

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5**

石灰石-焼成粘土セメント

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 近藤 早瑛

1. はじめに

セメント産業における二酸化炭素(以下、CO₂)排出量の大部分は、クリンカー製造工程で発生するため、クリンカー／セメント比(クリンカー比率)の低減、すなわち混合材の使用量を増加させることは、CO₂排出削減に直結する有効な手段の一つである¹⁾。従来、混合材としては高炉スラグ(以下、BFS)やフライアッシュ(以下、FA)が主に利用されてきたが、これらは供給が偏在していることから、開発途上国を含む多くの地域において十分に利用できない状況にある²⁾。さらに、日本をはじめとする先進諸国においても、製鉄プロセスの変化や石炭火力発電に関する政策等に伴い、今後BFSやFAの発生量が減少することが予測されている¹⁾³⁾。このような状況の中、BFSやFAに代替し得る新たな混合材の探索と活用は、世界的な課題となっている²⁾。その中で、近年、ヨーロッパを中心に注目されている材料が、石灰石と焼成粘土を混合材とする石灰石-焼成粘土セメントである。石灰石や粘土(焼成粘土の原料)は埋蔵量が豊富で、地理的分布も広範に及び²⁾⁴⁾世界各地で利用できるため、今後の利用拡大が期待されている。

これまでに本シリーズにおいて、石灰石を混合材として利用した混合セメントについて4回にわたり連載してきた。5回目となる本稿では上記を踏まえ、焼成粘土自体に関する知見の整理に加えて、石灰石と焼成粘土を混合した石灰石-焼成粘土セメントについて、既往の知見を概説する。

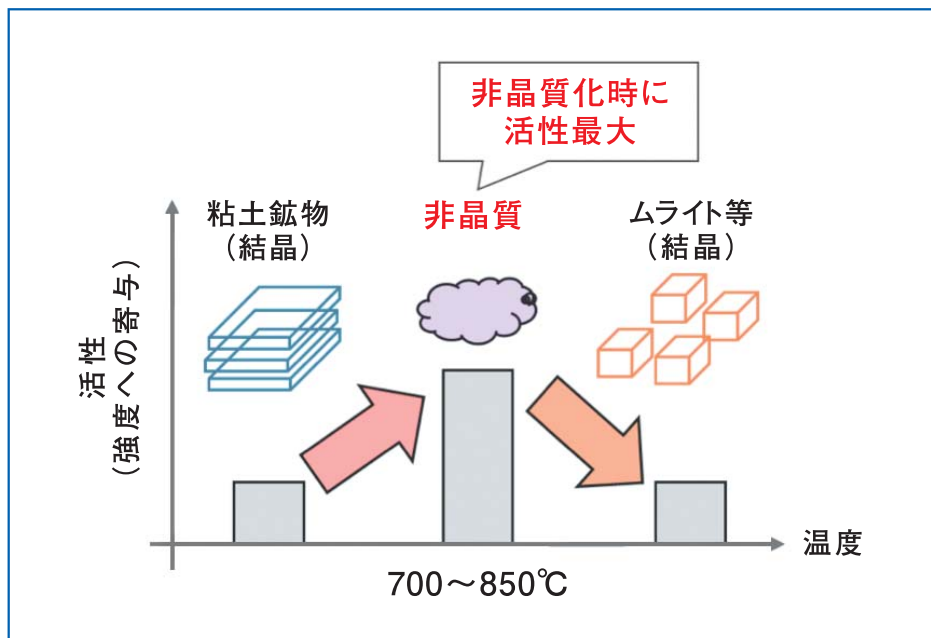


図-1 ポゾラン活性と温度の関係

2. 焼成粘土

2-1 焼成粘土とは

焼成することで粘土中の粘土鉱物を非晶質化させたものが、焼成粘土と呼ばれ、混合材に使用される。この非晶質は、ケイ酸アルミニウムが主成分であり、それ自身は水と混ぜても硬化しないが、セメントの水和時に生成される水酸化カルシウムと反応する性質(ポゾラン活性)を有し、混合材として使用すると強度発現に寄与する。後述するように粘土の焼成はクリンカーの焼成よりも低温で行われること、焼成時に粘土自身は脱炭酸を生じないことから、焼成粘土のCO₂排出原単位は約200kg/t⁵⁾とポルトランドセメントのCO₂排出原単位(741.3kg/t)⁶⁾と比較して小さい。

2-2 焼成粘土のポゾラン活性に影響する因子

焼成粘土のポゾラン活性の高低(強度発現への貢献)は、適正な温度で粘土を焼成すること、粘土の種類、粘土中の粘土鉱物の割合(純度)等と関係する。次にこれらの因子について説明する。

粘土鉱物を非晶質化させるには、適正な温度で焼成する必要がある。原料粘土中の粘土鉱物は結晶相であり活性に乏しいが、これを700～850℃程度で焼成すると粘土鉱物が脱水反応を起こし、高活性を示す非晶質相が生成される⁷⁾。これ以上の温度で焼成すると、非晶質がムライト等の結晶相へ変化する(再結晶化)⁷⁾。再結晶化が進行すると、活性が著しく低くなる。図-1にこのような焼成温度、活性、相変化の関係をまとめた。

なお、粘土の焼成について、実験室レベルでは電気炉が用いられるが、実機レベルでは主にロータリーキルンとフラッシュカルサイナーの2種類が使用されている⁴⁾。

カオリン、ベントナイト、イライト等が埋蔵量の多い粘土であり、焼成して混合材として利用した場合の研究がなされている。ポゾラン活性の高い順で、焼成カオリン>焼成ベントナイト>焼成イライトといわれており⁸⁾、活性の高さのためか、焼成カオリンの混合材利用に関して多くの検討がなされている⁴⁾。

粘土中の粘土鉱物が非晶質となり、これがポゾラン活性を示すことは上記で説明した通りである。従って、粘土中の粘土鉱物の割合(純度)が活性の高低に関係し、純度が高いものほど高い活性を示すことになる²⁾。粘土はセラミックス産業等に使用されているが、これらの産業では、純度の低い粘土は使用に適さないため廃棄される²⁾⁴⁾。一方で、セメントの混合材用途として、カオリンを対象とした研究では、純度が40%程度あれば混合材として十分な活性を有するとされ²⁾⁴⁾、他産業で活用できない低純度の粘土であっても、混合材原料として活用が可能である。

3. 石灰石-焼成粘土セメント

3-1 石灰石-焼成粘土セメントに関する研究の歴史

焼成粘土を混合材として使用することは、国内では古くから行われており⁹⁾、シリカフェームの代替として検討されたこともある¹⁰⁾。海外でも1950年代には検討がなされており、1960年代にはインドやブラジルのダム等の建設物に使用された実績がある¹¹⁾。

焼成粘土に加えて石灰石を混合するというアイデアは比較的新しく、両者を混合した石灰石-焼成粘土セメントは、2009～2012年にかけて行われた研究プロジェクトを通して、スイス連邦工科大学ローザンヌ校(以下、EPFL)によって提案された¹²⁾。その後、2014年にはEPFLを中心にLC³(石灰石-焼成粘土

セメントの英語表記 Limestone Calcined Clay Cement の頭文字をとった呼称)プロジェクトが発足した¹³⁾。こうしたプロジェクトや以降に行われた研究の結果、石灰石-焼成粘土セメントは品質やCO₂排出量の面で高く評価され、規格が整備されるとともに、実構造物への適用も進められている¹⁴⁾。

3-2 石灰石を併用する意義

焼成粘土に石灰石を組み合わせる使用することは、焼成粘土を単独で用いる場合よりも、性能面で大きなメリットがある。①圧縮強度の向上、②CO₂排出量の削減効果、③流動性の改善が主なメリットであり、次にそれぞれを説明する。

①圧縮強度の向上

石灰石は、C₃Sの初期反応促進効果(微粉末効果)を示す¹⁾。さらに、強度向上に対して特に重要な作用として、焼成粘土中のAl₂O₃成分と反応し、カーボアルミネート水和物を生成することが挙げられる。カーボアルミネート水和物にはヘミカーボネート(C₃A・1/2Ca(OH)₂・1/2CaCO₃・nH₂O)やモノカーボネート(C₃A・CaCO₃・nH₂O)が存在する。これら水和物の生成によって、硬化体中の空隙が充填され、強度が向上することが知られている¹⁾。図-2に焼成カオリンと石灰石の和を30%一定とし、それらの比率を変えた際のモルタルの圧縮強度に関するデータを示す¹⁵⁾。石灰石と焼成カオリンを組み合わせると、焼成カオリン単独よりも圧縮強度が高く、特に焼成カオリンと石灰石の比=2:1(質量比)の時、最も圧縮強度が高くなることが確認される。これは、カーボアルミネート水和物生成の寄与

によると考えられる。前述したLC³プロジェクトではポルトランドセメントと同等の圧縮強度を示すセメントの配合として、クリンカー:焼成粘土:石灰石:石膏=50%:30%:15%:5%が提案されており⁷⁾、この配合においても焼成粘土:石灰石=2:1となっている。

②CO₂排出量の削減効果

焼成粘土のCO₂排出原単位は約200kg/t⁵⁾、ポルトランドセメントのCO₂排出原単位は741.3kg/t⁶⁾である。一方で、石灰石については、粉砕にかかるCO₂排出量のみを考えると20～30kg/t程度¹⁶⁾であり、焼成粘土やポルトランドセメントよりも小さい。従って、石灰石-焼成粘土セメントの製造にかかるCO₂排出量は、石灰石の置換率が増加するほど低減される。LC³プロジェクトで提案された、クリンカー:焼成粘土:石灰石:石膏=50%:30%:15%:5%の配合の石灰石-焼成粘土セメントではポルトランドセメントに対して、約40%のCO₂排出原単位の削減が可能と報告されている⁷⁾。

③流動性の改善

焼成粘土の混合はコンクリートやモルタルの流動性を低下させることが知られている。石灰石の混合により、焼成粘土の混合の影響を緩和し、流動性が改善されることが報告されている⁴⁾。

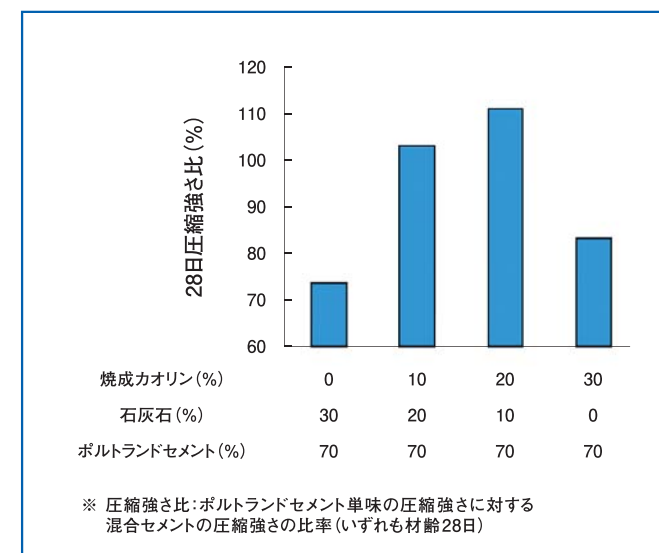


図-2 焼成カオリンと石灰石を混合したセメントの圧縮強さ比(文献15を基に作成)

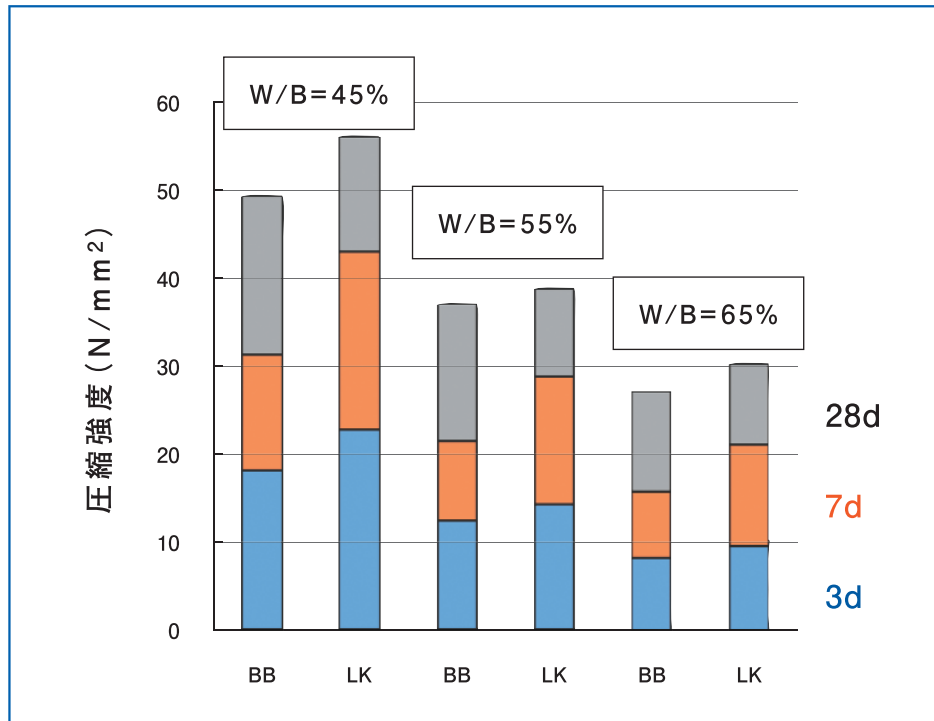


図-3 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の圧縮強度

3-3 石灰石-焼成粘土セメントの規格適合性

国内規格(JIS)では、石灰石-焼成粘土セメントに関する規定はないが、海外では石灰石-焼成粘土セメントをカバーする規格の制定や製造販売¹⁷⁾¹⁸⁾が行われている。海外の規格として、ASTM C595(アメリカ)、EN 197-1・197-5(ヨーロッパ)、IS 18189(インド)等が存在する。ASTM C595に規定されるType ITでは、焼成粘土は最大で40%まで、石灰石は最大で15%までの範囲で使用できる。EN 197-1・197-5では、石灰石-焼成粘

土セメントはクリンカー比率の高いものから順にCEM II/A-M、CEM II/B-M、CEM II/C-Mに該当する。このうちクリンカー比率の最も低いCEM II/C-Mではクリンカー50-64%、焼成粘土と石灰石の和36-50%(ただし、石灰石は6-20%)の範囲がカバーされる。

3-4 石灰石-焼成粘土セメントの性能例

海外における研究から、石灰石-焼成粘土セメントを用いたコンクリートの性能として、耐久性に関する項目で塩分浸透

抵抗性、ASR抵抗性、硫酸塩抵抗性や水分浸透抵抗性について、従来使われる通常のコンクリートよりも優れていることが報告されている¹⁴⁾。一方で、中性化抵抗性や流動性に対しては課題があることが指摘されており、その改善等について検討が進んでいる¹⁹⁾²⁰⁾。

次に国内の検討例として、石灰石-焼成粘土セメントを用いたコンクリートの物性を評価し、高炉セメントB種(以下、BB)と比較した研究例²¹⁾を紹介する。本研究例では、前述したLC³プロジェクトで提案された、クリンカー:焼成粘土:石灰石:石膏=50%:30%:15%:5%⁴⁾を参考に、同等配合のセメントを評価対象とした。

まず、流動性について、コンクリートのスランプを目標値(12±2.5cm)とするために、石灰石-焼成粘土セメントではBBと比較して高い減水性能を有する混和剤の使用を必要とし、さらに単位水量もBBと比較して多くしなければならず、流動性が低位であることが確認された。

図-3に圧縮強度を示す。いずれのW/Bにおいても、石灰石-焼成粘土セメントの方が高い傾向であった。先に説明したように、原料粘土の純度が高いほど活性が高くなる。この研究例では、純度90%程度と高い粘土を用いており、これがBBよりも圧縮強度が高い要因の一つと考えられる。

図-4に促進中性化試験(JISA1153)

の結果を示す。BBに比べ石灰石-焼成粘土セメントの中性化速度係数の方が大きく、中性化の進行が速かった。一方、水分浸透深さ(JSCE-G 582-2018)に注目すると(図-5)、石灰石-焼成粘土セメントの水分浸透深さはBBよりも低位となり、水分浸透抵抗性に優れる結果が得られている。石灰石-焼成粘土セメントではBBよりもコンクリートの空隙構造が複雑化していることが定量的に明らかとなっており、これが水分浸透抵抗性と関連していると考えられる。

4. おわりに

本稿では、石灰石-焼成粘土セメントについて、焼成粘土に加えて石灰石を併用することによる性能向上について既往の知見に基づき解説した。また、本セメントの海外での規格の整備状況やこれを用いたコンクリートの性能等について概説した。石灰石-焼成粘土セメントは、豊富に存在する原料を用いて製造可能であり、その原料の地理的分布も広範に及ぶため、世界各地での利用が可能である。加えて、CO₂排出削減効果や優れた耐久性を併せ持つため、サステナブルな建設材料として今後さらなる研究・利用拡大が期待される。

【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, pp.12-15, 2024
- 2) K. Scrivener et al.: Calcined clay limestone cements (LC³), Cement and Concrete Research, Vol.114, pp.49-56, 2018
- 3) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 令和3年度海外炭開発支援事業 海外炭開発高度化等調査「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」, 2021
- 4) K. Scrivener et al.: Financial Attractiveness of LC³, 2019
- 5) <https://gccassociation.org/2050-net-zero-roadmap-one-year-on/action-progress-case-studies-holcim/> (2025/08/22閲覧)
- 6) 一般社団法人セメント協会: セメントのLCIデータの概要, 2025年5月20日版 https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jg1i_01.pdf (2025/08/22閲覧)
- 7) T. Hanein et al.: Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL, Materials and Structures, Vol.55, 3, 2022
- 8) R. Fernandez et al.: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 113-122, 2011
- 9) 近藤清治ほか: ベントナイトの混合ポルトランドセメント, 大日本窯業協会雑誌, Vol.47, 556, 1939
- 10) 安台浩ほか: 高性能減水剤によるメタカオリコンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, pp.191-196, 2006
- 11) Y. Zhao and Y. Zhang: A Review on Hydration Process and Setting Time of Limestone Calcined Clay Cement (LC³), Solids, Vol.4, pp.24-38, 2023
- 12) S. Barbhuiya et al.: Properties, compatibility, environmental benefits and future directions of limestone calcined clay cement (LC³) concrete: A review, Journal of Building Engineering, Vol.79, 15, 2023
- 13) <https://lc3.ch/history-of-lc3-research/> (2025/08/22閲覧)
- 14) J. Shao, S. Guo and H. Wang: A Review of the Performance, Sustainable Applications, and Research Challenges of Limestone-Calcined Clay-Cement (LC³) Systems, Coatings, Vol.15, pp.611, 2025
- 15) D. Damidot et al.: Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research, Vol. 41 pp. 679-685, 2011
- 16) 盛岡実ほか: 高炉徐冷スラグと高炉水砕スラグを併用した32.5N/mm²クラスセメントに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.15, pp.79-88, 2004
- 17) HOLCIM/Building a greener future with calcined clay, <https://www.holcim.com/who-we-are/our-stories/greener-future-calcined-clay> (2025/08/22閲覧)

- 18) ARGOS/Calcined Clays, <https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/30ee38f9-88f1-466a-af9b-773dfe345629/3b486888-38d2-4eld-bc93-cf88f9411ce5?origin=1> (2025/08/22閲覧)
- 19) S. Sui et al.: Towards a generic approach to durability: Factors affecting chloride transport in binary and ternary cementitious materials, Vol.124, 105783, 2019
- 20) C. Balestra et al.: Fresh Properties of Low-Carbon Cement Pastes Incorporating Industrial By-Products, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.37, 1, 2024
- 21) 近藤早瑛・扇嘉史・細川佳史: 石灰石-焼成粘土セメントのコンクリート物性及び水分浸透特性に関する考察, 講演番号3314, 第79回セメント技術大会, 2025

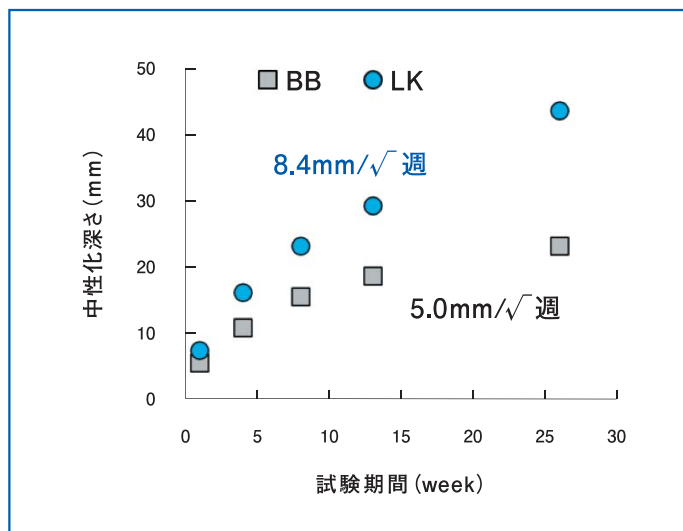


図-4 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の中性化深さと中性化速度係数(W/B=55%)

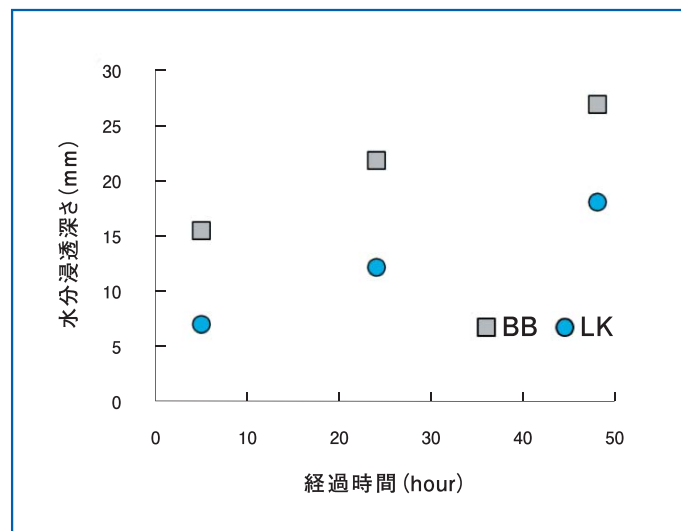


図-5 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の水分浸透深さ(W/B=55%)

こんどう・さえ

【著者略歴】

2021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