

# 論文 示差熱分析の解析方法がセメントペースト中のCO<sub>2</sub>固定量の算出値に及ぼす影響

石関 嘉一\*1・新杉 匡史\*2・桜井 邦昭\*3・河合 研至\*4

**要旨:**セメントペースト中のCO<sub>2</sub>固定量の評価には、一般に示差熱分析(TG-DTA)が用いられる。本研究では、この分析によって得られるTG-DTA曲線の解析方法の違いが、算出されるCO<sub>2</sub>固定量に及ぼす影響を検証するとともに、TOC法により評価した定量値との比較を行った。その結果、脱炭酸に起因する質量減少の開始温度を550°Cとした場合に算出されるCO<sub>2</sub>固定量は、開始温度を500°Cあるいは600°Cとした場合と比べて1割程度相違するおそれがあること、算出されるCO<sub>2</sub>固定量が大きいほど開始温度の相違やTOC法による定量値との乖離が大きくなる傾向にあることを示した。

**キーワード:** CO<sub>2</sub>固定量, 示差熱分析, 炭酸カルシウム, 無機炭素, 炭酸化

## 1. はじめに

近年、地球温暖化対策として温室効果ガスのひとつであるCO<sub>2</sub>の排出量削減が求められている。コンクリート分野でも、それに資する様々な技術開発が進められており<sup>1)</sup>、そのひとつとしてコンクリート中にCO<sub>2</sub>を固定化する取り組みがなされている。CO<sub>2</sub>排出量の削減効果を正確に把握するには、コンクリート中のCO<sub>2</sub>固定量を精度良く定量できる評価手法を確立し、標準化することも重要である。コンクリートの炭酸化の進行度を把握する試験方法としては、JISA 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」に従い、中性化深さを測定する方法が広く用いられている。ただし、コンクリート中のCO<sub>2</sub>固定量を直接的かつ定量的に測定するものではないといった本質的な課題が残る。このためCO<sub>2</sub>固定量の評価手法の確立に向けて、多くの検討がなされている<sup>2) 3) 4)</sup>が、標準化されるには至っていない。

一般に、セメント系材料中のCO<sub>2</sub>固定量は、示差熱重量分析(TG-DTA)により定量されることが多い。TG-DTAは、測定試料と基準物質を同じ条件で加熱する過程において、両者の質量差と温度差を連続的に測定するものである。セメント系材料の場合、CO<sub>2</sub>のほとんどがCaCO<sub>3</sub>の形態で存在していることから、吸熱を伴うCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸反応に相当する温度範囲での質量減少量からCO<sub>2</sub>固定量を定量できるとされている<sup>4)</sup>。CaCO<sub>3</sub>の脱炭酸反応の温度範囲は500~850°C付近とする文献もある<sup>2)</sup>が、異なる温度範囲を設定している文献もある<sup>4)・5)・6)</sup>。また、測定により得られるDTA曲線の吸熱ピークの反応開始温度が明瞭でない場合もあり、脱炭酸反応による質量減少の開始温度の取り方によって人的な解析誤

差が生じるおそれもある。さらに、コンクリート中に取り込まれるCO<sub>2</sub>は、養生方法や配合によってはCaCO<sub>3</sub>以外の形態で存在する可能性もあり、CaCO<sub>3</sub>由来のCO<sub>2</sub>を対象とするTG-DTA法では、CO<sub>2</sub>固定量の評価方法として十分でないことも考えられる。

一方、固体試料燃焼装置を備えた全有機体炭素計(TOC)では、酸性化した試料に通気処理をすることで試料中の無機炭素(IC)をCO<sub>2</sub>ガスに変換し、それを非分散型赤外線吸収法により検出する。この測定方法は、CaCO<sub>3</sub>を含むコンクリート中のあらゆる炭酸塩を対象とするため、理論上CO<sub>2</sub>固定量を精度良く定量でき、既往の研究でも利用されている<sup>7) 8)</sup>。

そこで本研究では、TG-DTAの解析方法の違いが、算出されるCO<sub>2</sub>固定量に及ぼす影響を検証した。またTOC法により評価した定量値との比較も行った。

## 2. 試験概要

### 2.1 試験ケースと使用材料

養生方法や配合の違いが算出されるCO<sub>2</sub>固定量に及ぼす影響を検証するため、表-1に示すように、3種類の養生方法(CO<sub>2</sub>濃度5%あるいは10%で炭酸化養生した場合、気中養生した場合)と3種類の水セメント比(W/C=40, 50, および60%)のセメントペースト試料で検討した。

使用材料を表-2に示す。セメントは研究用セメントを用いた。また、CaCO<sub>3</sub>には試薬特級(純度:99.5%以上)を用いた。

### 2.2 セメントペースト試料の作製

セメントペースト試料の練混ぜ方法はJIS R 5201「セメントの物理試験」に準拠して行った。モルタルミキサ

\*1 (株)大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部 上席研究員 博士(工学)(正会員)

\*2 (株)大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部 研究員 修士(工学)(正会員)

\*3 (株)大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部 主任研究員 博士(工学)(正会員)

\*4 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 社会基盤環境工学プログラム 教授 工学博士(正会員)

表-1 試験ケース

試験因子	試験水準
養生方法	炭酸化養生(CO <sub>2</sub> 濃度 5%あるいは10%, 温度 20°C, 相対湿度 60%), 気中養生(温度 20°C, 相対湿度 60%)
水セメント比	40%, 50%, 60%

表-2 使用材料

記号	摘要
W	上水道水
C	研究用セメント(セメント協会製) 密度 3.16g/cm <sup>3</sup> 比表面積 3260cm <sup>2</sup> /g
CaCO <sub>3</sub>	試薬(富士フィルム和光純薬社製, 試薬特級)

を用いて低速で 60 秒間練り混ぜた後、高速で 30 秒間で練り混ぜた。1 バッチの練混ぜ量は 3L とした。なお、化学混和剤は使用していない。練混ぜは温度 20°C、相対湿度 60% の試験室内で行った。練上がり後のセメントペーストを 40mm×40mm×160mm の型枠に打ち込んだ。翌日脱型した後、打込み面以外の 5 面をアルミテープでシールした試料を表-1 に示す条件で養生した。

### 2.3 試験項目

材齢 7, 14, 28 日に、セメントペースト試料を深さ方向に 5mm 間隔で切断した。切断した試料をアセトンに 1 時間浸漬することで水和を停止させた後、減圧下で乾燥した。乾燥後の試料 5g を、乳鉢を用いて 10 分間粉碎し、以下に示す CO<sub>2</sub> 固定量を測定するための試料とした。

#### (1) TG-DTA 法による CO<sub>2</sub> 固定量

測定には、示差熱-熱重量同時測定装置(リガク社製, Thermo plus EVO2 TG-DTA8122)を使用した。窒素雰囲気下(流量 200mL/min)において、約 20mg の試料を昇温速度 10°C/min で 1000°C まで昇温した。

#### (2) TOC 法による CO<sub>2</sub> 固定量

測定には、固体試料燃焼装置を備えた全有機体炭素計

表-3 解析に用いた質量減少の開始温度

Case①	水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークの終点
Case②	500°C
Case③	550°C
Case④	600°C
Case⑤	CaCO <sub>3</sub> 由来の脱炭酸反応に起因する DTA 曲線の吸熱ピークの反応開始温度

(島津製作所社製, TOC-L<sub>CPH</sub>, SSM-5000A)を使用した。サンプルボードに試料量約 50mg を入れた後、純水を添加して湿らせた。その後、SSM-5000A 内に設置し、リン酸を注入して IC 炉(200°C)に挿入した。この時、キャリアガスとして酸素ガスを流量 500mL/min で用いた。得られた IC 濃度を CO<sub>2</sub> 固定量に換算して求めた。

上記の順に従い CaCO<sub>3</sub> 試薬を測定したところ、CO<sub>2</sub> 固定量は 43.12% となった。CaCO<sub>3</sub> 試薬中の CO<sub>2</sub> 固定量の理論値は 43.75~43.97% であることから、この手順により十分な測定精度が得られていることを確認した。

### 2.4 解析方法

TG-DTA 法により得られた TG-DTA 曲線について、質量減少の開始温度を表-3 と図-1 に示す 5 方法(Case①~Case⑤)で解析し、それぞれ CO<sub>2</sub> 固定量を算出した。

Case①は、400~500°C 付近に表れる水酸化カルシウムの脱水反応に起因する DTA 曲線の吸熱ピークの終点を開始温度とした。図-1 の場合は 443°C である。CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸の温度範囲が 500~800°C 付近であるといわれていることから、Case②は開始温度を 500°C、Case③は 550°C、Case④は 600°C とした。Case⑤は、CaCO<sub>3</sub> 由来の脱炭酸反応に起因する DTA 曲線の吸熱ピークの反応開始温度を開始点とした。

終了温度は、全てのケースにおいて、DTA 曲線における脱炭酸反応の吸熱ピークの終点が明瞭にみられた場合はその箇所とし、終点が不明瞭な場合は 800°C とした。

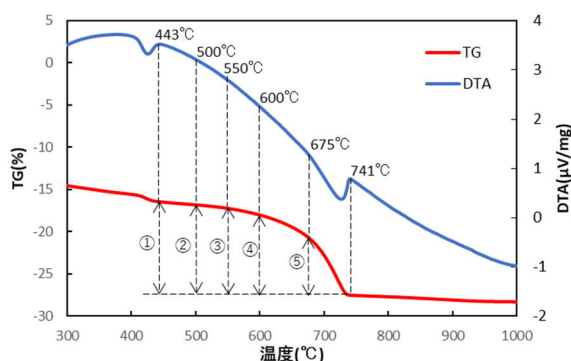


図-1 TG-DTA 法による解析方法

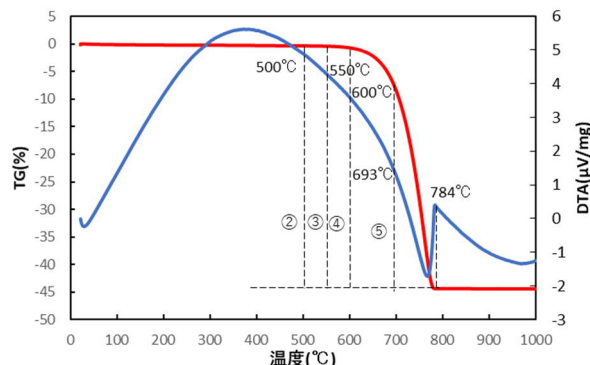


図-2 CaCO<sub>3</sub> 試薬の TG-DTA の測定結果

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 TG-DTA 曲線のパターン

##### (1) CaCO<sub>3</sub> 試薬

CaCO<sub>3</sub> 試薬の TG-DTA の測定結果を図-2 に示す。CaCO<sub>3</sub> 試薬は、水酸化カルシウムが含まれていないため、Case①の解析方法は適用できなかった。CO<sub>2</sub> 固定量の算出値は、Case②で 43.99%、Case③で 43.92%、Case④で 43.63%となり、これらの解析方法による差異はほとんど認められず、理論値 43.75~43.97%と比較しても同等の

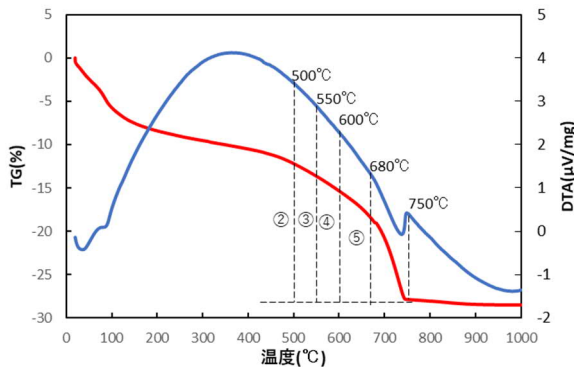


図-3 セメントペーストの TG-DTA の測定結果例  
(W/C50%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 0-5mm\_7day)

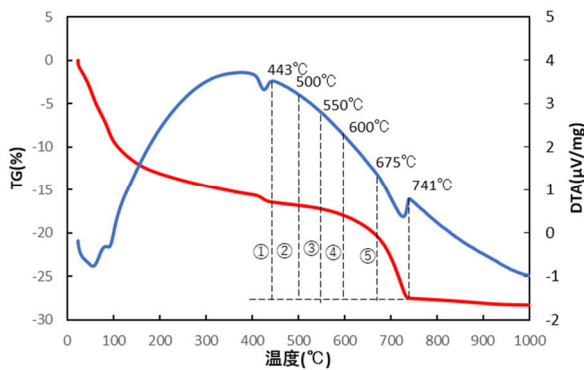


図-4 セメントペーストの TG-DTA の測定結果例  
(W/C50%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 5-10mm\_7day)

値であった。一方で、脱炭酸反応に起因する DTA 曲線の吸熱ピークの反応開始温度である 693°C を開始温度とした Case⑤の CO<sub>2</sub> 固定量は 37.30% となり理論値や他の Case による解析方法より小さい値となった。

##### (2) セメントペースト試料

養生方法や配合などの違いにより、セメントペースト試料を TG-DTA で測定した時に、得られる TG-DTA 曲線のパターンを確認した。セメントペースト試料の TG-DTA の測定結果の一例を図-3~図-7 に示す。

図-3 に示す W/C50%、CO<sub>2</sub> 濃度 10%、深さ 0-5mm、材齢 7 日の試料は、DTA 曲線において水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークが認められなかったため Case①では CO<sub>2</sub> 固定量を評価できなかった。CO<sub>2</sub> 固定量の算出値は、Case②で 15.65%、Case③で 14.40%、Case④で 12.48% となり、開始温度を 500~600°C の範囲で変化させた場合でも得られる値が異なっていた。Case⑤で吸熱ピークの反応開始温度である 680°C を開始温度に設定した場合の CO<sub>2</sub> 固定量は 8.85% となり、他のケースに比べて小さい値となった。セメントペーストは、CaCO<sub>3</sub> 試薬に比べて 500°C より低い温度範囲から質量減少量の変化率が大きく、解析に用いる開始温度の違いにより算

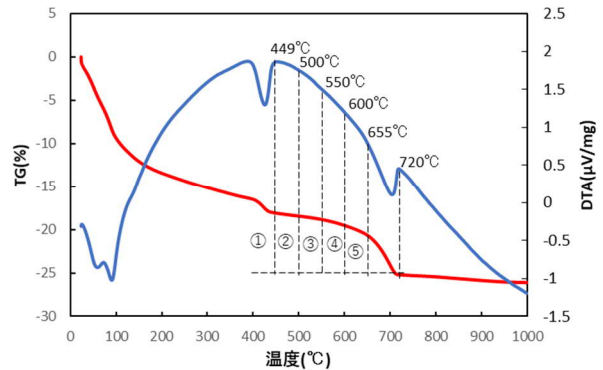


図-5 セメントペーストの TG-DTA の測定結果例  
(W/C40%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 5-10mm\_7day)

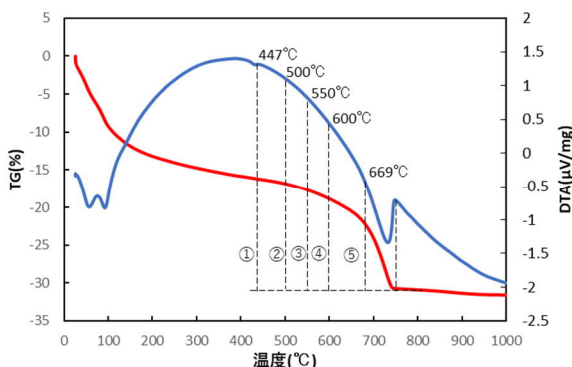


図-6 セメントペーストの TG-DTA の測定結果例  
(W/C50%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 5-10mm\_28day)

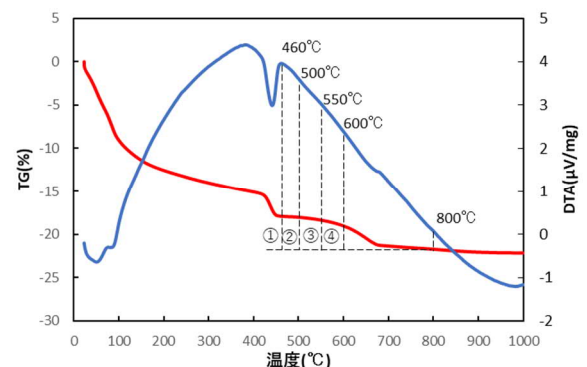
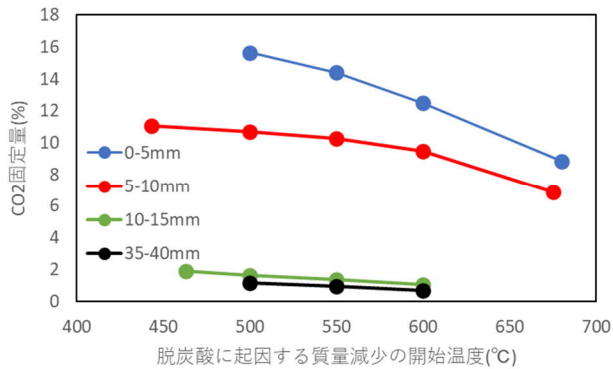
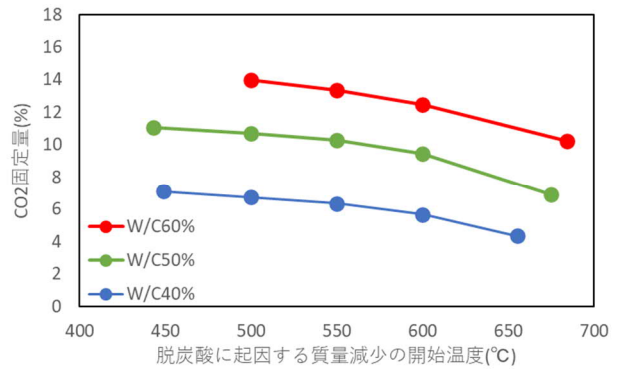


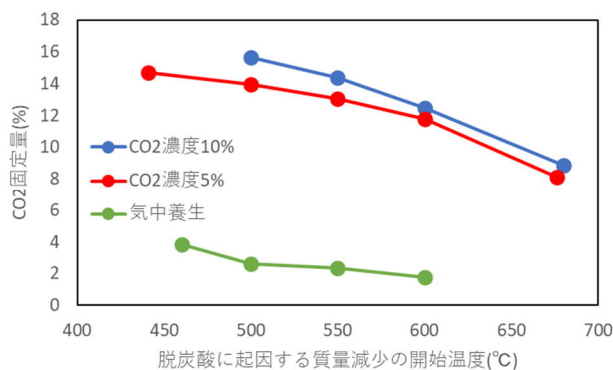
図-7 セメントペーストの TG-DTA の測定結果例  
(W/C50%\_気中養生\_深さ 0-5mm\_7day)



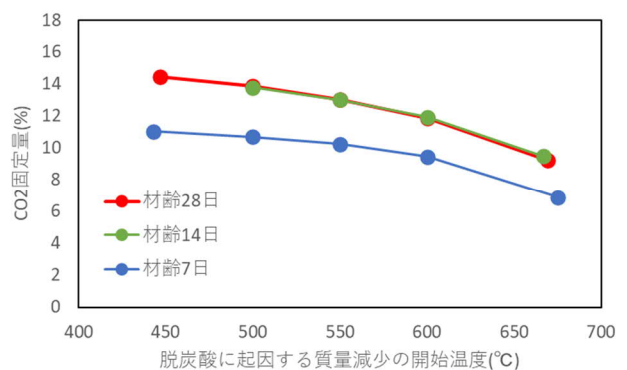
(a) W/C50%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_7day(深さ方向の影響)



(b) CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 5-10mm\_7day(W/C の影響)



(c) W/C50%\_深さ 0-5mm\_7day(CO<sub>2</sub> 濃度の影響)



(d) W/C50%\_CO<sub>2</sub> 濃度 10%\_深さ 5-10mm(材齢の影響)

図-8 TG-DTA 法における脱炭酸に起因する質量減少の開始温度と CO<sub>2</sub> 固定量の算出値の関係

出される CO<sub>2</sub> 固定量に大きな差異が生じた。既往の研究では 105~1000°C の間でケイ酸カルシウム水和物、アルミン酸カルシウム水和物およびその他の少量の水和物の脱水による質量減少が継続的に生じると報告されている<sup>9)</sup>。セメントペースト試料を TG-DTA で測定した場合は、これらの水和物の脱水による質量減少を CO<sub>2</sub> として加算している可能性があると考えられる。

図-4 および図-5 に示す CO<sub>2</sub> 濃度 10%、深さ 5-10mm、材齢 7 日で W/C50% および 40% の試料は、水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークが認められ、同様な TG-DTA 曲線が得られていた。W/C50% の CO<sub>2</sub> 固定量の算出値は、Case①で 11.06%、Case④で 9.48% であり、図-3 に示す深さ 0-5mm の試料より小さいものの、1.58% の差異があった。また、Case⑤で吸熱ピークの反応開始温度を 675°C とした時の CO<sub>2</sub> 固定量は 6.90% となり、さらに低い値となった。

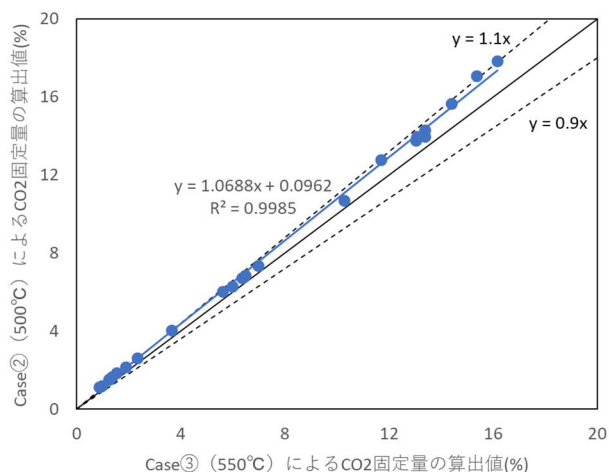
図-6 に示す W/C50%、CO<sub>2</sub> 濃度 10%、深さ 5-10mm、材齢 28 日の試料は、水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークが小さくなっていた。炭酸化の進行に伴い水酸化カルシウムが炭酸化したと推測される。CO<sub>2</sub> 固定量の算出値は、Case①で 14.45%、Case④で 11.86% と

なり、図-4 に示す材齢 7 日の傾向より差異が大きくなった。また、Case⑤で吸熱ピークの反応開始温度を 669°C とした時、CO<sub>2</sub> 固定量は 9.27% となり、さらに低い値となった。

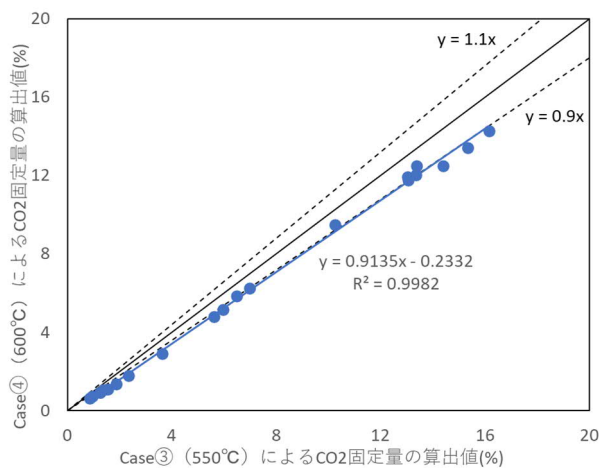
図-7 に示す気中養生を行った W/C50%、深さ 5-10mm、材齢 7 日の試料は、DTA 曲線において水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークは認められたものの、CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸反応に起因する吸熱ピークは不明瞭であった。この傾向は CO<sub>2</sub> 固定量が数% 程度の小さい場合に顕著であった。

水酸化カルシウムの脱水反応に起因する吸熱ピークの終点が 460°C であるため、Case①の CO<sub>2</sub> 固定量は 3.82% と算出された。一方で、Case④の固定量は 1.78% であり、Case①と比べて 2 倍以上の乖離が認められた。この試料においても、CO<sub>2</sub> 固定量の算出値に他の水和物の脱水反応による質量減少を含んでいる可能性があることから、開始温度の設定の違いにより算出される CO<sub>2</sub> 固定量に差異が生じていると考えられる。

いずれのケースにおいても、TG 曲線は 700°C 以上でほぼ横ばいに推移していた。このため、便宜上、終了温度は 800°C として取り扱っても、CO<sub>2</sub> 固定量の算出値に大



(a)Case③ (550°C) と Case② (500°C) の比較



(b) Case③ (550°C) と Case④ (600°C) の比較

図一9 各解析方法によるCO<sub>2</sub>固定量の算出値の比較

きな影響は生じないと考えられる。

### 3.2 解析方法による影響

今回測定した全ての試験ケース(深さ方向, W/C, CO<sub>2</sub>濃度, 材齢)におけるCO<sub>2</sub>固定量の算出値をTG-DTA法による脱炭酸に起因する質量減少の開始温度ごとに比較して図一8に示す。開始温度を低く設定するほど, 算出されるCO<sub>2</sub>固定量は大きくなる傾向にある。また, CO<sub>2</sub>固定量が大きいほど, 開始温度による差異が大きくなった。一方で, W/Cや材齢が異なっても, 開始温度の設定により特異なCO<sub>2</sub>固定量が算出されるおそれは小さいものと考えられる。

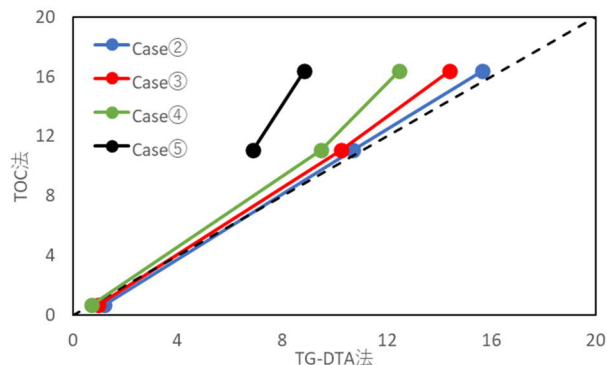
次に, 解析方法の違いによる誤差がどの程度であるかを把握するために, 各解析方法によるCO<sub>2</sub>固定量の算出値の比較を行った。横軸にCase③(開始温度を550°C)をとり, 縦軸にCase②(開始温度を500°C)およびCase④(開始温度を600°C)をとったグラフを図一9にそれぞれ示す。各解析方法によるCO<sub>2</sub>固定量の算出値は概ね線形関係にあり高い相関があるが, 図一8で確認しているように一対一で対応はしておらず, CO<sub>2</sub>固定量が大きいほどその誤差は大きい傾向にある。また, Case③を基準にした場合, Case②は約7%大きく, Case④で約9%小さくなり, 1割程度の誤差であることが確認できた。

### 3.3 TG-DTA法とTOC法による比較

TG-DTA法の各解析方法とTOC法により算出したCO<sub>2</sub>固定量の比較を図一10に示す。TG-DTA法によるCO<sub>2</sub>固定量はTOC法によるCO<sub>2</sub>固定量より小さく算出された。CO<sub>2</sub>固定量が大きいほどTG-DTA法とTOC法の算出値の乖離は大きくなった。TOC法と最も乖離が少ないのはCase②による解析方法であった。ただし, 先述したように質量減少の開始温度を500°Cとする解析方法は, 温度

範囲が広がるため他の水和物の脱水反応による質量減少量を含んでいる可能性が高く, 本来の評価対象であるCaCO<sub>3</sub>由来のCO<sub>2</sub>を正確に定量できていない恐れがある。TOC法によるCO<sub>2</sub>固定量はあらゆる炭酸塩を評価対象としており, CaCO<sub>3</sub>以外の形態で存在するCO<sub>2</sub>を定量することが可能である。例えば, 炭酸マグネシウム, モノカーボネート(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O), ヘミカーボネート(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5CaCO<sub>3</sub>·0.5Ca(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)などの結晶質の炭酸塩や, 非晶質のケイ酸カルシウム炭酸水素塩<sup>10)</sup>や, ゲル状水和物に吸収されたCO<sub>2</sub>が存在すること<sup>11)</sup>が考えられる。特に, 非晶質のケイ酸カルシウム炭酸水素塩は, 500°C未満の温度で脱炭酸を生じる可能性が示唆されており<sup>10)</sup>, TG-DTA法によるCaCO<sub>3</sub>由来の脱炭酸反応の温度範囲だけでは網羅できていないCO<sub>2</sub>が存在すると推測される。なお, 今回の検討では, TOC法での測定点が少ないため, 今後はよりサンプル数を増やした比較検討を行うことも必要である。

以上を踏まえ, CO<sub>2</sub>固定量を算出するためのTG-DTA



図一10 TG-DTA法とTOC法による比較

法による解析方法について考察する。Case①は水酸化カルシウムが含まれない場合、Case⑤はCaCO<sub>3</sub>由来の脱炭酸反応に起因するDTA曲線の吸熱ピークが不明瞭な場合は適用できず、限定的な解析方法となってしまう。さらに、Case⑤はTOC法による算出値と比較しても大きな乖離があることから不適であると判断できる。TOC法との比較を考慮した場合、本検討の範囲においてはCase②によるCO<sub>2</sub>固定量の算出値が最もよく一致していた。ただし、TG-DTA法による解析方法では前提として、CaCO<sub>3</sub>由来のCO<sub>2</sub>を評価対象としている。先述したようにTG-DTA法による算出値は他の水和物からの脱水量を含んでいる可能性があるため、TOC法による算出値と一致していても、必ずしもTG-DTA法による算出値がCO<sub>2</sub>固定量を正しく評価できているとは限らない。各試験条件において、TG-DTA法による評価だけでは、CO<sub>2</sub>固定量の算出値が真値であるかの判断は困難であり、他の分析手法と組み合わせた検討を行うのが適切と考えられる。

既往の研究では、TG-DTA法によるCaCO<sub>3</sub>由来の脱炭酸反応に起因する質量減少の開始温度を500～600℃の温度範囲とした例が多い<sup>4)</sup>。本研究での検討結果から、開始温度を550℃とすれば、CO<sub>2</sub>固定量の算出値の誤差を1割程度に抑えられている。このため、安定的に真値からの誤差を小さくさせるうえでは、質量減少の開始温度を550℃に固定するのも対応策のひとつと考えられる。

また、測定精度の向上の観点からは、同時熱重量-質量分析法(TG-DTA-MS)を利用することが考えられる。TG-DTA-MSでは、前段のTG-DTAで加熱した際に発生したガス分子を質量分析計で検出することで、発生したガスの分子種を同定することができる<sup>12)</sup>。したがって、各温度範囲における熱分解に伴う質量減少がどの化学種に起因するものかを考慮することができる。今後はTG-DTA-MSを活用し、より精度よくCO<sub>2</sub>固定量を評価する解析方法について検討していく必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、TG-DTAの解析方法の違いが、算出されるCO<sub>2</sub>固定量に及ぼす影響を検証した。またTOC法により評価した定量値との比較も行った。本研究の範囲で得られた知見を以下に示す。

- (1) 脱炭酸に起因する質量減少の開始温度を550℃に設定した場合に算出されるCO<sub>2</sub>固定量は、開始温度を500℃あるいは600℃とした場合に比べて1割程度異なることがある。また、算出されるCO<sub>2</sub>固定量が大きい試料ほど、開始温度の設定の違いにより得られるCO<sub>2</sub>固定量の差が大きくなる傾向にある。
- (2) TOC法によるCO<sub>2</sub>固定量の算出値と比較すると、TG-DTA法で質量減少の開始温度を500℃とした解

析方法が最も近い値となった。ただし、TG-DTA法による算出値は他の水和物からの脱水量を含んでいる可能性があるため、TOC法による算出値と一致していても、必ずしもTG-DTA法による算出値が正しいCO<sub>2</sub>固定量であるとは限らない。

#### 参考文献

- 1) 経済産業省：カーボンリサイクル技術ロードマップ，2021.7
- 2) 安田僚介，島崎大樹，七澤章，森泰一郎：炭酸化を受けたセメント系材料中のCO<sub>2</sub>含有率評価に向けた分析方法の検討，セメント・コンクリート論文集，No.75，pp.442-447，2021
- 3) 横川勇輝，横関康祐：炭酸化ペーストの固定炭素量分布に関する研究，第76回セメント技術大会講演要旨，pp.34-35，2022
- 4) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化したセメント系材料におけるCO<sub>2</sub>固定量の評価手法および物性変化に関する研究，土木学会論文集，Vol.77，No.2，pp.37-54，2021
- 5) 黒田泰弘，菊池俊文：解体コンクリートによる二酸化炭素の固定，コンクリート工学論文集，Vol.20，No.1，pp.15-22，2009
- 6) Chang,C.F. and Chen,J.W.：The experimental investigation of carbonation depth，Cement and Concrete Research，Vol.36，No.9，pp.1760-1767，2006
- 7) 新杉匡史，新大軌，樋口隆行，坂井悦郎：低熱ポルトランドセメント-CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-膨張材系の水和生成物と表面炭酸化した硬化体の溶脱抵抗性と塩化物イオン浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，No.70，pp.162-168，2016
- 8) 梅津真見子，黒川大亮，森泰一郎，坂井悦郎：セメント硬化体のCO<sub>2</sub>吸収と生成物の変化，セメント・コンクリート論文集，No.75，pp.34-41，2021
- 9) B.K.Marsh，R.L.Day：Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes，Cement and Concrete Research，Vol.18，pp.301-310，1988
- 10) S.Goto，K.Suenaga，T.Kado，M.Fukuhara：Calcium Silicate Carbonation Products，Journal of the American Ceramic Society，Vol.78，Issue.11，pp.2867-2872，1995
- 11) 坂井悦郎，盛岡実，山本耕三，張璽，大場陽子，大門正機：低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応，日本セラミック協会学術論文誌，Vol.107，No.1246，pp.561-566，1999
- 12) 伊佐公男，長谷川寛，有井忠：TG-MS：同時熱重量-質量分析法を用いた発生気体分析，熱測定，Vol.22，No.2，pp.160-167，1995