

カーボンニュートラルに向けた
石灰石の混合材利用技術 **その4**

石灰石-高炉スラグ混合セメント

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所セメント化学グループ 扇 嘉史

1. はじめに

これまでに「カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術」として、以下のように3回の連載をしてきた。

・その1 石灰石によるセメント・コンクリートの品質向上および環境負荷低減効果¹⁾

石灰石をセメント用混合材として用いた場合の各種性能向上への貢献に関する総合的な解説。

・その2 少量混合成分の石灰石を増量したセメント(10OPC)の設計およびコンクリート性能への影響²⁾

セメント協会が現在取り組んでいる、少量混合成分の最大量を10%まで引き上げるJIS改正に関係し、石灰石を10%まで増量したポルトランドセメントの性能、それを用いたコンクリートの性能について概説。

・その3 石灰石混合セメント³⁾

欧米における石灰石混合セメントの導入経緯と、その普及を後押しした要因についての概説。

本稿は、シリーズの第4回目に当たり、石灰石に加えて高炉スラグを混合材として利用したセメントである、石灰石-高炉スラグ混合セメントについて概説する。

高炉スラグとは製鉄プロセス中の高炉という設備で生成される副産物のことであり、これを混合材として用いたセメントは「高炉セメント」と呼ばれ、JIS R 5211で規定されている⁴⁾。セメント産業におけるカーボンニュートラル実現に向けて、クリンカー/セメント比(以下、クリンカー比率)の

低減が方策の一つとして考えられ、高炉スラグの使用量増加が期待されるが、既に高炉スラグの大部分は混合材として活用されており、追加で利用できる余地は限られている。また、高炉方式による鉄鋼製造は電炉方式等への移行が進められ、高炉スラグの発生量が減少することが予想されている⁵⁾ことから、将来的にはクリンカー比率の低減への寄与が制限される可能性がある。そのため、高炉スラグに代わる混合材について活用の検討が必要とされ、世界的に石灰石等の利用拡大が重視されている⁶⁾7)。このような背景において、石灰石と高炉スラグの両方を活用した石灰石-高炉スラグ混合セメントは、カーボンニュートラルに向けたクリンカー比率低減方策の一つとして重要な役割を担う可能性がある。本セメントは、欧米では規格が整備されており流通しているが、わが国では適合する規格がないため、その新設が望まれている⁸⁾。

本稿では、上記を踏まえて石灰石-高炉スラグ混合セメントに関する既往の知見をレビューするとともに、欧米のセメント規格における石灰石-高炉スラグ混合セメントの扱いについて説明する。

2. 欧米規格における石灰石-高炉スラグ混合セメントの規定

まず国内の規格の状況を説明する。JIS R 5211では、高炉スラグを用いた高炉セメントが規定されている。高炉セメントは、ポルトランドセメント成分と高炉スラグで構成されるので、ポルトランド

セメントが含む少量混合成分が石灰石であった場合、高炉セメントにも若干の石灰石が含まれることになる。ポルトランドセメントに関する規格 JIS R 5210では最大5%までの少量混合成分の使用が認められているが、現在これを10%まで引き上げるJIS改正に向けた取り組みがなされている²⁾。従って、例えば高炉スラグの分量が40%の場合には、高炉セメント中には少量混合成分からもたらされる石灰石が最大3%(将来的には最大6%)含まれることになる。

一方で、海外の規格に目を向けると、米国や欧州では日本と比較してさらに多くの石灰石を高炉スラグとともに混合できる。米国のASTM C595では石灰石-高炉スラグ混合セメントが規定されており、TypeITに該当する。TypeITでは石灰石の上限は15%とされ、高炉スラグの混合可能割合は広く、70%以上の領域も許容される。また、ASTM C1157はセメントの組成やその構成成分に制限はなく、性能のみで規定されるため、石灰石-高炉スラグ混合セメントにも適用され得る。次に、欧州の規格について表-1にまとめる。EN197-5では石灰石-高炉スラグ混合セメントは、CEM VI(S-L)およびCEM VI(S-LL)に該当する。また、EN197-1のCEMII/A-MおよびCEMII/B-M、EN197-5のCEMII/C-Mは石灰石、高炉スラグ以外に、シリカフューム、天然ボゾラン、フライアッシュ等も使用でき、石灰石-高炉スラグ混合セメントは当該規定にも適合し得る。

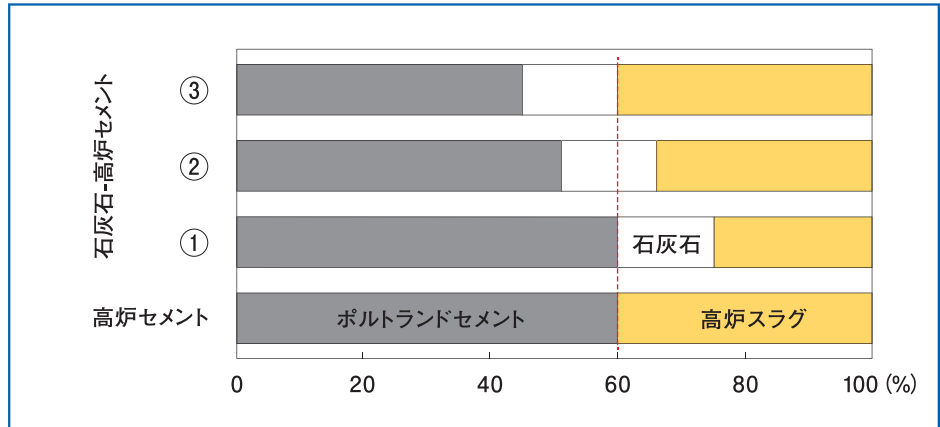


図-1 石灰石-高炉スラグ混合セメントの構成の概念図

3. 石灰石-高炉スラグ混合セメントの特長

3-1 石灰石を用いることによる品質向上効果の概説

石灰石-高炉スラグ混合セメントの設計に関する考え方の一例として、図-1に示すように、高炉セメントを基準に、石灰石を高炉スラグに対して置換(図-1の①)、高炉スラグと基材のポルトランドセメントの両方に対して置換(図-1の②)、基材のポルトランドセメントに対して置換(図-1の③)する考え方がある。

石灰石による品質向上効果について、シリーズの第1回目¹⁾で示した表を再掲

する(表-2)。ここでは、特に石灰石-高炉スラグ混合セメントの場合を対象として、物理的效果と化学的效果を説明する。

石灰石-高炉スラグ混合セメントにおいて、物理的效果のうち「セメントクリンカーの希釈」は、クリンカー比率の低減、すなわち、セメントを1トン製造する上で排出されるCO₂(kg/t-cement)の削減に密接に関係する。石灰石および高炉スラグについて、粉碎工程まで加味した製造にかかるCO₂排出量は1トン当たりでほぼ同等とされる¹¹⁾ので、混合セメント中の高炉スラグの一部を石灰石に置き換える場合(図-1の①に対応)にはCO₂

表-2 セメント・コンクリートの品質に及ぼす石灰石混合材の効果(参考文献9,10を基に作成)

分類	効果
物理的效果	セメントクリンカーの希釈
	コンクリートの粒子間空隙の減少
	練混ぜ時のせん断変形増加
化学的效果	C ₃ Aの初期反応抑制
	C ₃ Sの初期反応促進(微粉末効果)
	カーボアルミネート水和物の生成

排出量は変わらず、ポルトランドセメントの一部を石灰石に置き換える(図-1の②または③に対応)ことでCO₂排出量が削減されることになる。また、「コンクリートの粒子間空隙の減少」は、コンクリートの単位水量の低減(流動性の向上)に寄与する。粒子間空隙の減少は、混合セメントの粒度分布の影響を大きく受けるため、石灰石等の構成相の粒度を調整することで、粒子間空隙を低減させることが可能になる¹²⁾。

C₃AやC₃Sはポルトランドセメントに含まれる鉱物相である。石灰石-高炉スラグ混合セメントではポルトランドセ

メントが高炉スラグに一部置き換えられているので、化学的效果のうち「C₃Aの初期反応抑制」、「C₃Sの初期反応促進(微粉末効果)」は相対的にその効果が薄れる。一方で、「カーボアルミネート水和物の生成」は、C₃Aに加えて高炉スラグに含まれるAl₂O₃成分と石灰石との反応でカーボアルミネート水和物が生成するため、特に注目される効果である。カーボアルミネート水和物である、ヘミカーボネート

表-1 EN197-1およびEN197-5で規定される混合セメントのうち石灰石-高炉スラグ混合セメントの構成に関する抜粋

表 記	構成 (mass%)										少量 混合成分
	主成分										
	クリンカー	高炉 スラグ	シリカ フューム	ポゾラン		フライアッシュ		焼成 頁岩	石灰石		
天然				天然 か 焼	珪質	石灰質	L ^a		LL ^a		
CEM II/ A-M	80-88	←──									

(C₃A・1/2Ca(OH)₂・1/2CaCO₃・nH₂O)やモノカーボネート(C₃A・CaCO₃・nH₂O)の生成により強度が増進する現象は広く知られており、その機構はセメント-高炉スラグ-石灰石系の水和解析によって、水和物生成による空隙の充填から説明できることが示されている¹³⁾。図-2に普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉スラグ(BFS)および石灰石(LS)を使用した際の体積を示すが、カーボアルミネート水和物の生成により、特にOPC-BFS-LSP系にて水和物総体積が増加していることが分かる。また、耐硫酸塩性の向上に対しても、カーボアルミネート水和物の生成は貢献する。石灰石の添加は、図-2から分かるように、カーボアルミネート水和物の生成によりモノサルフェートを減少させるため、外部からSO₄²⁻が供給された場合でも新たなエトリンガイトの生成を抑制する¹⁰⁾。

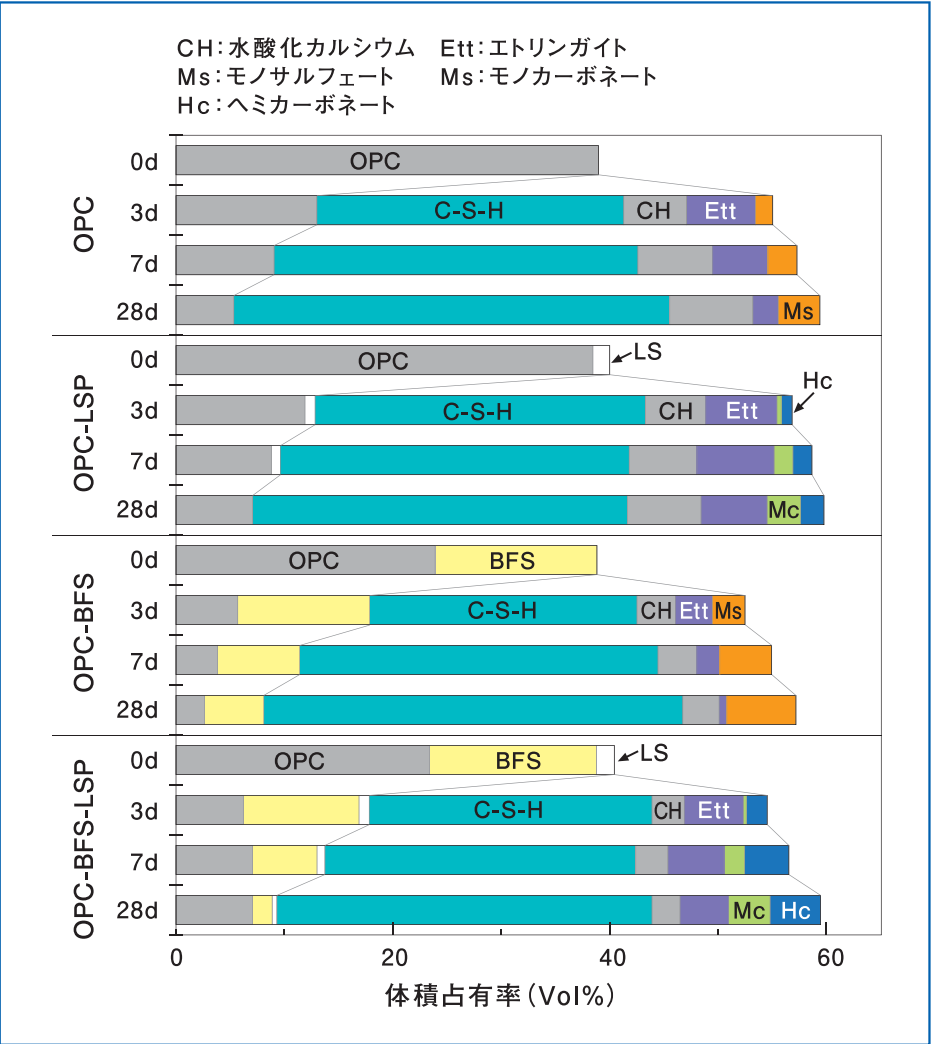


図-2 石灰石混合材によるセメント水和物への影響(参考文献13を基に作成)

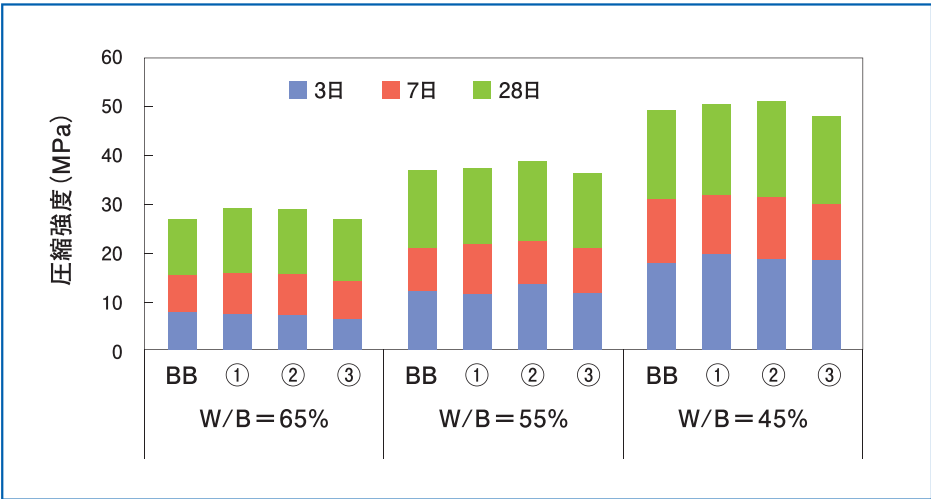


図-3 高炉セメントB種(BB)と石灰石-高炉スラグ混合セメント①～③※を用いたコンクリートの圧縮強度(参考文献11を基に作成) ※石灰石の置換方法は図-1に対応

3-2 石灰石-高炉スラグ混合セメントを用いたコンクリートの性能例

石灰石の含有率が10%の石灰石-高炉スラグ混合セメントを用いたコンクリートの検討例¹¹⁾を概説する。まず、圧縮強度を図-3に示す。いずれの水結合材

比(以下、W/B)、材齢においても、石灰石の置換方法①と②(図-1に対応)は、高炉セメントB種(以下、BB)と同等の圧縮強度であった。置換方法③(図-1に対応)はW/B=65%のときBBと同等の圧縮強度であったが、W/B=55%、45%ではBBよりもやや低位であった。また、中性化抵抗性は、①はBBと同等であったが、②と③はBBよりやや低位であった。一方で、水分浸透抵抗性や塩分浸透抵抗性については、石灰石の置換方法(①～③)によらず、BBと同等であった。従って、①はBBと同等の性能(材齢28日圧縮強度、中性化抵抗性、塩分浸透抵抗性および水分浸透抵抗性)を有することが判明した。一方で、②と③は、W/Bをやや低減させることでBBを用いたコンクリートと同等の性能にすることが可能である。W/Bを低下させると、単位結合材量が増加するので、結合材であるセメント1トン当たりの製造にかかるCO₂排出量(kg/t-cement)が削減されている場合でも、コンクリートとして考えた場合には、コンクリート1m³当たりのCO₂排出量(kg/m³)が増加する懸念がある。しかし、図-4に結果を示すように、②では約4%、③では約12%のCO₂排出量(kg/m³)が削減されることが確認できる(①はBBと同等のCO₂排出量)。

石灰石の含有率を20%まで増加させた石灰石-高炉スラグ混合セメントにおいても、圧縮強度や耐久性をBBと同等とするにはW/Bを低下させる必要があ

る¹⁴⁾¹⁵⁾。W/Bを低下させた場合でも、コンクリートとして考えた際に、基準としたBBよりも13～21%のCO₂削減(kg/m³)が可能であることが示されている¹⁴⁾。

上記のように、石灰石-高炉スラグ混合セメントを用いることによって、高炉セメントと性能は同等でありながら、CO₂排出量が少ないコンクリートが製造できる可能性が示されている。その他、石灰石-高炉スラグ混合セメントの性能について、流動性や間隙通過性が向上することが報告されており¹⁶⁾¹⁷⁾、今後石灰石の持つ複数の効果を最大限に活用したより高度な技術の開発が期待される。

4. おわりに

本稿では既報をもとに、石灰石-高炉スラグ混合セメントは、CO₂排出量の削減を実現しながら、同時に必要な性能を確保できる実用的な価値を持つセメントとなり得ることを示した。また、本セメントは、日本では適合する規格がないが、欧米では規格が整備されている状況を説明した。石灰石-高炉スラグ混合セメントは、日本のセメント産業における持続可能な技術の一つとして、重要な役割を果たすことが期待される。今後、より一層の知見の蓄積および規格化への議論の進展が望まれる。

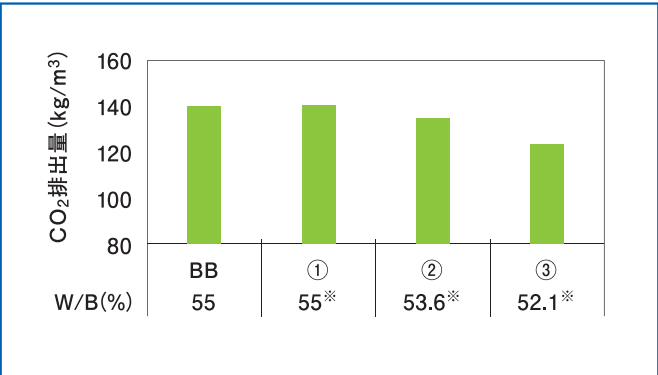


図-4 コンクリート1m³当たりのCO₂排出量 ※BB(W/B=55%)と同等以上の性能となるときW/B

【参考文献】

- 1) 桐野裕介:カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術その1石灰石によるセメント・コンクリートの品質向上および環境負荷低減効果, CEM'S102号, pp.12-15, 2024
- 2) 安田瑛紀:カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術その2少量混合成分の石灰石を増量したセメント(10OPC)の設計およびコンクリート性能への影響, CEM'S103号, pp.18-21, 2025
- 3) 兵頭彦次:カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術その3石灰石混合セメント, CEM'S104号, pp.20-23, 2025
- 4) 尾崎裕至:いまさら聞けない規格のはなし/その18 JIS R 5211 高炉セメント, CEM'S99号, pp.18-19, 2024
- 5) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構:鉄鋼業における二酸化炭素排出削減に係る動向と原料炭需要への影響等調査, 2022
- 6) United nations Environment Programme: Eco-efficient cements, Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, 2017
- 7) International Energy Agency: Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector, 2023
- 8) セメント協会:カーボンニュートラルに向けた技術対応と標準化への取組(https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/241024_03.pdf 2024/4/25アクセス)
- 9) Y. Dhandapani et al: Towards ternary binders involving limestone additions-A review, Cement and Concrete Research, Vol. 143, 106396, 2021
- 10) 平尾宙・黒川大亮:セメント産業における石灰石の利用, セメント・コンクリート, No.903, p.10-15, 2022
- 11) 細川佳史・安田瑛紀:三成分系(石灰石微粉末-高炉スラグ)混合セメントを用いたコンクリートのCO₂排出量削減, 2024年度日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1371-1372, 2024
- 12) Y. Knop and A. Peled: Packing density modeling of blended cement with limestone having different particle sizes, Construction and Building Materials, Vol.102, pp.44-50, 2016
- 13) S. Hoshino, K. Yamada and H. Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2006
- 14) 小林和揮ほか:石灰石-高炉スラグ混合セメントの物性とCO₂削減効果, コンクリート工学年次論文集, 2025
- 15) 西田豊一ほか:石灰石微粉末を利用した環境負荷の低い混合セメントの開発, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.375-381, 2013
- 16) 安田瑛紀ほか:石灰石-高炉スラグセメントを用いたコンクリートの流動性および間隙通過性能に関する検討, コンクリート工学年次論文集, 2025
- 17) 天野幹久ほか:3成分系複合セメントを用いたコンクリートの諸特性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, 2025

おうぎ・よしふみ

【著者略歴】

2009年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社研究開発本部セメント・コンクリート研究所
セメント化学グループ