TiO₂ および MgO がクリンカー鉱物組成およびセメントの物性に及ぼす影響

茶林敬司^{*1} 中村明則^{*1} 加藤弘義^{*1} 佐田香織^{*2}

^{*1} 株式会社トクヤマ セメント開発グループ(〒745-8648 山口県周南市御影町 1-1)

^{*2} 株式会社トクヤマ RC 研究所(〒745-8648 山口県周南市御影町 1-1)

要旨：セメント製造では原燃料として廃棄物を使用されているが、廃棄物由来の少量成分がクリンカー中に持ち込まれると、クリンカーの鉱物組成やセメントの物性に影響を及ぼすことが予想される。本研究では、MgO と TiO₂ の含有量の異なる原料を焼成して検討を行なった。その結果、TiO₂ と MgO がクリンカーの鉱物組成に及ぼす影響は逆の傾向を示し、TiO₂ が及ぼす影響は MgO 含有により相殺されることがわかった。セメントの強度発現性に及ぼす影響は TiO₂ および MgO 共に含有量増加に伴い、低下傾向を示した。その要因は TiO₂ はエーライト量の減少によるもので、MgO はエーライトの反応性の低下によるものと推定された。

キーワード：セメント、クリンカー、TiO₂、MgO、鉱物組成、強度発現性、水和発熱、リートベルト解析

1. はじめに

セメント産業は産業系廃棄物などの様々な廃棄物を受入れ、セメント製造の原燃料として有効利用することで、資源循環型社会へ大きく貢献している。しかし、原燃料への使用については廃棄物の使用量の増加やその種類の多様化により、クリンカー中に持ち込まれる廃棄物由来の少量成分が増加および多様化することが予想される。

クリンカー中の少量成分の中には、クリンカーの鉱物組成に影響を及ぼす成分があることが知られている¹⁻⁸⁾。それらの少量成分による鉱物組成の変化がセメントの物性に影響を及ぼしたり、少量成分自体がセメントの物性に影響を及ぼすことが想定される。今後、さらに廃棄物を使いこなしていくためには、このような少量成分の増加に伴うクリンカー組成やセメント物性への影響を事前に把握しておくことは重要であるといえる。

これまでもさまざまな少量成分が及ぼす影響について研究されている¹⁻⁷⁾。著者らは、これまでは限られた範囲の研究であった TiO₂⁸⁻¹¹⁾ に着目してクリンカーの鉱物組成やセメントの強度発現性に及ぼす影響を検討し、TiO₂ 含有量増加に伴い、エーライト量が減少し、セメントの強度発現性が低下することを報告した¹²⁾。また Bogue 式によるクリンカー組成が異なる系においてもクリンカー中の TiO₂ は同様な影響を示すが、モルタル圧縮強さはリートベルト解析によって求められるエーライト量で、ペーストフローおよび接水直後の発熱はリートベルト解析によって求められるアルミネート相量で整理できることも報告した¹³⁾。さらに著者らは P₂O₅ および TiO₂ が及ぼす影響を比較し、一部で類似挙動を示すことおよび共存した場合における影響についても

報告した¹⁴⁾。

本研究では、その他の少量成分として MgO を対象とし、TiO₂ と MgO が共存した場合におけるクリンカーの鉱物組成およびセメント物性への影響について検討することとした。

2. 実験概要

2.1 試料の調整

本報では、その他の少量成分等の影響を排除したいと考え、試薬を用いて原料調整を行なった。TiO₂ 含有量が 0 % を No. 1、0.5 % を No. 2、1.0 % を No. 3 とし、各水準において MgO 含有量を 0、0.5 %、1.0 %、1.5 %、2.0 % となるように原料を調整した。TiO₂ および MgO は共に 0 % の配合に外割添加とした。調整した原料は成型してペレットとした後、電気炉にて焼成し、クリンカーを得た。焼成パターンは、1,000 °C で 30 分保持した後、1,450 °C で 1.5 時間保持した後に電気炉から取り出し、急冷した。得られたクリンカーの TiO₂ 含有量、MgO 含有量および Bogue 式により得られる鉱物組成を Table 1 に示す。また、それぞれ得られたクリンカーに SO₃ 換算で 2.0 % となるように石膏(二水：半水 = 50：50)を添加し、ブレン値が 3,200 ± 50 cm²/g となるようにボールミルにて粉碎し、セメントを試製した。

2.2 クリンカー鉱物の定量

クリンカーの鉱物定量は、粉末 X 線回折を利用したリートベルト解析によって行なった。粉末 X 線回折の測定は、粉末 X 線回折装置(Bruker AXS 製 D8 ADVANCE)を使用した。X 線回折測定条件は、ターゲット：CuKα、管電圧：40kV、管電流：40mA、走査範囲：

10~65° (2 θ)、ステップ幅:0.02°とした。リートベルト解析には、TOPAS 4(Bruker AXS 社製)を使用した。対象鉱物は、エーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相、ライム、ペリクレスとした。

2.3 クリンカー組織の観察

クリンカーの微細組織の観察には、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA、日本電子製 JXA-8621M)を用いた。反射電子像の観察、Ti および Mg の分布を観察するためにマッピング分析を行なった。

2.4 水和発熱速度の測定

コンダクションカロリメーター(東京理工製 TCC-26)を使用し、水/セメント比 0.50、測定温度は 20 °C とし、72 時間までの水和発熱速度を測定した。

2.5 モルタル圧縮強さの測定

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して供試体を作製し、材齢 3 日、7 日および 28 日の圧縮強さの測定を行なった。

3. 結果と考察

3.1 X 線回折/リートベルト解析による鉱物組成の推定

リートベルト解析によるエーライト、ビーライト、アルミネート相およびフェライト相それぞれの定量結果を Fig. 1 に示す。

シリケート相は、各水準において MgO 含有量増加に伴い、エーライト量が増加し、ビーライト量が減少する傾向を示し、その程度は、TiO₂ 含有量に関わらずほぼ同様であった。前報でも報告した通り、TiO₂ は含有量増加に伴い、エーライトが減少し、ビーライトが増加することから TiO₂ と MgO は逆の影響を示している。今回の結果から TiO₂ を 1.0 % 含有する際のシリケート相への影響は、MgO を 2.0 % 含有することで相殺されることが確認された。また間隙相は、各水準において MgO 含有量増加に伴い、アルミネート相が減少し、フェライト相が増加する傾向を示し、その程度は TiO₂ 含有量に関わらずほぼ同様であった。前報でも報告した通り、TiO₂ は含有量増加に伴い、アルミネート相が増加し、フェライト相が減少することから TiO₂ と MgO は逆の

影響を示している。今回の結果から、TiO₂ を 1.0 % 含有する際の間隙相への影響は、MgO を 1.5 % 含有することで相殺されることが確認された。

また前報で汎用セメントと同等組成において TiO₂ を 1.0 % 以上含有した場合は、CaTiO₃ 類似化合物が生成していたことを報告した¹²⁾が、今回の MgO 含有量が異なり、TiO₂ 含有量 1.0 % までの系においてその存在は確認されなかった。

以上の結果より、TiO₂ と MgO がクリンカーの鉱物組成に及ぼす影響は逆の傾向を示し、TiO₂ 含有量増加に伴う影響は MgO を含有することで調整できることがわかった。

3.2 EPMA による解析

クリンカー中の Ti および Mg の分布状態を確認するために EPMA によるマッピング分析を行なった。MgO 含有量が 0 % および 2.0 % における TiO₂ 含有量が 0 %、0.5 %、1.0 % の試料の結果を Fig. 2 に示す。今回の系においても MgO 含有量が 0 % の場合は、前報までの

Table 1 Phase composition of clinkers fired using reagent

No.	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Bogue equation (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	0	0	64	16	10	10
	0	0.5	63	16	10	10
	0	1.0	64	15	10	10
	0	1.5	65	14	10	10
	0	2.0	65	13	10	10
2	0.5	0	64	16	10	10
	0.5	0.5	65	14	10	10
	0.5	1.0	63	16	10	10
	0.5	1.5	63	15	10	10
	0.5	2.0	62	16	10	10
3	1.0	0	62	17	10	10
	1.0	0.5	62	17	10	10
	1.0	1.0	62	16	10	10
	1.0	1.5	64	14	10	10
	1.0	2.0	64	14	10	10

Fig. 1 Influence of TiO₂ and MgO on phase composition

Fig. 2 Distribution of Ca, Si, Al, Fe, Ti, Mg in clinker

報告と同じく、Ti はシリケート相にも間隙相にも分布し、含有量が多くなると特に間隙相に分布することが確認された。また MgO 含有量は 2.0 % の場合においても Ti はシリケート相にも間隙相にも分布し、含有量が多くなると特に間隙相に分布することが確認された。また MgO は含有量 2.0 % の場合はシリケート相にも分布するが、間隙相にも多く分布していることが確認された。一部はペリクレスとして存在していると推定される。以上より、クリンカー中の Ti は MgO 含有量に関わらず、同様な傾向で分布することがわかった。

3.3 セメント物性への影響

(1) 水和発熱速度

No. 2 の MgO 含有量が 0 %、1.0 %、2.0 % および No. 3 の MgO 含有量 0 %、1.0 %、2.0 % の試料の水和発熱速度の結果を Fig. 3 に示す。それぞれ比較として TiO₂ および MgO の含有量が 0 % の試料の結果も併せて示す。水準②、③ともに MgO 含有量増加に伴い、

Fig. 3 Influence of TiO₂ and MgO on heat liberation

第 2 ピークのピーク高さの低下およびピークトップ位置の遅延が確認された。また水準②よりも水準③の方が

Fig. 4 Influence of TiO₂ and MgO on compressive strength

Fig. 5 Relationship between compressive strength (7d) and alite determined by Rietveld analysis

Fig. 6 Relationship between compressive strength (7d) and alite determined by Rietveld analysis

高さ低下およびピークトップ位置の遅延の程度が大きい結果となった。以上の結果より、TiO₂、MgO は共に水和反応に影響を及ぼし、共存する含有量が多いほど、その程度も大きくなることが確認された。

(2) モルタル圧縮強さ

材齢 3 日、7 日、28 日のモルタル圧縮強さの測定結果を Fig. 4 に示す。TiO₂ 含有量が 0 % の場合において MgO 含有量が 1.5 % までの増加に対しては材齢 3 日の強度増加が見られたが、TiO₂ を 0.5 %, 1.0 % の増加含有する場合においては、いずれの材齢においても MgO 含有量増加に伴い、各水準ともに圧縮強さは低下傾向を示した。また、その程度は TiO₂ 含有量に関わらずほぼ同様な結果となった。以上より TiO₂ および MgO が共存する場合は、共に含有量増加により強度発現性は低下し、共存する含有量が多いほど、その程度も大きくなることが確認された。

ここで各水準の材齢 7 日のモルタル圧縮強さとリートベルト解析によって求めたエーライト量の関係を Fig. 5 に示す。MgO 含有量増加によりエーライトが増加しているにも関わらず、材齢 7 日の圧縮強さは低下していることからエーライトの増加と材齢 7 日の圧縮強さには相関が得られないことが示された。一方で

MgO の含有量をそれぞれ 0 %, 1.0 %, 2.0 % と同一にして TiO₂ 含有量が変化した場合におけるリートベルト解析によって求めたエーライト量と材齢 7 日の圧縮強さの関係を Fig. 6 に示す。TiO₂ 含有量の変化によるエーライトの低下と圧縮強さの低下には直線関係があり、前報までと同じく相関があることが確認された。また、MgO 含有量が 0.5 %, 1.5 % の場合においても同様な傾向が得られた。これらの結果から TiO₂ の含有量増加に伴う強度発現性の低下はエーライトの減少に起因するが、MgO 含有量増加に伴う強度発現性の低下はエーライトの反応性の低下に起因することが推定される¹⁵⁾。

以上より、TiO₂=0 % の系における材齢 3 日では異なる傾向が見られたものの、TiO₂ および MgO は共に含有量増加に伴い、圧縮強さが低下傾向を示すことがわかった。また、その低下の理由は TiO₂ と MgO では異なるものと考えられた。

4. まとめ

TiO₂ 含有量および MgO 含有量の異なるクリンカーをそれぞれ焼成し、クリンカーの鉱物組成やセメント強度発現性に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) クリンカー鉱物組成に及ぼす影響は TiO_2 と MgO では逆の傾向を示す。 TiO_2 を 1.0 % 含有することによるシリケート相への影響は MgO を 2.0 % 含有することで相殺され、空隙相への影響は MgO を 1.5 % 含有することにより相殺される。
- (2) クリンカー中の Ti の分布は MgO 含有量に関わらず同様な分布を示す。
- (3) TiO_2 と MgO 共に含有量増加により水和発熱速度に影響を及ぼし、第 2 ピークのピーク高さの低下およびピークトップ位置の遅延となり、共存する含有量が多いほどその程度が大きくなる。
- (4) TiO_2 および MgO は共に含有量増加に伴い、強度発現性が低下するが、強度発現性低下の理由は、 TiO_2 はエーライト量の低下に起因し、 MgO はエーライトの反応性に起因する。
- 6) K. Shimosaka et al. : Influence of manganese oxide in clinker on the properties of clinker and cement, Cement Science and Concrete Technology, No. 58, pp. 10-16 (2004)
- 7) K. Shimosaka et al. : Influence of zinc oxide in clinker on the properties of clinker and cement, Cement Science and Concrete Technology, No. 59, pp. 94-101 (2005)
- 8) 近藤連一：ポルトランドセメントクリンカーの鉱物組成におよぼす特殊成分の影響、セメント技術年報、No. 17, pp. 42-49 (1963)
- 9) 近藤連一、吉田孝三郎： C_3S 系固溶体のペースト水和反応による細孔構造の変化と水和反応速度およびモルタル強さについて、セメント技術年報、No. 23, pp. 76-80 (1969)
- 10) 近藤連一、吉田孝三郎：トラйкаカルシウム・シリケートおよびエーライトの水和特性におよぼすチタンあるいはマンガンの固溶の影響、窯業協会誌、No. 77, pp. 25-31 (1969)
- 11) 近藤連一、吉田孝三郎：ポルトランドセメントクリンカーの組成鉱物中におけるチタニアの分布、窯業協会誌、pp. 31-39 (1973)
- 12) 茶林敬司ほか：クリンカー中の TiO_2 が鉱物組成およびセメント強さに及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 63, pp. 114-119 (2009)
- 13) 茶林敬司ほか：クリンカー中の TiO_2 が鉱物組成およびセメントの物性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 65, pp. 203-208 (2011)
- 14) 茶林敬司ほか：クリンカーの鉱物組成およびセメント強度発現性に及ぼす TiO_2 と P_2O_5 の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 64, pp. 60-65 (2010)
- 15) 伊藤貴康ほか：リートベルト法により得られるエーライトの量および結晶構造とセメント品質との関係、セメント・コンクリート論文集、No. 57, pp. 2-9 (2003)

参考文献：

- 1) 白坂徳彦、沢木大介、内川浩：クリンカー鉱物組成とセメントの水和に及ぼすリンの影響、セメント・コンクリート論文集、No. 50, pp. 8-13 (1996)
- 2) 金谷宗輝ほか：クリンカーの品質に及ぼすリンの影響、セメント・コンクリート論文集、No. 53, pp. 10-15 (1999)
- 3) 箱島順一郎、久米美穂子：リン、マグネシウムなどの少量成分がクリンカー鉱物のキャラクターに及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、No. 53, pp. 16-2 (1999)
- 4) K. Shimosaka et al. : Influence of phosphorus oxide in clinker on the properties of clinker and cement, Cement Science and Concrete Technology, No. 58, pp. 2-9 (2004)
- 5) K. Shimosaka et al. : Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement, Cement Science and Concrete Technology, No. 56, pp. 9-16 (2002)

INFLUENCE OF TITANIUM OXIDE AND MAGNESIUM OXIDE ON THE MINERAL COMPOSITION AND THE PROPERTIES OF CEMENT

Takashi CHABAYASHI^{*1}, Akinori NAKAMURA^{*1}, Hiroyoshi KATO^{*1} and Kaori SADA^{*2}

^{*1} TOKUYAMA CORPORATION, Development Dept. Cement Business Div. (1-1, Mikage-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 745-8648, Japan)

^{*2} TOKUYAMA CORPORATION, RC Research Laboratory (1-1, Mikage-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 745-8648, Japan)

ABSTRACT : It is expected that minor elements from waste materials, which is used for raw materials of clinker, would cause some impacts on clinker mineral composition and quality of cement. In this study, we investigated the influence of TiO_2 and MgO on the clinker mineral composition and the quality of cement. We prepared fifteen kinds of clinkers in a laboratory, changing TiO_2 content and MgO content in clinker, respectively. As a result of XRD Rietveld analysis, we identified that TiO_2 decreased alite and ferrite, and increased belite and aluminate. On the other hand, MgO increased alite and ferrite, and decreased belite and aluminate. Namely, the impact of TiO_2 and MgO on clinker mineral composition was the exactly opposite tendency. It also became clear that the impact on clinker mineral composition by TiO_2 was offset by MgO . On the other hand, both TiO_2 and MgO lowered compressive strength of cement. It meant that the impact on cement quality by TiO_2 could not be offset by MgO . It was estimated that the reason of the strength decline by TiO_2 was the decrease of alite amount, and the reason of the strength decline by MgO was the decrease of the alite reactivity, by investigating the relation between alite amount determined Rietveld analysis and compressive strength.

KEY WORDS : Cement, Clinker, Titanium oxide, Magnesium oxide, Mineral composition, Strength development, Heat liberation, Rietveld analysis