論文　長石類の C-S-H 生成反応に関する基礎的研究

常川　晃輝[*1]・Jiri Rymes[*2]・栗原　諒[*2]・丸山　一平[*3]

要旨：本論文では，長石類の C-S-H 生成反応に関する検討を行なった。実験には，曹長石と正長石の 2 種類の長石類を用いて 20℃，50℃，80℃の 3 種類の温度環境下にて水酸化カルシウムと反応させ，熱減量分析および XRD 回析を行なった。曹長石を 80℃にて反応させたサンプルにおいて XRD チャートおよび DTG 曲線からアモルファスの生成が示唆されたこと，C/S 比と H/S 比の関係および A/C 比と S/C 比の関係からセメント中の C-S-H に類似した C-(A)-S-H が生成したと考えられた。それは岩石中の石英の有無，および温度によって Al が結晶に使用されず，C-S-H に使用されたことが影響していると考えられた。

キーワード：骨材，長石，C-S-H，XRD，リートベルト解析

1. はじめに

コンクリートは建築材料として広く使用されている。コンクリートの構成物質は主に, セメント水和物, 骨材, 未反応セメントで構成されている。これらの構成物質の組成は構造物の供用期間内であっても不変であるとは限らない。例えば，骨材に含まれるシリカ質反応性物質が高アルカリの湿潤環境においてコンクリート中のアルカリと反応して吸水性と膨張性の高いシリカゲル生成される。このような反応をアルカリシリカ反応と呼び，コンクリートの物性および耐久性に悪影響を与えることで知られている [1)]。しかし，骨材中の鉱物の溶解はシリカに限られたものではなく，J. H. P. van Aardt と S. Visser によって水酸化カルシウムの懸濁液による高 pH 環境下で岩石を形成するさまざまな鉱物が溶解することが報告されている [02)3)]。オーストラリアで発見された長石類に含まれるアルミノケイ酸塩においてこの反応を研究し，これらの過程においてアルカリ濃度の増加と新しい水和物の形成が報告されている。そのほか，いくつかの研究 [4)5)6)7)8)9)]が報告されているが, 新しい水和物の性質と特性についての具体的なデータが充分には得られていない。コンクリートの物性を評価・予測するためには骨材に含まれる様々な岩石の反応について，またそれによって形成される新しい水和物の性質を明らかにする必要がある。

本研究では，J. H. P. van Aardt と S. Visser による既往の研究に基づき，曹長石(Albite)と正長石(Orthoclase)の 2 種類の長石類を用いて，水酸化カルシウムによる高 pH の湿潤環境下に一定期間あった場合にどのような反応が生じるかについての実験的検討を行なった。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

本実験では，正長石(Orthoclase)と曹長石(Albite)の 2 種類を使用した。長石の鉱物組成を**表－1**，化学組成を**表－2** に示す。岩石それぞれをハンマーで 5 mm 以下の小片に粉砕した後，さらに 90 μm 以下に粉砕し，窒素雰囲気のグローブボックス内で 4.00±0.01 g の長石粉末 1 種と 4.00±0.01 g の水酸化カルシウムを混ぜ合わせ，40.0±0.5 mL の水が入った瓶に投入し混ぜ合わせた。実験に際して調合および岩石の粒径はそれぞれ既往の研究に準じた [02)3)10)]。　試験体は 20℃，50℃，80℃の 3 種類の温度環境下にて保管した。正長石に関して 20℃と 50℃ではそれぞれ 14，28 日間反応させ，80℃では 7，14，28 日間反応させた後に実験および分析を行なった。曹長石に関しては 20℃と 50℃ではそれぞれ 14，28，56 日間反応させ，80℃では 7，14，28，56 日間反応させた後に実験および分析を行なった。

2.2 反応停止

反応後の各試験体について，分析を行なう目的でアスピレーターを用いて 5 時間以上真空で乾燥を行なった後，

表－1　長石の鉱物組成（wt%）

	曹長石	正長石	灰長石	微斜長石	灰曹長石	曹灰長石	玻璃長石	曹微斜長石	中性長石	石英
曹長石	72.6±0.85	0.21±0.11	0.5±0.27	0.26±0.20	0.48±0.22	-	-	-	-	23.0±1.4
正長石	22.0±0.3	51.6±0.6	1.44±0.19	18.6±0.9	-	2.01±0.11	1.26±0.42	0.80±0.07	0.63±0.08	-

*1 名古屋大学　工学部環境土木・建築学科　(学生会員)
*2 名古屋大学　大学院環境学研究科都市環境学専攻　(学生会員)
*3 名古屋大学　大学院環境学研究科都市環境学専攻　教授・博士(工学)　(正会員)

FloVac 脱気装置を用いて 50 millitorr 以下になるまで真空乾燥させることによって試験体の反応を停止させ，90 μm ふるいで分級を行なった。

なお，各分析測定にはふるい下の試験体のみを使用した。これは，熱分析について粒径の差異による減量速度のばらつきを抑制するため，粉末 X 線回折について，粗大結晶の混入による反射強度のばらつきの増大を抑制するためである。

2.3 熱重量分析

正長石においては反応前と 20℃と 50℃環境下 14，28 日目の試験体および，80℃環境下の 7，14，28 日目の試験体について，室温から 1000℃までの脱水量，脱炭量，また水和生成物の減量ピークを捉える目的で熱重量分析を行なった。曹長石においては反応前と 20℃と 50℃環境下 14，28 日目，80℃環境下 7，14，28 日に加えて各温度環境下の 56 日目の試験体についても熱重量分析を行なった。前述の反応停止を行なった後，窒素雰囲気で粉砕し，90 μm 以下に分級した試料を使用し，試料重量 20±0.5 mg，室温から 1000℃まで昇温速度 10℃/min，N_2 フロー環境下で測定を実施した。

2.4 粉末 X 線回折

反応前および各温度で反応後の試験体について，粉末 X 線回折による結晶相の確認を行った。測定は反応停止後，窒素雰囲気で90 μm以下に粉砕した後に内部標準試料としてコランダム(α -Al_2O_3)を内割で10wt%混合した試料を使用し，X線源Cu-K α，管電圧40 kV，管電流40 mA，走査範囲2 θ =2～65°，ステップ幅：0.02°，スキャンスピード：0.5°/min.の条件で行った。各試験体につき3回の測定を行い，平均値で評価を行った。リートベルト解析はTOPAS Ver.4.2により行なった。定量に際しては，曹長石サンプルは$Ca(OH)_2$ (Portlandite，水酸化カルシウム)，$CaCO_3$ (Aragonite，アラゴナイト)，$CaCO_3$ (Calcite，カルサイト)，$C_3ACaCO_3 11H_2O$ (Monocarbonate，モノカーボネート)，$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$ (Biotite，黒雲母) $(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ (Oligoclase,灰曹長石)，$KAlSi_3O_8$ (Microcline，微斜長石)，$KAlSi_3O_8$ (Orthoclase，正長石)，$CaAl_2Si_2O_8$ (Anorthite，灰長石)，$NaAlSi_3O_8$ (Albite，曹長石)，SiO_2 (Quartz，石英)，正長石サンプルは水酸化カルシウム，アラゴナイト，カルサイト，モノカーボネート，黒雲母，曹長石，灰長石，正長石，微斜長石，$(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ (Andesine，中性長石)，$(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ (Labradorite，曹灰長石)，$(K,Na)AlSi_3O_8$ (Sanidine，玻璃長石)に加えて内部標準試料として分析試料に10wt%混合したα-Al_2O_3を定量対象とした。アモルファスは内部標準物質α-Al_2O_3の定量値から式(1)に従い算出した。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\}/\{S_R \times (100 - S)100\} \qquad (1)$$

ここで，A：非晶質量(%), S：α-Al_2O_3 の混合率(%), S_R：α-Al_2O_3 の定量値(%)を表す。

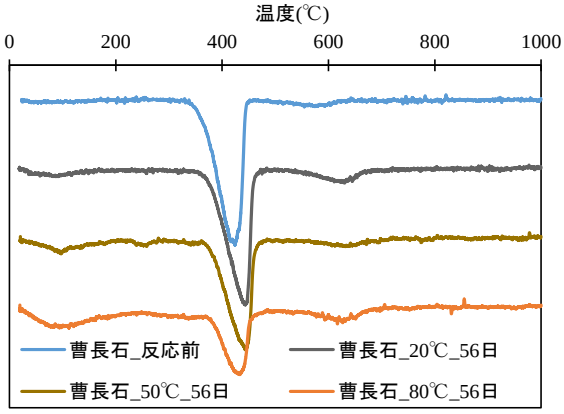
各種試験体において，式(1)により求められる非晶質量を C-(A)-S-H 量とした。

2.5 C-(A)-S-H の組成の計算

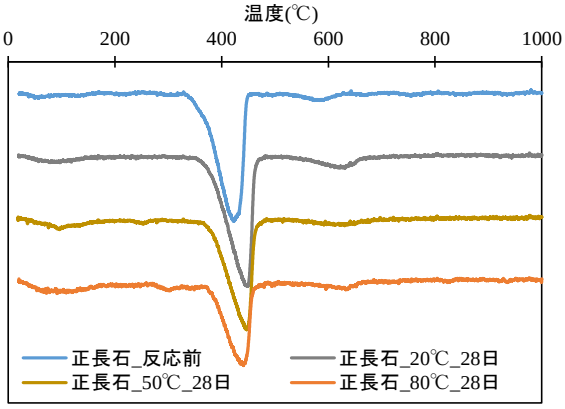
曹長石サンプルの Ca 量について，求めた水酸化カルシウムの反応前からの減少量とモノカーボネート，カルサイトの生成に必要な Ca 量の差が C-A-S-H 中の Ca 量

表－2　長石の化学組成（%）

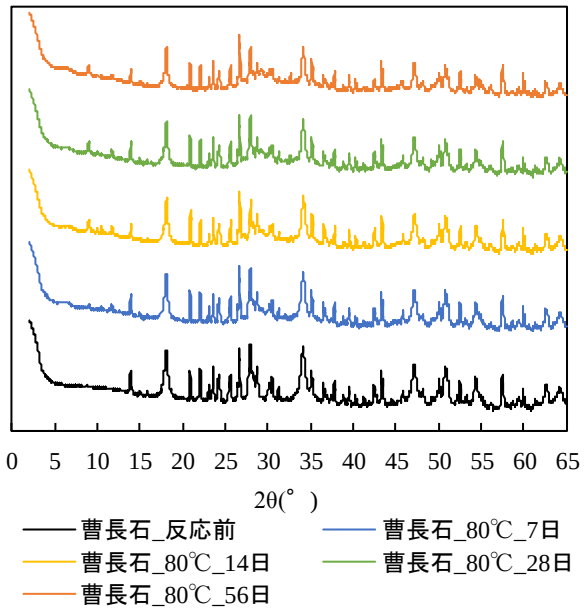
	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	Fe2O3	PbO
正長石	3.355		19.992	65.645		0.024		10.409	0.068	0.231	
曹長石	9.006	0.566	15.946	72.051	0.036	0.022	0.071	0.134	1.243	0.266	0.308



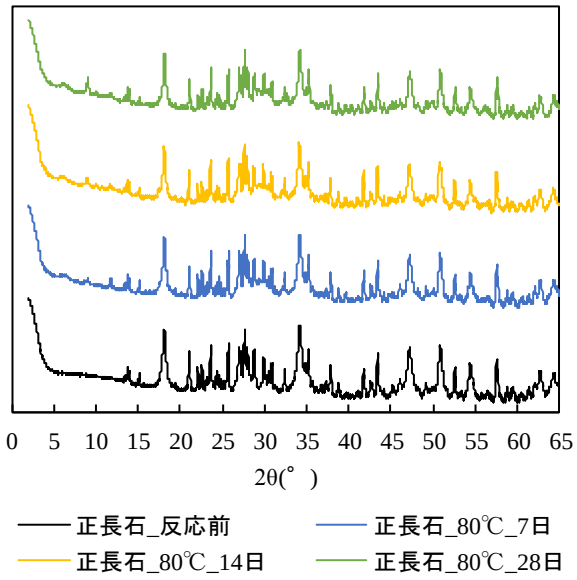
図－1　曹長石サンプルの DTG 曲線



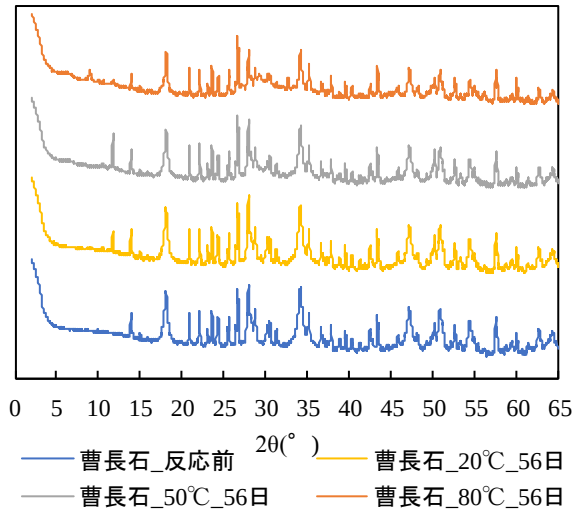
図－2　正長石サンプルの DTG 曲線



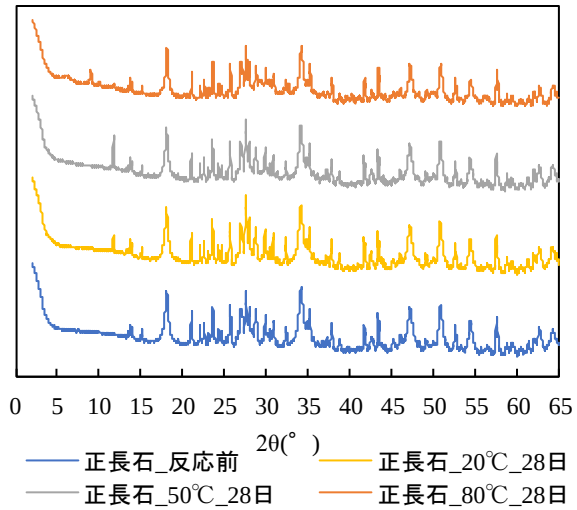
図－3　曹長石（反応温度 80℃）



図－4　正長石（反応温度 80℃）



図－5　曹長石サンプル回折チャート（反応期間 56 日）



図－6　正長石サンプル回折チャート（反応期間 56 日）

とした。Si 量については，求めた曹長石，石英の減少量と黒雲母の生成に必要な Si 量の差が C-A-S-H 中の Si 量とした。Al 量については，求めた曹長石の減少量とモノカーボネート，黒雲母に必要な Al 量の差が C-A-S-H 中の Al 量として Ca/(Si+Al)を算出した。

正長石サンプルについても，求めた水酸化カルシウムの反応前からの減少量とモノカーボネートの差が C-(A)-S-H 中の Ca 量とした。正長石，微斜長石，曹長石の減少量と黒雲母の生成に必要な Si 量の差が C-(A)-S-H 中の Si 量，正長石，微斜長石，曹長石の減少量とモノカーボネート，黒雲母の生成に必要な Al 量の差が C-A-S-H 中の Al 量として Ca/(Si+Al)を算出した。

また，リートベルト解析によって求めた結晶からの脱水量と熱重量分析によって得られた脱水量との差を C-(A)-S-H 中の H_2O 量として H_2O/(Si+Al)を算出した。

ここで定量対象としたアラゴナイト，およびその他の長石類に関しては，含有量が小さいため組成計算には考慮しなかった。液相については，既往の文献値 [9)12)]を用いた。溶解度は，反応温度 80℃において Ca は 20 mM/L，Si は 10 mM/L，Al は 1.0 mM/L，50℃においては，Ca は 20 mM/L，Si は 1 mM/L，Al は 1 mM/L と仮定して算出した。

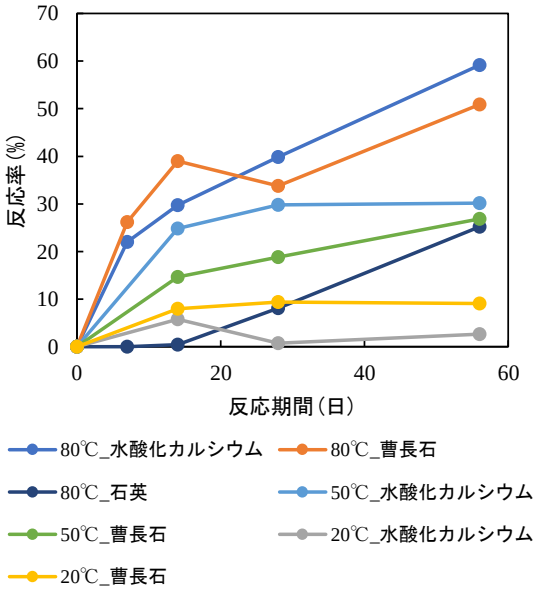
3. 実験結果

3.1 熱重量分析

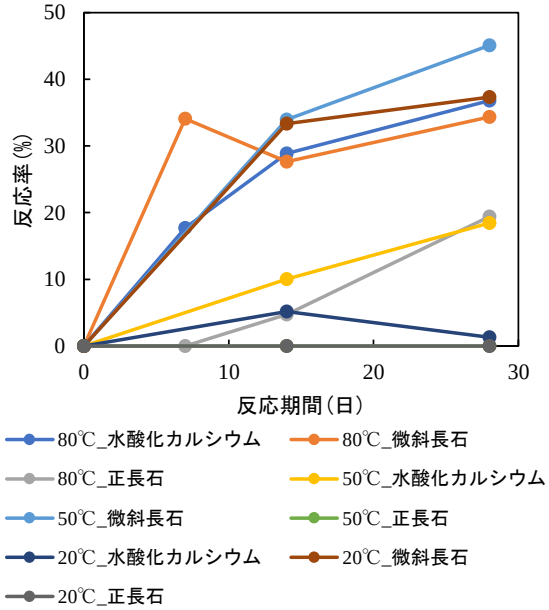
図－1 に曹長石サンプルの反応前，反応温度 20℃，50℃，80℃における反応期間 56 日の，図－2 に正長石サンプルの反応前，反応温度 20℃，50℃，80℃における反応期間 28 日の熱重量分析により得られた熱重量の時間微分(DTG)の曲線を示す。

DTG 曲線から，曹長石サンプル，正長石サンプル関わらず，同じ反応期間では反応温度が高い程，400~500℃の水酸化カルシウムのピークが小さくなっていることが確認された。

また，反応温度が高いほど 100℃近傍のピークが大き



図－7　曹長石と水酸化カルシウムの
反応期間 56 日までにおける反応率



図－8　正長石と水酸化カルシウムの
反応期間 28 日までにおける反応率

くなることが確認された。これはアモルファスのピークに由来すると推察される。

3.2 粉末 X 線回折/リートベルト解析

図－3，**図－4** に曹長石および正長石と水酸化カルシウムの反応前と反応後を内部標準試料の α -Al_2O_3 の最強ピークで規格化した回析チャートを示す。

サンプル名は「“使用した長石”_“反応温度”_“反応期間”」と表記する。

図－3，**4** に示した曹長石，正長石サンプルの回析チャートについて，2θ＝11.7°付近に新たなピークが確認され，これらから，それぞれモノカーボネートが生成したと考えられる。また，80℃のサンプルにおいて 2θ＝8.9°付近にピークが確認され，黒雲母が生成したと考えられる。

図－5 に曹長石サンプルの反応前と反応期間 56 日の反応温度毎の回折チャートを，**図－6** に正長石サンプルの反応前と反応期間 28 日の反応温度毎の回折チャートを示した。曹長石，正長石のいずれのサンプルの反応温度 50℃と 80℃において，2θ ＝ 28°付近においてブロードのピークが確認された。反応温度が大きくなる程，ピーク強度も大きくなっていることも確認された。

次に，リートベルト解析によって定量した曹長石サンプルの水酸化カルシウムと曹長石の質量から反応期間 56 日目までのそれぞれの反応率を，正長石サンプルの水酸化カルシウムと正長石，正長石と同じ化学組成を有する微斜長石の質量から反応期間 28 日目までのそれぞれの反応率を反応温度毎に算出し，**図－7** と**図－8** にそれぞれ示す。

なお，反応率は熱重量分析から得られた強熱減量でリートベルト解析の結果を補正し求めた試験体 1 g あたりの反応前と反応後の各結晶の質量と下記の式(2)を用いて算出した。

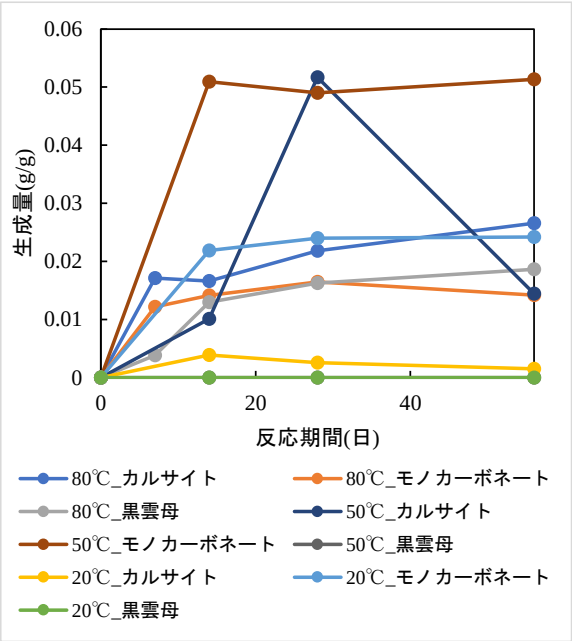
$$\alpha\,(t) = (1 - \frac{M(t)}{M(0)}) \times 100 \qquad (2)$$

ここで，α(t)：反応率(%), M(t):反応期間 t における試験体 1 g 中の質量(g/g), M(0):反応前の試験体 1 g 中の質量(g/g)を表す。

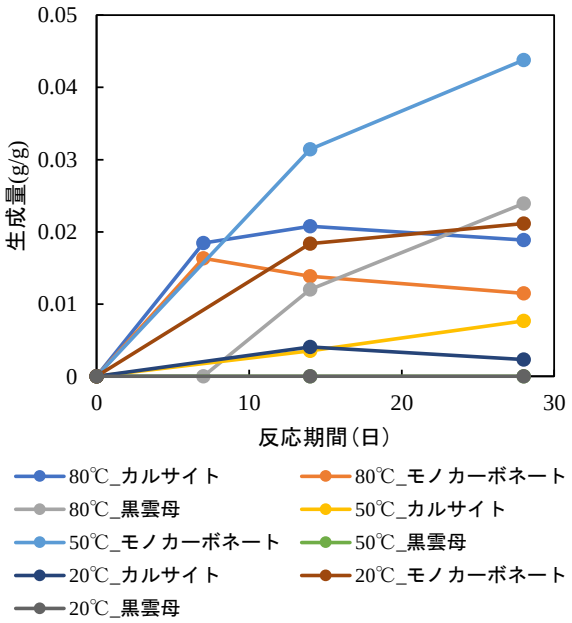
図－7 の曹長石サンプルについて，水酸化カルシウムおよび曹長石の反応率は反応期間が長くなる程，大きくなることが確認された。また，反応温度が大きい程，水酸化カルシウムと曹長石の反応率は大きくなることが確認された。反応温度 80℃のサンプルについては石英も反応期間 14 日以降，反応率が大きくなっていることも確認された。

図－8 に示した正長石サンプルについては，水酸化カルシウムの反応率は曹長石サンプル同様に反応温度が高い程，また反応期間が長期になる程増加する傾向が確認された。しかし，微斜長石の反応率は反応期間が長期になる程大きくなる傾向は見られたが，いずれの反応温度においても大きな差は見られなかった。また正長石の反応率は微斜長石の反応率と比較して小さく，反応温度 50℃，20℃においてはほとんど反応していないと考えられる。

また，**図－9** と**図－10** に曹長石サンプルと正長石サンプルのカルサイト，モノカーボネート，黒雲母の生成量をそれぞれ示した。カルサイトと黒雲母は反応温度が高い程，生成量が大きくなるのに対し，モノカーボネートの生成量について，いずれも反応温度 50℃において生成量が最も大きくなり，80℃において最も小さくなること



図－9　曹長石と水酸化カルシウムの
反応期間 56 日までにおける結晶構造物の生成量



図－10　正長石と水酸化カルシウムの
反応期間 28 日までにおける結晶構造物の生成量

が確認された。

4. 考察

反応温度 50℃と 80℃の曹長石と正長石の Ca/(Si+Al)比と H_2O/(Si+Al)比の関係をプロットしたグラフを**図－11** に示す。既往の研究[13]により報告されている C_3S ペーストから合成される 0%RH および 11%RH にて乾燥させた C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係式を実線で示し，Richardson[14]による 0%RH において乾燥させた合成 C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係式を破線で示す。反応温度 50℃と 80℃の曹長石、反応温度 50℃の正長石サンプルについては既往の研究による C-S-H と類似した相関が確認された。また**図－12** に反応温度 50℃と 80℃の曹長石と正長石の Al/Ca 比と Si/Ca 比の関係を Richardson[14]によって報告された Al/Ca 比と Si/Ca 比の相関図にプロットしたものである。反応温度 50℃と 80℃の曹長石サンプルのプロットは反応期間 28 日以降，既往の研究により得られた C-S-H と類似した Al/Ca 比と Si/Ca 比の関係が確認された。

反応温度 80℃の曹長石サンプルについて，粉末 X 線回折によって得られたチャートおよび DTG 曲線からアモルファスの生成が示唆されたこと，Ca/Si 比と H_2O/Si 比の関係および Al/Ca 比と Si/Ca 比の関係が既往の研究による C-(A)-S-H と同様の傾向が得られたことから，セメント中の C-S-H に類似する C-(A)-S-H が形成されていると推察できる。

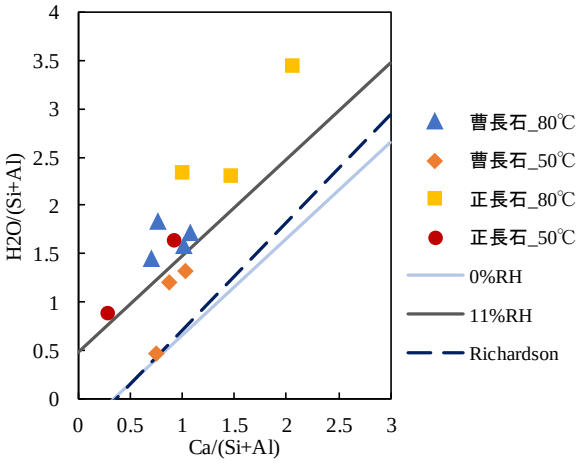
正長石サンプルについては曹長石サンプルと比較して Si/Ca が小さいことが確認されたが，正長石サンプルの Si 量が小さいためと考えられる。曹長石サンプルの Si 量が大きいのは，**図－7** に示したように石英の反応率が大きく，石英が Si を放出したためであると推察できる。また反応温度 80℃のサンプルの Al/Ca 比が 50℃のサンプルと比較して小さいことが確認されたが，これは**図－9** と**図－10** で示したようにモノカーボネートの生成量が反応温度 80℃において 50℃と比較して小さいため，長石類が放出した Al がモノカーボネートの生成に利用されず，アモルファスに使用されたと考えられる。

したがって，反応温度 80℃の曹長石サンプルにおいてセメント中の C-S-H に類似する傾向が得られたのは Si を放出する石英を含有していたこと，高温下において長石類によって放出された Al が結晶に使用されず，アモルファスに使用されたことが影響していると考えられる。

5. まとめ

本実験では以下の知見が得られた。

1) 反応温度 50℃および 80℃の曹長石，正長石サンプルにおける粉末 X 線回折で得られたチャート，および DTG 曲線の 100℃近傍のピークからアモルファスの存在が確認された。
2) 水酸化カルシウム，曹長石サンプルは反応温度が大きくなる程，反応率は大きくなり，80℃においては石英の反応率も反応期間に従って大きくなることが確認された。
3) 曹長石および正長石サンプルのモノカーボネートの生成量は反応温度 50℃において最も大きく，80℃において最も小さいことが確認された。
4) 反応温度 80℃の曹長石サンプルについて，セメント中の C-S-H に類似した C-(A)-S-H が生成されたと考えられる。これは岩石中の石英の有無，および反応温度によって Al が結晶に使用されず，アモルファ



図－11　H_2O/(Si+Al)比と Ca/(Si+Al)比の関係

スに使用されたことが影響していると考えられる。

5) 反応温度 80℃の正長石サンプルについて，C-S-H に類似しないアモルファスが生成されたと考えられる。これは，石英を含有しないため Si の供給量が十分でなく，Al/Ca 比と Si/Ca 比の関係が崩れたためである。

謝辞

本研究の一部は(株)中部電力の支援を受けた。

参考文献

1) Rajabipour F, et al. : Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. Cem. Concr. Res. [Internet]. 2015;76:130–146.Available from http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.024.

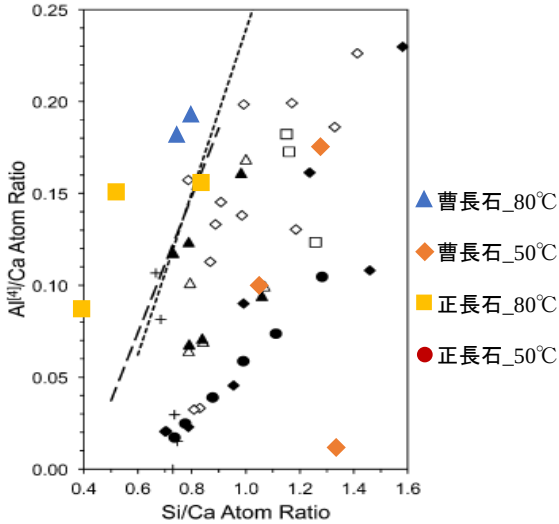
2) J. H. P. van Aardt and S. Visser: Formation of hydrogarnets : Calcium hydroxide attack on clay and feldspars, Cement and Concrete Reserch, Vol. 7, pp. 39-44, 1977

3) J. H. P. van Aardt and S. Visser: Reaction of $Ca(OH)_2$ and of $Ca(OH)_2$ + $CaSO_4.2H_2O$ at various temperatures with feldspars in aggregates used for concrete making, Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp. 677-682, 1978

4) J. H. P. van Aardt and S. Visser: Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: Possible relevance to cement-aggregate reactions, Cement and Concrete Research, Vol. 7, pp. 643-648, 1977

5) Constantiner D, Diamond S: Alkali release from feldspars into pore solutions, Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp. 549–554, 2003

6) Locati F, et al.: Na2O, K2O, SiO2and Al2O3release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions, Cement and Concrete Research, Vol. 40, pp. 1189–1196, 2010



図－12　Al/Ca 比と Si/Ca 比の関係 [13)]

7) Savage D, et al.: Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids. Appl. Clay Sci, Vol.7, pp. 33–45, 1992

8) Savage D, Rochelle CA. Modelling reactions between cement pore fluids and rock: implications for porosity change. J. Contam. Hydrol. , Vol. 13 pp. 365–378, 1993

9) Lothenbach B, Bernard E, Mäder U: Zeolite formation in the presence of cement hydrates and albite. Phys. Chem. Earth, Vol. 99 pp.77–94, 2017

10) Harada M, Hagiwara Y. Experimental study on the reactivity of aggregate in concrete. Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., Vol. 30, pp. 235–239, 1984

11) S J Way and W F Cole : Calcium hydroxide attack on rocks, Cement and Concrete Research, Vol. 12, pp. 611-617, 1982

12) Jeffrey J. Chem, et al. : Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp.1499-1519, 2004

13) Suda, Y., Saeki, T. and Saito, T : Relation between Chemical Composition and Physical Properties of C-S-H Generated from Cementitious Mterials, Journal Advanced Concrete Technology, Vol. 13, pp. 275-290, 2015

14) Richardson, I. G. : Model structure for C-(A)-S-H (I), Acta Crystallographica Section B, Structual Sciense, Crystal Engineering and Materials, Vol. 70, pp. 903-923