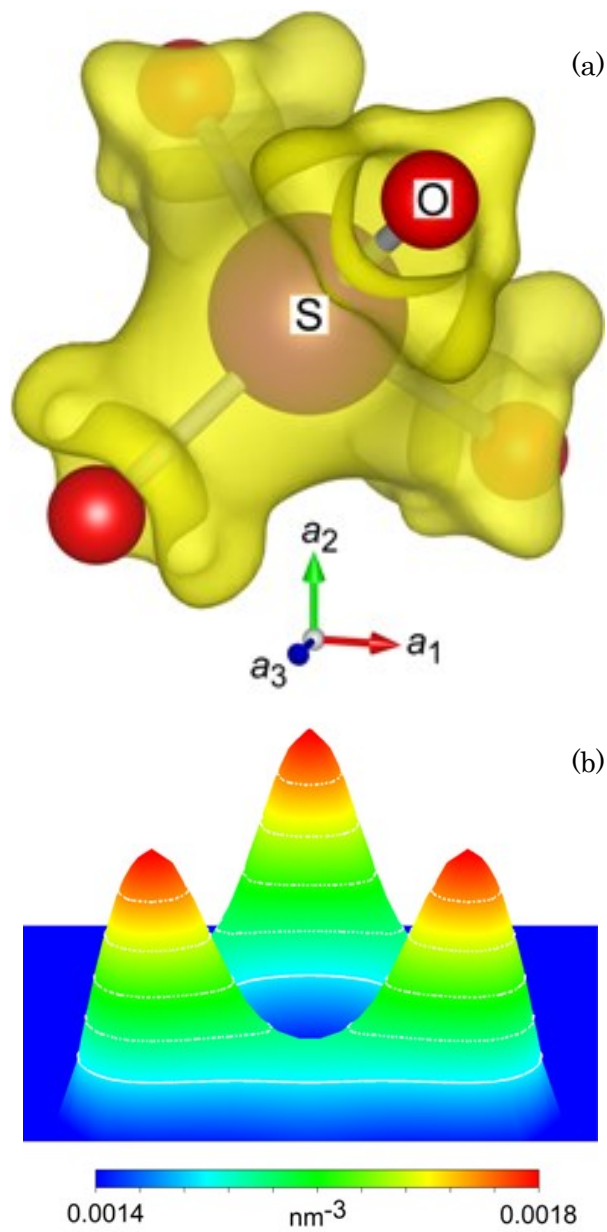


図2(a) 初期モデルを用いたMPF法によって求めた、 $\text{SO}_4$ 四面体の三次元電子密度分布。等値曲面は $0.0017\text{nm}^{-3}$ の等密度レベルを示した。(b) (111)に平行な面上の最大値( $0.0018\text{nm}^{-3}$ )の2.56%で描画した電子密度の鳥瞰図。

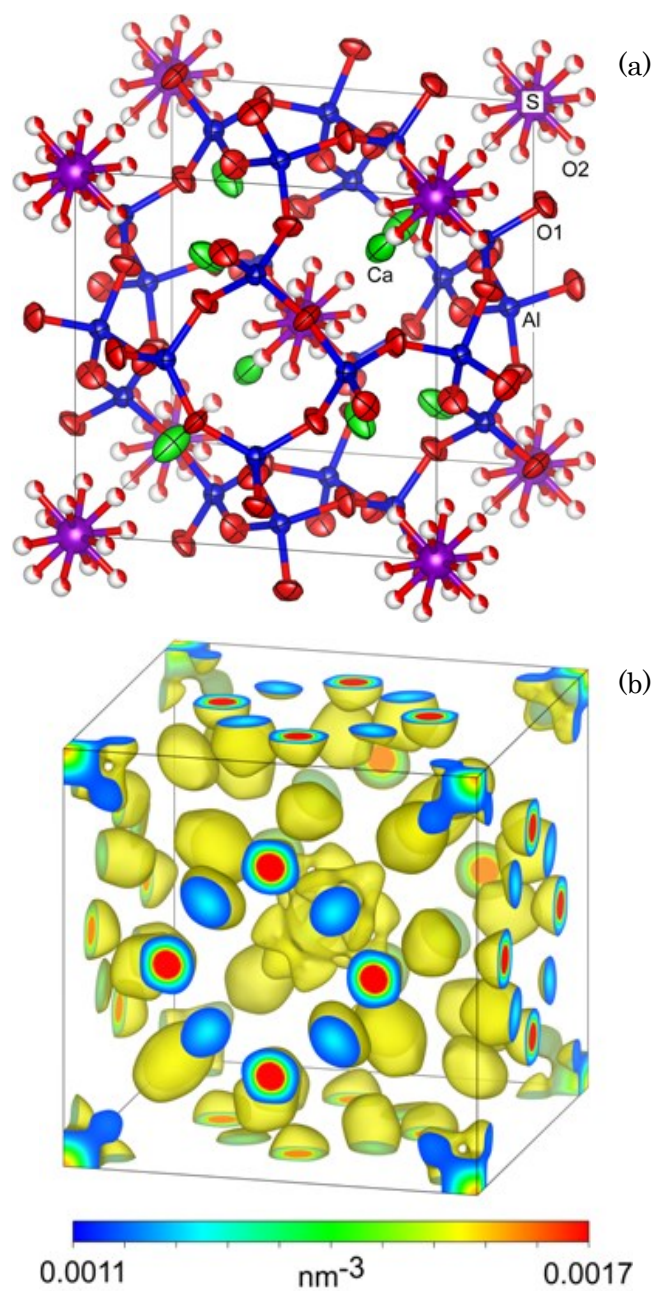


図 3(a) 1073 K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の結晶構造。Ca、Al 及び O1 に対する熱振動楕円体は 50% の確実性を示す。O2 サイトの占有率は 1 以下なので、そのサイトを埋めている O 原子は赤い球で示した。(b) MPF によって決定された三次元電子密度分布。等値曲面は  $0.0017\text{nm}^{-3}$  の等密度レベルを示した。原子席の番号は、表 2 に示したものと対応している。

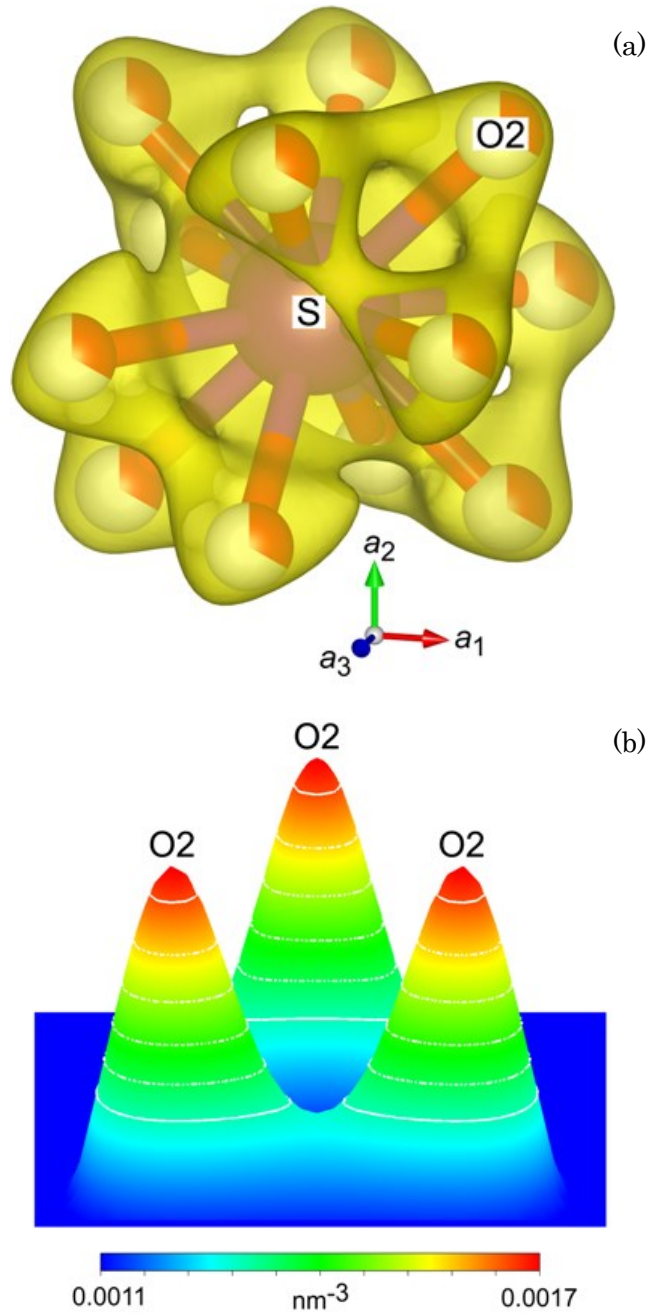


図4(a) 分割原子モデルを用いたMPF法によって求めた、 $\text{SO}_4$ 四面体の三次元電子密度分布。等値曲面は  $0.0014\text{nm}^{-3}$  の等密度レベルを示した。(b)  $(111)$ に平行な面上の最大値 ( $0.0017\text{nm}^{-3}$ )の2.33%で描画した電子密度の鳥瞰図。



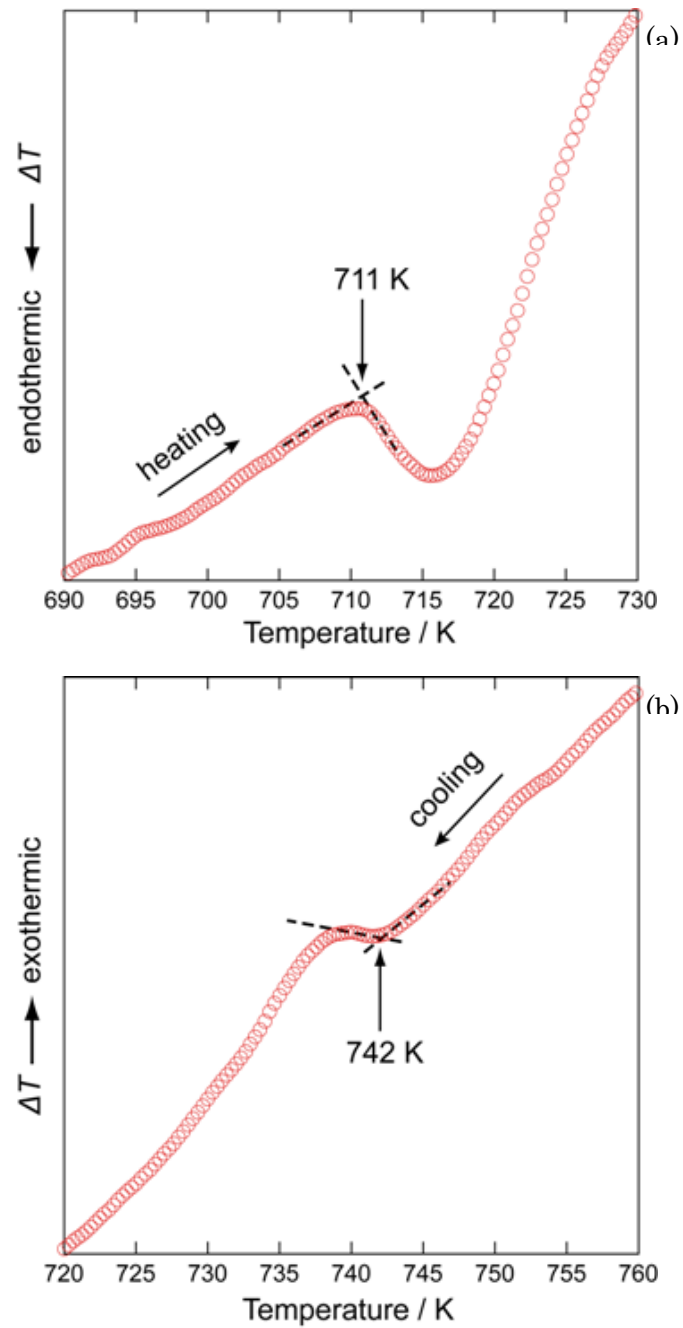


図 5 加熱及び冷却過程における示差熱分析曲線。(a) に示した 711 K の吸熱反応は斜方晶系から立方晶系への相転移に対応する。(b) に示した 742 K の発熱反応は、立方晶系から斜方晶系への相転移に対応する。

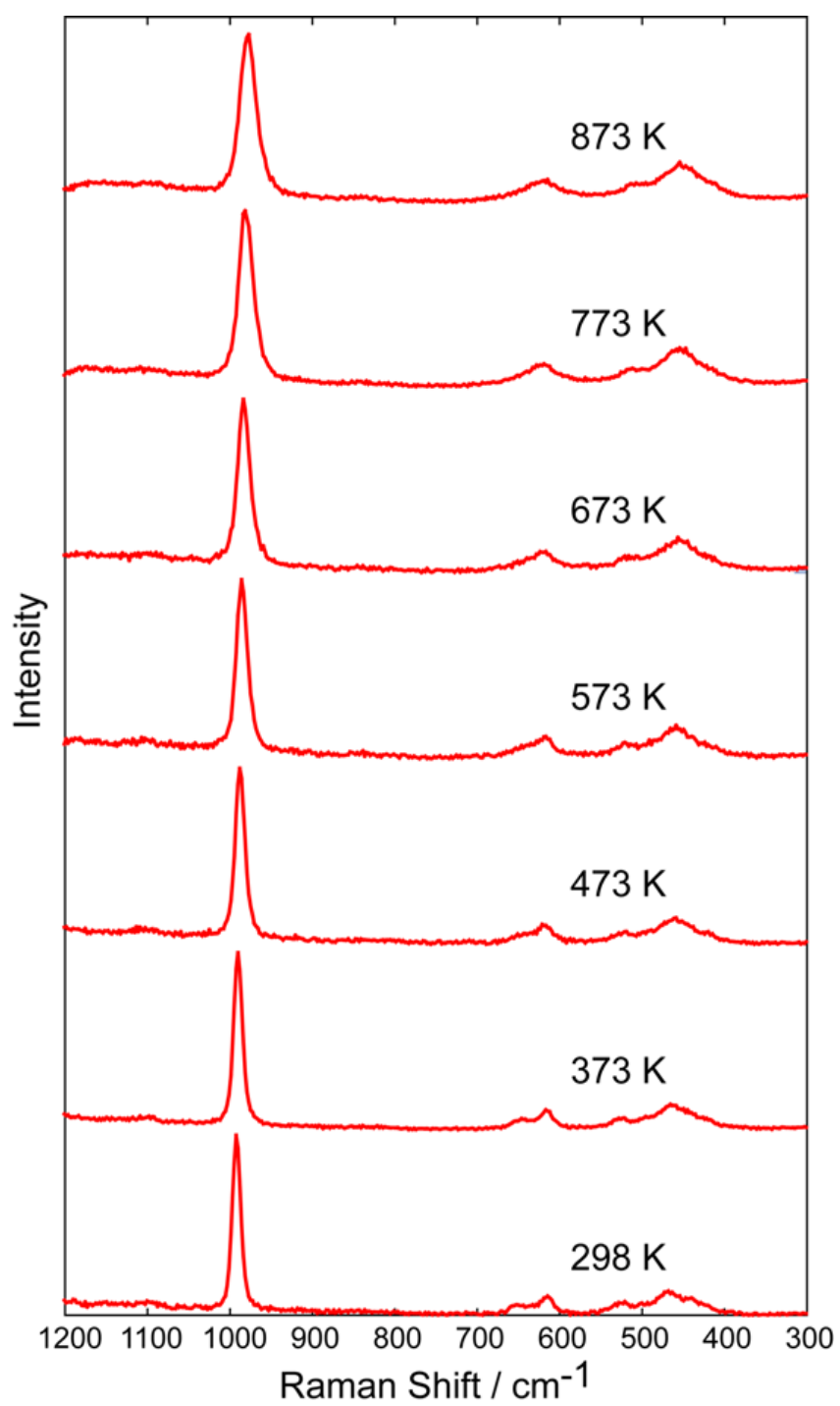


図6 298 K から 873 K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  のラマンスペクトルの温度依存性。

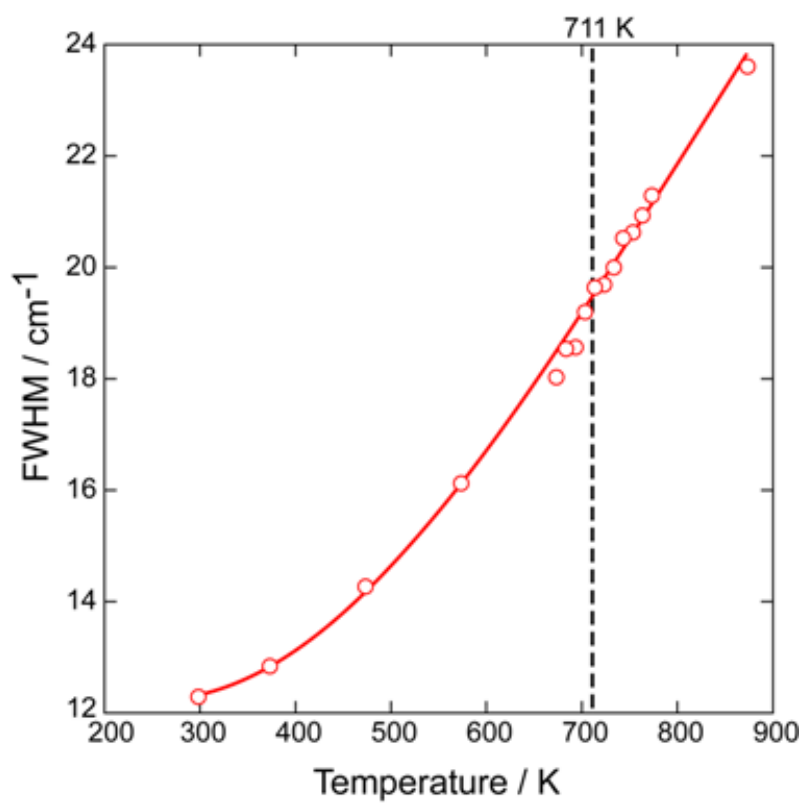


図7 298 K から 873 K における  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  の  $\text{SO}_4$  四面体の伸縮モードに対応するラマンバンドの半価幅 (FWHM) の温度依存性。

参考文献：

1. V. Devarajan and E. Salje, Phase transitions in langbeinites II: Raman spectroscopic investigations of  $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ , *Phys. Chem. Miner.*, 13, 25-30 (1986).
2. O. Andac and F. P. Glasser, Polymorphism of calcium sulphoaluminate ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\cdot\text{SO}_3$ ) and its solid solutions, *Adv. Cem. Res.*, 6, 57-60 (1994).
3. A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, and M. A. G. Aranda, Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite, *Chem. Mater.*, 25, 1680-1687 (2013).
4. H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.*, 22, 151-152 (1967).
5. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, Charge density studies utilizing powder diffraction and MEM. Exploring of high Tc superconductors,  $\text{C}_{60}$  superconductors and manganites, *Z. Kristallogr.*, 216, 71-86 (2001).
6. F. Izumi, Beyond the ability of Rietveld analysis: MEM-based pattern fitting, *Solid State Ionics*, 172, 1-6 (2004).
7. F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, MEM-based structure-refinement system REMEDY and its applications, *Mater. Sci. Forum*, 378-381, 59-64 (2001).
8. G. K. Pradhan, D. Swain, T. N. G. Row, and C. Narayana, High-temperature phase transition studies in a novel fast ion conductor,  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ , probed by raman spectroscopy, *J. Phy. Chem., A* 113, 1505-1507 (2009).
9. S. Kreske and V. Devarajan, Vibrational spectra and phase transitions in ferroelectric-ferroelastic langbeinites:  $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Tl}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ , *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15, 7333-7350 (1982).

10. G. J. Wu and R. Frech, The optical and spectroscopic properties of the sulfate ion in various crystalline environments, *J. Chem. Phys.*, 66, 1352-1359 (1977).
11. G. L. Nord, Imaging transformation-induced microstructures, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 27, 455-508 (1992).
12. Y. G. Wang, H. Q. Ye, K. H. Kuo, X. J. Feng, G. L. Lao, and S. Z. Long, An HREM study of domain structures and grain boundaries in  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ , *J. Mat. Sci.*, 26, 814-820 (1991).
13. F. Izumi and K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.*, 130, 15-20 (2007).
14. K. Momma and F. Izumi, *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
15. W. W. Rudolph and G. Irmer, Raman and infrared spectroscopic investigations on aqueous alkali metal phosphate solutions and density functional theory calculations of phosphate-water clusters, *Appl. Spectrosc.*, 61, 1312-1327 (2007).
16. A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.*, 23, 447-452 (1988).
17. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, *EXPO2013*: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *J. Appl. Cryst.*, 46, 1231-1235 (2013).
18. R. A. Young, *The Rietveld Method*, R. A. Young (Ed.), Oxford University Press, Oxford, U.K, 1-38 (1993).
19. E. Aruja, The unit cell of orthorhombic pentacalcium trialuminate,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Acta Crystallogr.*, 10, 337-339 (1957).
20. W. Hoerkner and H. Mueller-Buschbaum, Zur kristallstruktur von  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *J. Inorg.*

- Nucl. Chem., 38, 983-984 (1976).
21. H. Toraya, Array-type universal profile function for powder pattern fitting, J. Appl. Crystallogr., 23, 485-491 (1990).
  22. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr., A32, 751-767 (1976).
  23. K. Momma and F. Izumi, Evaluation of algorithms and weighting methods for MEM analysis from powder diffraction data, Z. Kristallogr. Proc., 1, 195-200 (2011).
  24. G. Bergerhoff and K. Brandenburg, Typical interatomic distances: inorganic compounds, International Tables for Crystallography, C, 778-789 (2006).
  25. G. W. Brindley, XLV. The effect of grain or particle size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods, Philos. Mag., 36, 347-369 (1945).
  26. C. M. Wayman, Phase transformations, nondiffusive, R.W. Cahn, P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, North-Holland, New York, 1031-1074 (1983).

## 第6章 まとめ

セメント製造における廃棄物・副産物利用比率の向上、とりわけセメントクリンカー原料における廃棄物・副産物利用比率の向上に寄与するため、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの性状に関し、多面的な調査を行った。

第2章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計を行った。工業用プラントで幅広い組成範囲のビーライトーメリライト系セメントクリンカー、およびその周辺組成領域のクリンカーを収集し、クリンカーの化学組成、鉱物組成及び水和特性の関係を相互に解析した。

カルシウムシリケート相及びメリライトの生成量はクリンカーのC/Sに強く依存し、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比が1.7から1.9では、概ねビーライトとメリライトからなるクリンカーを得ることができた。この組成範囲でCaO/SiO<sub>2</sub>重量比が変化してもビーライトとメリライト以外の鉱物がほとんど生成しない理由は、メリライトの組成がゲーレンナイトからオケルマナイトの組成範囲で変化しうるためであることが明らかとなった。この組成領域では流動性に悪影響を与えるカルシウムアルミネートやカルシウム・サルフォアルミネートはほとんど生成しないため、良好なセメント品質が得られた。この組成領域のビーライトーメリライトセメントと市販の普通ポルトランドセメントを混合して得られるセメントは、前者の混合量が20%以下では52.5MPaクラス、前者の混合量が30%以下で42.5MPaクラスを満足する強度発現性が得られた。

コマーシャルプラントでのセメント製造における品質管理においては、クリンカーの化学組成の管理は最も重要な項目の一つである。クリンカーの化学組成は、セメントの品質に大きく影響を与えるセメントの鉱物組成を左右するためである。通常、クリンカーの焼成工程においては、目標とする化学組成の範囲を定め、その目標範囲を外れたクリンカーは不良品として扱われる。とりわけポルトランドセメントクリンカーの焼成においては、その主要成分（すなわちCaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の管理が重要である。特に、CaOと

SiO<sub>2</sub> はポルトランドセメントの主要鉱物であるカルシウムシリケート相の生成量を左右するため、最も慎重に管理されるべき項目である。

一方、コマーシャルプラントで製造された製品や半製品には、大なり小なり品質にばらつきが生じることも、避けられない現実である。これには、例えば原料の組成変動や、設備の経年劣化等様々な要因が考えられる。すなわち、工業用のセメント製造においては、このようなばらつき要因を踏まえたうえで安全率等を設定しながら、同時に生産性を向上させる必要がある。

上述のとおり本研究により、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーはCaO/SiO<sub>2</sub>重量比が 1.7 から 1.9 で得られることが明らかとなった。またその範囲においては、メリライトの化学組成が変化する代わりに、概ねクリンカーの鉱物組成は一定であった。これにより、水和特性もほぼ変化せず、良好かつ安定した品質のクリンカーが得られると考えられる。言い換えれば、CaO/SiO<sub>2</sub>重量比が 1.7 から 1.9 の範囲が、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの管理範囲と言える。このような、広い良品範囲を設定できたことは、商業製造においては製品及び半製品の歩留まり向上等に大きく貢献し、この品質設計自体の頑健性を特徴付ける大きな要因の一つ足り得ると考えられた。同時に、様々な廃棄物の有効活用を最大の目的とする本クリンカーの品質設計において、良品として取り得る組成範囲が広いということは、多様な組成の廃棄物の活用にも柔軟に貢献し得ると考えられた。ゆえに、本研究で実施したビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計は、結果的にロバストかつフレキシブルなものになったと考える。

第 3 章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関し、高温相平衡の観点から検討を実施した。五酸化二燐を含むCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>系 (1505°C - 1650°C) と Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>(Al, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>系 (1330°C - 1550°C) の 2 種類の擬二成分系相平衡図を確立し、後者の系では 1390°C で液相が生成し、その温度は前者のそれよりも 150°C 程度低かった。また、後者の系では、ビーライトとメリライトと液相の 3 相が共存する温度領域が確認さ



れ、これが工業用ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中の粗大なメリライトの生成要因であると考えられた。

工業用のセメントクリンカー焼成においては、通常ロータリーキルンを用いて、原料を半熔融させるまで炉内温度を上昇させて行う。原料は液相との共存により反応性が向上し、比較的短時間にクリンカー鉱物を生成・成長させることができる。ゆえに、窯内での化学反応を正しく理解し、最適な制御を行うには、その系における高温相平衡を解明する必要がある。これまでの $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系の二成分系相平衡図では液相が生成する温度は $1545^\circ\text{C}$ 以上と比較的高温であり、またビーライトとメリライトと液相の3相が共存する領域は確認されていなかった。今回の研究により、同系に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を添加することで、液相の生成温度が $150^\circ\text{C}$ 程度低下し、ビーライトとメリライトと液相の3相が共存する領域を発見した。これにより工業用ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの微細組織の説明を試みた。すなわち、メリライトに関しては、焼成または冷却時に液相と共存することで、 $50\ \mu\text{m}$ 程度に及ぶ結晶成長が可能となり、またビーライトに関しては、液相と共存する相が $\alpha$ 相もしくは $\alpha'$ 相であったため、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に $\alpha'$ 相の自形（第4章で詳述）を保持するビーライト組織が観察されることを明らかにした。

今回の検討では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を添加して実験を行ったが、工業用ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中には $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外にも $\text{MgO}$ やアルカリなど様々な原料由来の少量成分が混入する。それらの量によっても、液相の生成温度は上下すると考えられる。このような少量成分の影響に関しては、今後さらに検討を進めていく必要がある。しかしながら、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの焼成温度は総じてポルトランドセメントクリンカーのそれよりも低くすることが可能であることが示されたと考える。これは、セメント製造における総エネルギーの大半を占めるクリンカー焼成エネルギーの削減という観点においても有用な情報の一つと考える。すなわちビーライトーメリライト系セメントクリン

カーは廃棄物大量使用型のクリンカーというだけにとどまらず、省エネ型クリンカーであるというその両面において、セメント産業における環境負荷低減に貢献しようとする。

第 4 章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーにおいて観察されるビーライトの  $\alpha'$  相の形態に関する詳細な検討を行った。 $\alpha'$  相の安定温度領域で成長させた単結晶の観察から結晶面を特定した。

セメント産業において、セメント製造におけるエネルギーの削減は大きな課題の一つである。近年の報告ではクリンカー原料に鉍化剤成分を添加することで、普通ポルトランドセメントクリンカーの焼成温度が 100~150°C 程度低下したとする報告がある [1]。この焼成温度領域はビーライトーメリライト系セメントクリンカーのそれとほぼ同等と考えられる。今回の検討からは、セメントクリンカー焼成温度の低下に伴い、ビーライトの  $\alpha'$  相と液相とが共存する領域でのクリンカー焼成が行われれば、そのクリンカー中には第 4 章で示したような  $\alpha'$  相の自形結晶が観察される可能性が示された。すなわち上記のように、原料に鉍化剤成分を添加して焼成した省エネ型の普通ポルトランドセメントクリンカー等においても、 $\alpha'$  相の自形結晶が観察される可能性がある。今後、このような省エネ型クリンカーの検討がさらに進むことにより、第 4 章で実施した  $\alpha'$  相の形態に関する検討が有効に活用されることが期待される。

第 5 章では  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  (イーリマイト) の相転移と高温相の結晶構造を調査した。その結果、1073Kにおける高温相の結晶構造空間群は  $I\bar{4}3m$  であり、格子定数は  $a = 0.92426(2)\text{nm}$ 、 $V = 0.78955(2)\text{nm}^3$  であった ( $Z = 2$ )。リートベルト法を用いて得た最終の構造モデルは、 $\text{SO}_4$  四面体の向きに不規則性が認められた。最大エントロピー法 (MEM) に基づくパターンフィッティング (MPF) を用いて同結晶構造モデルの妥当性を検証した。高温ラマン分光法により、730 K 付近で生ずる斜方晶から立方晶への相転移に伴い、 $\text{SO}_4$  四面体が結晶全体としてランダムな方向に配向すると結論付けられた。

イーリマイトは第 2 章でも述べたとおり (同章では calcium sulfoaluminate または CSA

と記載)、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの副生成物として生成するケースが散見され、生成した際にはビーライトーメリライトセメントの品質に大きく影響を与える。特にセメントの流動性への影響は大きく、少量の生成でも流動性を大きく悪化させることがある。これは、同相が速硬型セメントの主要相としても利用されていることに代表されるように、その初期水和活性の高さに原因があると考えられた（第2章でもイーリマイトを含有するビーライトーメリライトセメントの初期水和活性が高いことを確認している）。そのため、第2章では化学組成を制御することで、ビーライトーメリライト系セメントクリンカー中のイーリマイトの生成を抑制する方法を検討した。一方で、イーリマイトの初期水和活性の高さを有効に活用した省エネ型クリンカーの開発も近年実施されている[1]。これはイーリマイトが通常のセメントクリンカー鉱物に比べて、生成温度が低いにも関わらず、初期水和活性が高いため、従来のセメント同等の品質を得るのに比較的低いエネルギーで製造できる可能性があると考えられているためである。しかしながら、品質制御や製造運転の困難さから、未だ汎用には至っていない。本研究で得られた知見は、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの副生成物として生成するイーリマイトに限らず、上記のような省エネ型クリンカー中のイーリマイトに対しても適用できると考えられる。これら省エネ型クリンカーの開発や性能向上にも本研究結果が有効に活用されることが望まれる。

最後にビーライトーメリライト系セメントクリンカーを普通ポルトランドセメントに一部代替した際の、セメント製造における廃棄物原単位の増加見込みについて記載する。ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの廃棄物・副産物の原料原単位は使用する原料の組成にも依存するが、廃棄物として一般的な国内産の石炭灰[2]のみを使用すると仮定すると、その原単位は330kg/t-clinker程度となる。一方、ポルトランドセメントクリンカーの工業製造における廃棄物・副産物の原料原単位は、通常セメントメーカー各社の企業秘密であるため公開されていない。仮に上記の計算で用いた石炭灰のみを廃棄物原料

として使用すると、その原単位は概ね 200kg/t-clinkerとなり、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーとの差は 130 kg/t-clinker程度と試算される。実際に工業的には、石炭灰以外にも様々な廃棄物を使用されており、また、原料代替としてだけでなく燃料代替としても各種廃棄物を使用されているため、クリンカーの廃棄物原単位はこれよりも高いと考えられる[3]。しかしながら、クリンカー品種間の廃棄物原単位の差という面に関しては、上記の 130 kg/t-clinkerという数値は、概ね現実的な値であると推察される。

この値をベースに、第 2 章で行った普通ポルトランドセメント代替としての品質設計の結果を考慮すると、52.5MPaクラスの普通ポルトランドセメント製造においては、ビーライトーメリライトセメントを 20%まで置換することができ、廃棄物原単位は 26kg/t-cementまで増加させることができると試算される。42.5MPaクラスの普通ポルトランドセメント製造においては、ビーライトーメリライトセメントを 30%まで置換することができ、廃棄物原単位は 39kg/t-cementまで増加させることができると試算される。仮に後者の設計で、国内で生産されているポルトランドセメント(2011年度で4,013万t)全てを置き換えると、国内の廃棄物の最終処分量を年間 157 万t低減することができると試算される。これは国内における年間の廃棄物の最終処分量のおよそ 8%に相当する量である。

参考文献：

1. 経済産業省、革新的セメント製造プロセス基盤技術開発プロジェクト評価中間報告書  
(2013) .
2. 日本フライアッシュ協会、石炭灰ハンドブック、2010.
3. 大門正機、坂井悦郎、社会環境マテリアル、技術書院、2009.

謝辞：

本研究を進めるにあたり、名古屋工業大学大学院物質工学専攻、福田功一郎教授には多大な御指導を賜りましたことに心より感謝申し上げます。また、石澤伸夫教授、浅香透准教授、松浦多恵技術補佐員、及び福田・浅香研究室の皆様にも多大な御協力をいただきましたことを感謝申し上げます。

加えて、本研究の実施にあたり多大なご指導をいただきました、太平洋セメント（株）執行役員 中央研究所長 三浦啓一博士、第1研究部長 岡村隆吉博士、前第2研究部長 石川雄行博士、セメント技術チームリーダー 平尾宙博士にも深く感謝申し上げます。

さらに、本研究実施にあたり様々な面で御協力いただきました、太平洋セメント（株）中央研究所 本間健一氏、山西佳代美氏、セメント技術チーム各位、生産部 大野麻衣子氏、及び豊清工業（株）堀和也氏にも感謝申し上げます。

また、本研究実施の機会を与えていただきました、太平洋セメント（株）取締役常務執行役員 小川賢治博士、及び前熊谷工場長 市川牧彦博士に厚く御礼申し上げます。

以上