

論文 R³test を使用した高炉スラグ微粉末の反応性および強度発現性評価に関する研究

河野 嘉人*1・吉田 夏樹*2・二戸 信和*3・新 大軌*4

要旨：現在 BFS の反応性は主に塩基度を基準に評価されている。今後、低塩基度の BFS の利用が進むと、塩基度だけでなく粉末度や無機塩添加剤の影響を総合的に評価できる手法が必要になると予測される。したがって本研究では、R³test を用いて様々な条件下での BFS の反応性評価を行い、さらに R³test と高炉セメントの強度発現性との相関の検討も行った。その結果、無機塩添加剤である無水石こう (CS) を添加していない系では R³test と強度発現性との相関性が高かった。一方で、CS を添加した系では強度発現性と R³test の相関性が低いことが示された。

キーワード：R³test, 高炉スラグ微粉末, 反応性, 強度発現性, 塩基度, 無水石こう, エトリンサイト

1. はじめに

現在、セメント・コンクリート産業では、CO₂ 排出量削減に向けた対策として、クリンカの一部をセメント系補助材料 (SCMs) に置換することが検討されており、国内では、SCMs の中でも高炉スラグ微粉末 (BFS) を用いた、高炉セメントの利用拡大が求められる。

セメントの実用性を評価するにあたり、セメントの強度発現性は重要な指標の 1 つであるが、高炉セメントの強度発現性は BFS の反応性が重要となる。国内における BFS の反応性は、一般的に塩基度 ((CaO+MgO+Al₂O₃)÷SiO₂) を指標として評価されている¹⁾。JIS 規格では、BFS の塩基度は 1.60 以上と定められているが、日本国内では、BFS の反応性を担保するため、塩基度 1.8 程度の BFS が広く利用されている²⁾。しかし、今後、高炉セメントの利用を拡大していく上では、塩基度が 1.7~1.6 程度といった低塩基度の BFS も積極的に使用していく必要があるものと考えられる。

低塩基度の BFS を利用していくために、低塩基度 BFS の反応性を向上させることを目的とした研究が多く行われており、その 1 つとして、BFS の粉末度を増加させることが挙げられる³⁾。現在 BFS の反応性は、主に塩基度で評価されているが、今後、低塩基度の BFS の利用が進むと、塩基度のみで BFS の反応性を評価することは、困難となると考えられ、塩基度および BFS の粉末度の影響を合わせた総合的な評価手法の確立が必要になると予測される。

また、国内では、現在 BFS の反応性を評価する化学試験法として、選択溶解法が利用されているが⁴⁾、化学的分析であり、熟練を要し煩雑であることが欠点として

挙げられる。このことから、今後 BFS の反応性を簡便で迅速に評価する手法の確立も求められるものと思われる。

そこで本検討では、等温熱量測定から、SCMs の反応性を測定する標準試験方法である、R³test に着目した^{5),6)}。R³test は現在、SCMs の中でも、主に石灰石焼成粘土セメント (LC³) 中の焼成粘土の反応性の評価手法として検討されており、この試験方法は、迅速性 (Rapid)、信頼性 (Reliable) が高い方法であることが報告されている^{6),7)}。R³test は、焼成粘土の反応性だけでなく、SCMs の 1 つである BFS の反応性についても、迅速かつ正確に評価できる可能性があると考えられるが、焼成粘土以外の SCMs で検討されている例は少なく、BFS の反応性を正確に評価できる試験方法であるかどうかは、不明な点が多い。

そこで本研究では、R³test が、塩基度および粉末度が異なる BFS の反応性を、適切に評価できる指標かどうかについて検討を行った。

さらに、R³test は、迅速性、信頼性に加え、LC³ の強度発現性との関連性 (Relevant) が高いことも報告されているため、R³test の結果が、高炉セメントの強度発現性と相関があるかどうかの検討も併せて行った。また、現在高炉セメントの強度発現性を向上させる対策として、無機塩添加剤を使用することも検討されているため⁸⁾、無機塩添加剤を使用した場合の高炉セメントの強度発現性と R³test の関係が、どの程度相関性があるかについても調査した。なお、R³test と高炉セメントの強度発現性の関係は、BFS の活性度指数を基に検証した。BFS の活性度指数は、「OPC の 50% を BFS で置換して作製し

*1 島根大学 自然科学研究科 環境システム科学専攻 (学生会員)

*2 大阪大学 大学院工学研究科 特任准教授 博士(工学) (正会員)

*3 株式会社デイ・シイ 技術部 博士(工学) (正会員)

*4 島根大学 学術研究院環境システム科学系 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 使用材料

BFSの種類	化 学 成 分 (%)										ブレン 比表面積(cm ² /g)	塩基度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO		
BFS①	34.21	14.66	0.31	42.33	6.14	0.22	0.40	0.53	0.01	0.18	4640	1.85
BFS②	35.61	13.66	0.28	41.14	6.84	0.23	0.42	0.54	0.02	0.25	4500	1.73
BFS③	35.60	13.67	0.27	41.14	6.86	0.23	0.43	0.54	0.01	0.25	4930	1.73
BFS④	34.93	13.84	0.27	41.55	6.94	0.19	0.42	0.59	0.03	0.22	4930	1.81
BFS⑤	34.54	13.96	0.34	42.23	6.48	0.22	0.36	0.61	0.01	0.23	4810	1.78

表-2 セメントペーストの配合表

試料名	配合割合 (%)			SO ₃ (%)
	OPC	BFS	CS	
BB①	55.0	45.0	0.0	1.1
BB②				
BB③				
BB④				
BB⑤				
BB③-CS2.0	43.5	1.5	2.0	
BB③-CS3.5	41.0	4.0	3.5	

表-3 R³test で使用した試料の配合表

材料	BFS	Ca(OH) ₂	LSP	KOH	K ₂ SO ₄	イオン交換水
重量(g)	11.11	33.33	5.56	0.24	1.2	58.56

たモルタルの圧縮強度を、「OPCのみを用いたモルタルの圧縮強度で割った値 (%)」で示され、限られた条件下(BFSの配合割合がほぼ同等であること、高炉セメントの養生温度が活性度指数を算出した際の温度と一致していること等)では、この活性度指数によって、高炉セメントの強度発現性を予測することも可能であると報告されている⁹⁾。

以上より、R³testが、BFSの反応性および高炉セメントの強度発現性の評価に適用できるかについて検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびペースト試料の作製

本研究では、塩基度および粉末度が異なる5種類のBFS(BFS①~BFS⑤)を使用した。表-1に使用したBFSの化学的特性および粉末度を示す。また、セメントは、研究用普通ポルトランドセメント(OPC)を使用した。また、試験モルタル中のセメントを模擬した、高炉セメントB種(BB)の配合条件を表-2に示す。BBペースト供試体は、BFS①~BFS⑤のそれぞれを使用し、OPCに対してBFSを内割りで45%としたBBを5種類作製した(BB①, BB②, BB③, BB④, BB⑤とする)。なお、BFS③を用いたBBには、CSをBFS③に対して内割りで所定量置換し、SO₃量が、2.0%、3.5%となるように

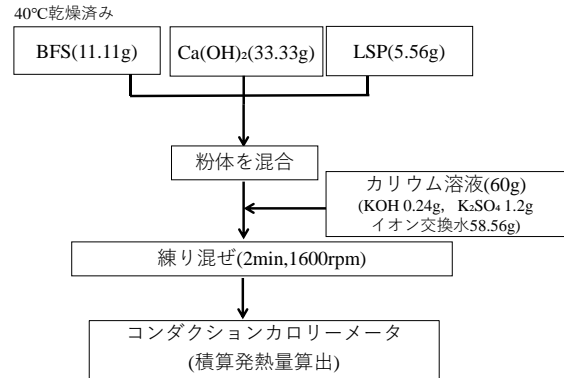


図-1 R³testの実験手順

調整した供試体を作製(BB③-CS2.0, BB③-CS3.5)した。なお、セメント中のSO₃量は、表-2のとおりであり、CS無添加系のSO₃量は、OPC由来のSO₃によって、1.1%となる。これらの供試体を、水粉体比を0.5として10分間練り混ぜ、所定の日数封緘養生をおこなった。なお、ブリーディングは発生しなかった。また、所定の日数養生した硬化体をスチロール瓶から取り出し粗粉砕を行い、十分量のアセトンを用いてペースト試料中の未反応水の除去を行った。その後アスピレーターを用いて0.02MPaまで減圧したデシケーター内で24時間乾燥を行い、水和停止処理とした。水和停止試料は、アルミナ乳鉢を用いて150μm以下(篩:100メッシュ)の粒径まで粉砕して使用した。

2.2 BFSの活性度指数

表-4に、各BFSの活性度指数を示す。活性度指数はJIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」に準拠して、材齢7日および材齢28日における、基準モルタル(OPCのみ)に対する試験モルタル(OPCにBFSを50%混合)の圧縮強さの比を求めた。なお、CSはBFS③に対して内割りで所定量置換し、SO₃量が、2.0%、3.5%となるように調整した。また、モルタルの圧縮強さについては、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した。

2.3 選択溶解法

BFSの反応率は、サリチル酸-アセトン-メタノール選択溶解法を用いて、以下の式(1)より算出した。

$$\alpha = 100 - \frac{X(100 - Ig'(t)) - mk_1k_2(100 - Ig(t))}{mk_3k_4(100 - Ig(t))} \times 100 \quad (1)$$

表-4 各 BFS の活性度指数

試料名	塩基度	粉末度 (cm ² /g)	SO ₃ 量	BFSの活性度指数 (%)	
				材齢7日	材齢28日
BFS①	1.85	4640	1.1	67	98
BFS②	1.73	4500		56	86
BFS③	1.73	4930		58	88
BFS④	1.81	4810		59	89
BFS⑤	1.78	4810		60	89
BFS③-CS 2.0%	1.73	4930	2.0	68	93
BFS③-CS 3.5%	1.73	4930	3.5	69	94

ここに、

α : 高炉スラグの反応率 (%)

X : 不溶残分量 (g)

Ig'(t) : 不溶残分の Ig-loss (%)

Ig(t) : 水和試料の Ig-loss (%)

m : 試料量 (g)

k₁ : 無水物換算した OPC の含有率 (%)

k₂ : OPC のみの不溶残分率 (%)

k₃ : 無水物換算した高炉スラグの含有率 (%)

k₄ : 高炉スラグのみの不溶残分率 (%)

なお、あらかじめ同一の方法で BFS の溶解量を求めることで、補正項の算出を行い、強熱減量 (700°C) による補正を行った。ただし BFS は 800°C 以上で結晶化による質量増加を伴うため、強熱温度は 700°C とした。

2.4 R³test

R³test で使用した材料の配合表を表-3 に示す。R³test は、実際の混合セメント中の SCMs の反応環境をできるだけ忠実に再現するため、可溶性のアルカリと硫酸塩を添加し、セメント細孔溶液の pH を再現している。その結果、SCMs の反応を促進させ、実際の混合セメントと同様の反応生成物を形成させることで評価を行っている⁹⁾。なお、R³test は主に LC³ 中の焼成粘土の反応性を評価する指標であるため、石灰石微粉末 (LSP) を使用しており、LSP は比表面積 5000cm²/g のものを使用した。

また、R³test では、ペーストの積算水和発熱量から評価する手法 (Method A) と結合水量から評価する手法 (Method B) があるが、既往の研究では⁹⁾、Method A の方が圧縮強さとの相関が強いと報告されているため、本検討では、Method A を使用した。図-1 に、R³test の手順、式(2)に、積算水和発熱量算出の式を示す。

$$H_{scms} = \frac{H}{Mp \times 0.101} \quad (2)$$

ここに、

H_{scms} (J/g) : SCMs1g あたりの積算水和発熱量

Mp : サンプル重量 15(g)

H : 材齢 n 日の積算水和発熱量 H (J)

なお、R³test の練り混ぜは、外気との熱交換の影響を極力小さくするために、カロリーメータに入れてから 75 分後までの積算水和発熱量を 0 点とし、測定温度は、40°C とした。また、試料ごとの積算水和発熱量のばらつきを少なくするため、同一の試料の積算水和発熱量を 3 点測定し、その平均値をとった。

2.5 粉末 X 線回折 (XRD) 測定

各試料について、XRD 測定を行った。X 線源は Cu-K α 、管電圧 30 kV、管電流 10 mA、走査範囲 2 θ = 2~80° とした。また、標準物質として MgO を 10 mass% 内割添加し、内部標準法により、水和生成物 (結晶相) の確認を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 R³test の結果と BB 中の BFS 反応率の関係

図-2 に材齢 7 日における R³test の結果と材齢 28 日における BB 中の BFS 反応率の関係を示す。材齢 7 日における R³test の結果と材齢 28 日における BB 中の BFS 反応率の関係は、おおそ直線関係が得られ、R³test は BFS の反応性を概ね適切に評価できることが示唆された。さらに、今回使用した R³test は、測定温度を 40°C とし、促進剤として水酸化カルシウムを添加していることで BFS の反応速度を高めているため、材齢 7 日の結果で材齢 28 日の BFS の反応性を評価できることが分かり、セメントの影響を受けず、高炉スラグ微粉末自身の反応性を迅速かつ正確に評価できる方法となりうるものといえる。次節では、各 BFS の活性度指数と R³test の関係から、高炉セメントの強度発現性と R³test の相関性について検討を行う。

3.2 各 BFS の活性度指数と R³test の関係

図-3 に、無機塩添加剤を使用していない系の R³test の結果と材齢 7 日および材齢 28 日の BFS の活性度指数の関係を示す。CS⁻等の無機塩添加剤を使用していない

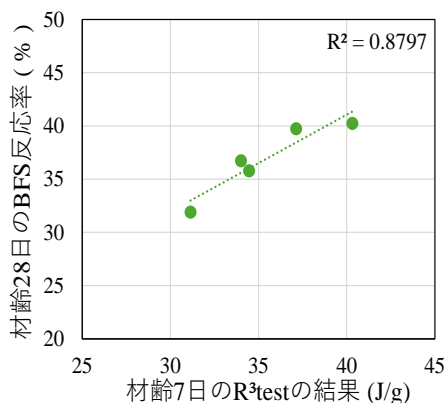


図-2 材齢 7 日における R³test の結果と
材齢 28 日における BB 中の BFS 反応率の関係

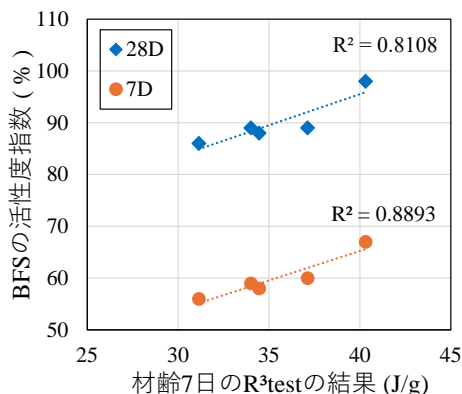


図-3 材齢 7 日における R³test の結果と
材齢 7 日、28 日における活性度指数の関係
(無機塩添加剤を使用していない場合)

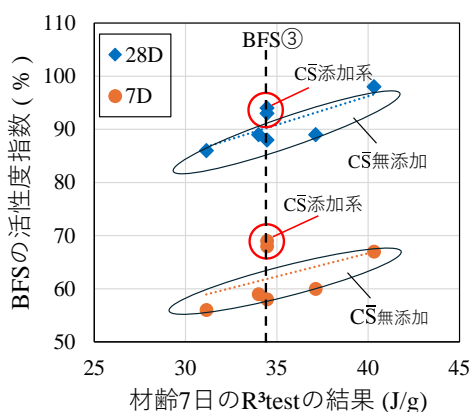


図-4 材齢 7 日における R³test の結果と
材齢 7 日、28 日における活性度指数の関係
(CS を添加した系も含めた場合)

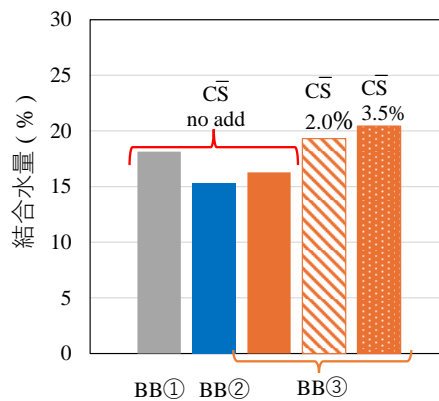


図-5 材齢 28 日における各 BB の結合水量

系における R³test の結果と材齢 7 日および材齢 28 日の BFS の活性度指数の関係は、概ね相関の高い線形性が認められた。このことから、R³test は、無機塩添加剤として CS を使用していない場合は、BFS の反応性だけでなく高炉セメントの強度発現性も概ね適切に評価できることが明らかとなった。

現在日本国内でも、コンダクションカロリメータを用いたセメント品質の評価手法の検討は行われているが¹⁰⁾、高炉セメントの積算水和発熱量を測定した場合、材齢 7 日以降の圧縮強さを評価するためには、28 日までの積算水和発熱量を測定しなければならないことが報告されている。今回使用した R³test では、材齢 7 日の試験結果で、材齢 28 日までの強度発現性を概ね適切に評価できるため、高炉セメントの積算水和発熱量を測定した場合よりも、迅速に強度発現性を推測できるという点からも、優れた試験方法であると考えられる。

一方で、図-4 に示したように、BFS③の R³test の結果と、無機塩添加として CS を添加した BFS③の材齢 7 日および材齢 28 日の活性度指数の関係を見ると、無機塩添加剤を使用していない系と異なり、R³test と BFS の活性度指数の関係が、特に材齢 7 日で線形関係から大きく外れる結果となった。これは、無機塩添加剤として CS を使用した場合の BFS の反応メカニズムや水和生成物の影響が大きいためと考えられ、CS を使用した場合は、CS 無添加の場合の R³test の結果と活性度指数との関係とは異なる傾向であることが考えられた。

3.3 高炉セメント中の水和生成物

図-5 に、材齢 28 日における各 BB の結合水量を示す。CS を添加した BB では、CS 無添加系よりも結合水量が多くなっており、結合水の多い水和物が生成されたものと推察できる。

材齢 28 日における各 BB の XRD チャート図を図-6

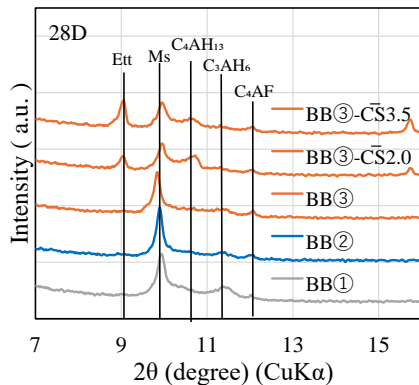


図-6 材齢 28 日における各 BB の XRD チャート図

に示す。CS無添加の BB①、BB②および BB③の主な水和生成物としては、Ms および C₃AH₆ のピークが認められ、Ett のピークは見られなかった。

一方で、CS添加系の主な水和生成物（結晶相）としては、エトリンガイト (Ett)、モノサルフェート (Ms) および C₄AH₁₃ のピークが認められた。

これらのことから、R³test は、BFS 自身の反応性だけでなく、高炉セメントの強度発現性も概ね適切に評価できる手法となりうるが、無機塩添加剤として CS を添加した場合には、高炉セメントの強度発現性は異なる傾向となり、この理由は、CS無添加時には生成されなかった結合水の多い Ett が多量に生成したことで、活性度指数が上昇したためと考えられる。

以上をまとめると、BFS の反応性を評価した場合、R³test は、塩基度および BFS の粉末度によって変化する BFS の反応性を適切に評価することが可能であり、BFS の粉末度および塩基度の影響を合わせた、総合的な BFS の反応性を評価できる手法であることが推察された。

さらに、R³test で高炉セメントの強度発現性を評価した場合も、無機塩添加剤を使用していない系では、R³test による評価が概ね可能であることが示唆された。一方で、無機塩添加剤として CS を添加した高炉セメントの強度発現性に関しては、R³test の結果とは異なる傾向が得られた。今後、CS を添加した系においても粉末度および塩基度が異なる BFS で R³test を適用できないか、また、無水石こう以外の Ett が生成されないような無機塩添加剤（塩化カルシウムおよび亜硝酸カルシウム等）を添加した高炉セメントの強度発現性は、R³test の結果とどの程度相関性があるのかについて検討を行う予定である。

4. まとめ

本研究では、R³test が、塩基度および粉末度が異なる

BFS の反応性を適切に評価できる指標かどうかについて、検討を行った。また、R³test の結果が高炉セメントの強度発現性と相関があるかどうかの検討も併せて行った。その結果得られた知見を以下に示す。

- 1) R³test は、BB 中の BFS 反応率と相関がみられ、塩基度および粉末度を合わせた BFS 自身の反応性を迅速かつ正確に評価できる試験方法となりうるものといえた。
- 2) R³test で高炉セメントの強度発現性を評価する場合、無機塩添加剤を使用していない系では、R³test による評価が可能であるが、無機塩添加剤として CS を添加した高炉セメントの強度発現性と、R³test の関係は、CS無添加の高炉セメントの強度発現性と、R³test の関係とは傾向が異なった。
- 3) 無機塩添加剤の 1 種である、CS を添加した場合で、R³test と BFS の活性度指数の関係が、線形関係から大きく外れる結果となった理由は、CS を添加した場合、Ett のような、結合水の多い水和物が生成されるためと推察された。

参考文献

- 1) JIS R 5211 「高炉セメント」、2009
- 2) 二戸 信和ほか：高炉スラグ高含有セメントの水和と強度に及ぼす高炉スラグの化学組成の影響、セメント・コンクリート論文集, Vol.74, pp.15-21, 2021
- 3) 河野 嘉人ほか：低塩基度高炉スラグ微粉末の反応性に及ぼす石こう・粉末度の影響、第 78 回セメント技術大会講演要旨, 2024
- 4) 二戸 信和ほか：選択溶解組み合わせ法によるセメント及びペースト中の高炉スラグの定量と反応の検討、コンクリート工学年次論文集, Vol. 31, No. 1, 2009
- 5) X. Li et al., Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1, RILEM TC Report, 2018
- 6) François Avet et al.: Development of a new rapid, relevant and reliable (R³) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays, Cement and Concrete Research, Vol.188, pp.106-116, May.2016
- 7) Josipa Skočibušić Pejić et al., : Link between the Reactivity of Slag and the Strength Development of Calcium Aluminate Cement, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Vol. 17 pp.1-16, 2024
- 8) 安達 丈ほか：高炉スラグ微粉末および高炉セメントの水和反応に及ぼす 刺激材としての各種膨張材の効果 セメント・コンクリート論文集, Vol.74,

pp.51-58, 2021

- 9) 近松 竜一, 山本 泰彦: 高炉スラグ微粉末の活性度の新しい評価方法, 土木学会論文集, Vol. 414, pp.119-128, 1990
- 10) 依田 侑也ほか: コンダクションカロリメータを使用した海外セメントの品質評価手法, セメン

ト・コンクリート論文集, Vol.67, pp.116-122, 2014

- 11) 近藤 連一: 鉄鋼スラグの化学, Gypsum and Lime No. 147, pp. 13-21, 1977