

# 論文 TG-DTA および湿式分析によるセメント系材料に対する CO<sub>2</sub> 固定量評価手法に関する基礎的検討

湊 大輔\*1・森永 祐加\*2・井野場 誠治\*3・山本 武志\*4

**要旨**：セメント系材料における CO<sub>2</sub> 固定量評価手法の精度向上を目的として TG-DTA および湿式分析による CO<sub>2</sub> 固定量評価手法に関する基礎的検討を行った。試薬の CaCO<sub>3</sub> を数種類の粉体に置換した試料を用いてデータを蓄積し、TG-DTA における CO<sub>2</sub> 固定量解析に用いる CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸温度範囲の最適化を行った。TG-DTA と湿式分析法の結果を比較し、これらの手法の適応範囲に関する基礎的な知見を蓄積した。

**キーワード**：JIS, TG-DTA, 湿式分析, CO<sub>2</sub> 固定量評価, カーボンニュートラル

## 1. はじめに

セメント系材料に対する CO<sub>2</sub> 固定はカーボンニュートラル社会の実現のための重要な課題であることに疑いの余地はない。課題解決のためには固定された CO<sub>2</sub> 量を精度良く測定する手法の規格化が不可欠である。本研究ではセメント系材料に対する CO<sub>2</sub> 固定量測定手法として最も一般的な手法の 1 つである TG-DTA と他分野で JIS 化がなされている湿式分析法の 2 つを取り上げて検討した。

セメント系材料に対する TG-DTA の利用は 1970 年代頃より始まり、例えば Schneider<sup>1)</sup>らはセメント系材料の熱分解挙動を TG-DTA を用いて測定し、熱分解と高温での強度を関連付けた。また、Ramachandran<sup>2)</sup>らは Ca(OH)<sub>2</sub> から CaO+H<sub>2</sub>O への分解によって生じるピーク面積を決定することによって、硬化セメント中の Ca(OH)<sub>2</sub> 量を推定する手法を提案した。1980 年代に入りセメント系材料の劣化が問題化して以来、TG-DTA は中性化の測定にも用いられるようになった。しかしながら、TG-DTA はその測定原理から、コンクリートのような複合系材料の場合には、使用材料由来の多様な反応が連続的に生じるため、適切な温度範囲について諸説ある<sup>3-6)</sup>。Géraldine<sup>7)</sup>らや取違<sup>8)</sup>らのまとめによると、TG-DTA におけるセメント系材料からの CO<sub>2</sub> の脱離が開始する温度は論文によって 500°C-700°C の範囲のバラツキがあり、脱離が終了する温度は 750°C-1000°C の範囲のバラツキがあるとしている。このため、セメント種や混和材種などによって試料から CO<sub>2</sub> が脱離する温度範囲を正確に把握することが重要である。湿式分析は JIS R 9101 で規格化されている水酸化ナトリウム溶液吸収-塩酸滴定法を参考にした CO<sub>2</sub> 固定量測定法であり、高価な測定機器を必要とせず基本的な化学分析の知識があれば比較的簡便に測定を行うことができる特長を持つ。その詳細は鈴木ら<sup>9)</sup>の報告に示

されており、湿式分析では装置構成に起因するキャリアガス流量調整を適切に行うことで安定した評価が可能で、TG-DTA の結果と高い相関があることを報告している。その一方で、いまだ適応範囲や精度等の検討は十分ではなく、さらなる知見の蓄積が必要である。

本研究では、はじめに珪石粉や研究用普通ポルトランドセメント（研究用 OPC）などの数種の粉体に対し CaCO<sub>3</sub> を一定の割合で加えた粉体試料を対象に、TG-DTA および湿式分析を用いて CO<sub>2</sub> 量を測定することで、これらの測定方法の粉体種による測定精度の違いを検討した。さらに、硬化セメントペーストなどを促進炭酸化処理した試験体に対しても同様の手法で測定を行い、セメント系材料における CO<sub>2</sub> 固定量評価手法に関する基礎的な知見を整理した。

## 2. 実験概要

### 2.1 試料の作成

#### (1) 粉体試料

基本となる粉体（母材）として、表-1 に示す研究用 OPC、普通ポルトランドセメント（OPC）、珪石粉、フライアッシュ（FA）、高炉スラグ（Slag）、膨張材(Ca(OH)<sub>2</sub>/CH 系)、膨張材(Ettringite/AFt 系)および MgCO<sub>3</sub> を用いて、CaCO<sub>3</sub> を 0%（混和無し）から 100%（全て CaCO<sub>3</sub>）まで質量比 5% 刻みで混和した。MgCO<sub>3</sub> を検討に加えた理由は OPC やスラグ中に CaCO<sub>3</sub> 以外の炭酸塩として含有される可能性があるためである。試料は測定までグローブボックス内にて窒素雰囲気下で保管した。

#### (2) 促進炭酸化セメントペースト試料

促進炭酸化セメントペースト試料は OPC を用いて水セメント比 35% で作製した。φ50×100 mm の円柱型枠に打設し、3 日間気中養生を行った後に脱型し飽和

\*1 一般財団法人 電力中央研究所 サステナブルシステム研究本部 主任研究員 (正会員)  
 \*2 一般財団法人 電力中央研究所 サステナブルシステム研究本部 主任研究員 (非会員)  
 \*3 一般財団法人 電力中央研究所 サステナブルシステム研究本部 上席研究員 (非会員)  
 \*4 一般財団法人 電力中央研究所 サステナブルシステム研究本部 上席研究員 (正会員)

Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中で 182 日間養生した。養生後 5 mm 角に粗粉砕し促進炭酸化槽を用いて 20 °C, 相対湿度 60%, CO<sub>2</sub> 濃度 5% の条件で 1, 3, 7, 28 および 56 日炭酸化を行った。炭酸化が終了した試料は 48 時間 D-Dry 乾燥を行ったのち遊星ボールミルを用い試料全量が 150 μm のふるいを通過するまで繰り返し粉砕した。粉砕が終了した試料は再度 48 時間 D-Dry 乾燥を行い、測定までグローブボックス内にて窒素雰囲気下で保管した。

表-1 粉体種と製造元

粉体種	製造元
研究用OPC	セメント協会
OPC	太平洋セメント
珪石粉	竹折鉱業所/CFシリカフラワーM
FA	東北発電工業/C種
Slag	デイ・シイ/セラメントCR
膨張材(CH系)	太平洋マテリアル/ハイパーエキスパン
膨張材(Aft系)	デンカ/パワー-CSA タイプS
CaCO <sub>3</sub>	富士フィルム和光純薬/99.95%
MgCO <sub>3</sub>	BLD Pharmatech Ltd/98%

## 2.2 CO<sub>2</sub> 固定量評価手法

### (1) TG-DTA

TG-DTA は島津製作所社製 DTG-60H を用いて、開始温度を室温 (およそ 23 °C), 最高温度を 1000 °C, 昇温速度を 20 °C/min として N<sub>2</sub> ガス雰囲気 (純度: 99.99%) で行った。サンプルホルダは白金パンを用いて、試料重量は 20 ± 0.005 mg の範囲で測り取った。500-1000 °C における任意の範囲の質量減少量を CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸によるものと仮定して、式 (1) によって試料中の CO<sub>2</sub> 量を求め比較した。

$$S = m_1 / m_0 \times 100 \quad (1)$$

ここに、S : 測定用試料中の二酸化炭素の測定値 (%), m<sub>1</sub> : 解析温度範囲の質量減少量 (mg), m<sub>0</sub> : 測定試料の量り採り量 (mg)

また、1 試料に対し 3 回測定を行いその平均を測定値とした。

### (2) 湿式分析

湿式分析は、JIS R 9101 で規格化されている水酸化ナ

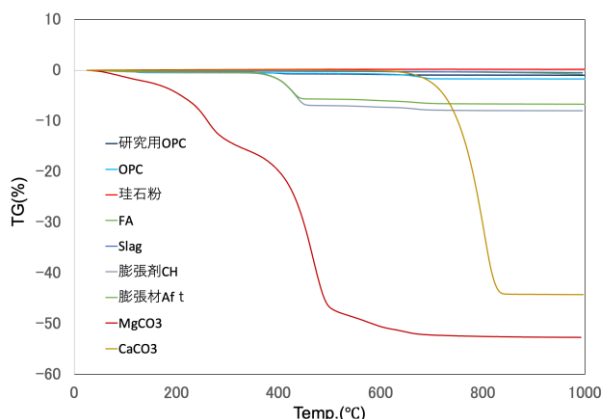


図-1 母材と CaCO<sub>3</sub> 置換率 0% の TG 曲線 - 1616 -

トリウム溶液吸収-塩酸滴定法を参考に、試料を塩酸で分解し、生成した CO<sub>2</sub> を水酸化ナトリウム・塩化バリウム溶液中に導入して吸収させ、塩酸標準溶液で滴定する分析方法である。本研究では先行研究<sup>9)</sup>に準じて試験を行い、式 (2) によって試料中の CO<sub>2</sub> 量を求めた。

$$S = ((V_B - V_S) \times 0.10 / 1000 \times f \times 1/2 \times 44.01) / m \times 100 \quad (2)$$

ここに、S : 測定用試料中の二酸化炭素の測定値 (%), V<sub>B</sub> : ブランク測定における塩酸の滴定量 (mL), V<sub>S</sub> : サンプル測定における塩酸の滴定量 (mL), 0.10 : 塩酸標準溶液の濃度 (mol/L), f : 塩酸標準溶液のファクター, 1/2 : 塩酸と炭酸の価数の違いによる係数, 44.01 : 二酸化炭素の分子量 (g/mol), m : 測定試料の量り採り量 (g)

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 粉体試料

#### (1) TG-DTA

図-1 に全ての粉体試料 (CaCO<sub>3</sub> 置換率 0%) の TG 曲線を、図-2 に DTG 曲線を示す。OPC, 研究用 OPC, 珪石粉および Slag では全測定温度範囲において著しい質量減少は見られなかったが、OPC と珪石から 100 °C, 400 °C および 650 °C 付近にわずかな質量減少が認められた。膨張材(CH系)および膨張材(Aft系)では 400 °C 付近から質量減少が生じ、それ以降 650 °C 付近でわずかに質量減少が生じた。これらの材料において、100 °C 付近の質量減少は表面付着水等に、400 °C 付近の質量減少は Ca(OH)<sub>2</sub> の分解、650 °C は CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸によるものと考えられる<sup>10)</sup>。図-2 に珪石粉, FA および Slag の DTG 曲線に関して 550-1000 °C の範囲を拡大して示す。FA では 850 °C 以降も僅かに質量減少が継続している。これは FA 中の NaCl 等のアルカリ塩類の揮発によるものと考えられる<sup>11)</sup>。MgCO<sub>3</sub> はおよそ 50 °C から質量減少が見られ、およそ 270 °C と 450 °C において大きく質量減少が生じ、僅かではあるが 650 °C 程度まで減少傾向は続いた。MgCO<sub>3</sub> の脱炭酸は 350-500 °C の範囲で生じ、その他の温度域では質量減少は生じない<sup>12)</sup> ことが報告されている

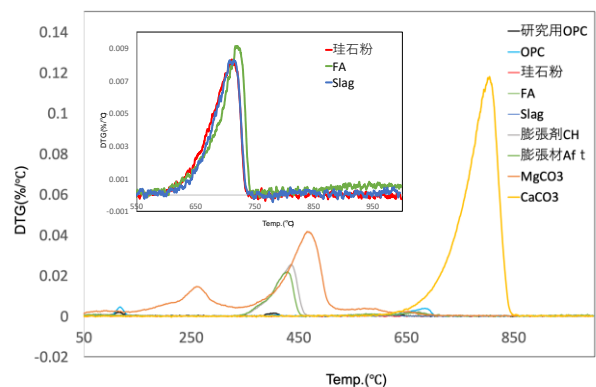


図-2 母材と CaCO<sub>3</sub> 置換率 0% の DTG 曲線

が、本研究で用いた  $MgCO_3$  の脱炭酸挙動はこれと異な  
 った。また、本研究で用いた  $CaCO_3$  はおよそ  $600-850\text{ }^\circ\text{C}$   
 の範囲で質量減少が生じた。

次に、TG-DTA 測定結果についての捕捉率を式 (3) に  
 よって定義した。

$$\alpha = Ar/Ai \quad (3)$$

ここに、 $\alpha$  : 捕捉率 (%)， $Ar$  : TG-DTA によって求め  
 た  $CO_2$  量， $Ai$  :  $CaCO_3$  置換率から計算した  $CO_2$  量の理論  
 値

捕捉率は式 (1) による解析時の  $CaCO_3$  の脱炭酸温度  
 範囲の設定 (解析温度範囲) によって異なると考えられ  
 るため、本研究では開始温度を  $500-700\text{ }^\circ\text{C}$ ，終了温度を  
 $750-1000\text{ }^\circ\text{C}$  として、解析温度範囲と捕捉率の関係を考察  
 した。

図-3 に珪石粉に  $CaCO_3$  を置換した試料の解析温度範  
 囲と捕捉率の関係を示す。なお、ここでは  $CaCO_3$  置換率  
 5, 10, 15, 20, 50, 60, 70, 80, および 100% を代表値  
 として示す。捕捉率  $100 \pm 1\%$  の範囲を良好な捕捉率が得  
 られる解析温度範囲として定義し赤で示した。  $CaCO_3$  置  
 換率 5% において良好な捕捉率が得られる解析開始温度

範囲は非常に狭く、ほぼ一義的に  $650\text{ }^\circ\text{C}$  に決定される。  
 低  $CaCO_3$  置換率では、母材に含有される炭酸塩等の不純  
 物等の分解による質量減少の影響が、高  $CaCO_3$  置換率よ  
 りも大きく解析結果に作用するためと考えられる。一方  
 で、 $CaCO_3$  置換率 5% において捕捉率は解析終了温度に  
 大きな影響を受けなかった。  $CaCO_3$  置換率 10% では、解  
 析開始温度を  $575-625\text{ }^\circ\text{C}$  とすれば解析終了温度に関わら  
 ず良好な捕捉率が得られる事が判った。  $CaCO_3$  置換率  
 15% および 20% では最適温度範囲がやや狭くなり、解析  
 開始温度はそれぞれ  $620-640\text{ }^\circ\text{C}$  および  $600-635\text{ }^\circ\text{C}$ ，解析  
 終了温度ともにおよそ  $770\text{ }^\circ\text{C}$  以上とすることで良好な  
 回収率が得られた。以降、  $CaCO_3$  置換率の上昇とともに  
 良好な捕捉率が得られる温度範囲は大きくなり、 やや  
 $CaCO_3$  置換率によってバラツキはあるものの、  $CaCO_3$  置  
 換率 50% を超えると解析開始温度  $500-625\text{ }^\circ\text{C}$ ，解析終了  
 温度  $850-1000\text{ }^\circ\text{C}$  でおおむね良好な捕捉率を得ることが  
 判った。図-4 に研究用 OPC，OPC，FA，Slag，膨張材

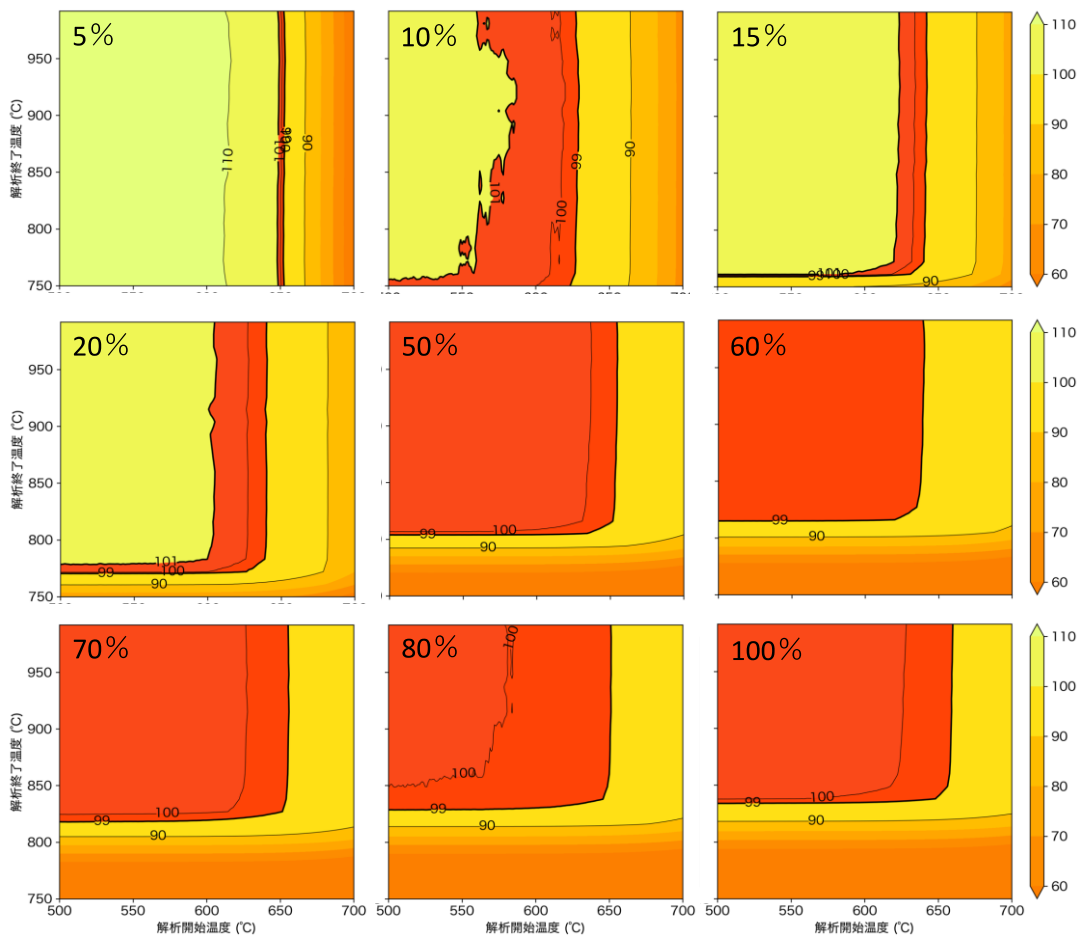


図-3 TG-DTA 測定における  $CaCO_3$  の脱炭酸温度範囲  
 (解析温度範囲) と捕捉率の関係 (珪石粉に  $CaCO_3$  を置換した試料)

(CH系), 膨張材(AFt系)およびMgCO<sub>3</sub>のCaCO<sub>3</sub>置換率5%の解析温度範囲と捕捉率の関係を示す。OPC, 研究用OPC, 膨張材(AFt系), 膨張材(CH系), およびMgCO<sub>3</sub>では珪石粉と同様に, 良好な捕捉率が得られる解析開始温度範囲がほぼ一義的に決定された。その温度はOPCで約695℃, 研究用OPCで約675℃, 膨張材(AFt系)で約676℃, 膨張材(CH系)で約677℃, MgCO<sub>3</sub>で約677℃であった。OPCのみ温度がおおよそ20℃高かったのは, CaCO<sub>3</sub>がOPCにそもそも含有されている影響と考えられる。一方で, 解析終了温度は750-1000℃の範囲で捕捉

率に大きな影響を示さなかった。また, FAにおいては, 解析開始温度によって適切な捕捉率を得られる解析終了温度が変化することが示された。図-2においてFAは850℃以降も質量減少することを示した。このため, 解析終了温度を高温側に設定すると, これに連動して適切な捕捉率を得るための解析開始温度も高温側にシフトしたと考えられる。この傾向は僅かながらSlagでも認められたが, DTG曲線では850℃以降の質量減少は顕著で

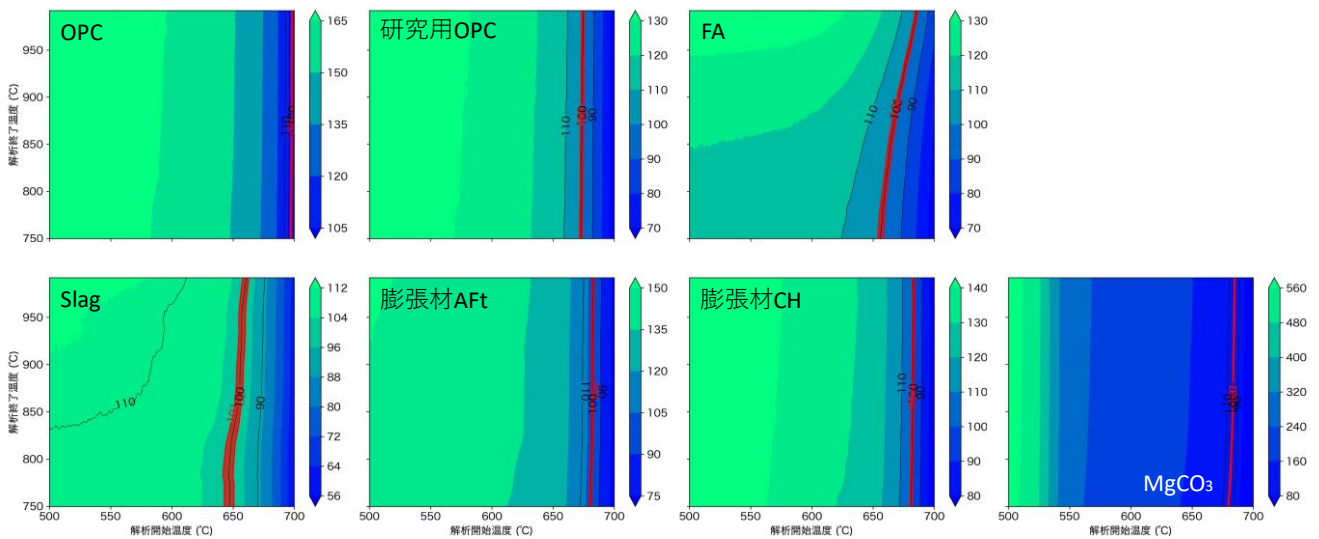


図-4 TG-DTA測定におけるCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸温度範囲(解析温度範囲)と捕捉率の関係

(研究用OPC, 普通ポルトランドセメント(OPC), フライアッシュ(FA), 高炉スラグ(Slag), 膨張材(CH系), 膨張材(AFt系)およびMgCO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>置換率5%)

表-2 脱炭酸温度を550-850℃とした際の全ての粉体試料のCO<sub>2</sub>量

CaCO <sub>3</sub> 置換率 (mass%)	置換率から計算した CO <sub>2</sub> 量(mass%)	CO <sub>2</sub> 量(%)															
		研究用OPC		OPC		珪石粉		FA		Slag		膨張材(CH)		膨張材(AFt)		MgCO <sub>3</sub>	
		測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值	測定値	補正值
0.0	0.0	0.2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0	0.9	0.0	1.0	0.0	3.8	0.0
5.0	2.2	2.7	2.5	3.4	2.4	2.4	2.4	2.6	2.3	2.3	2.1	3.1	2.2	3.2	2.2	6.0	2.2
10.0	4.4	4.0	3.8	5.5	4.5	4.4	4.4	4.8	4.5	4.5	4.3	5.1	4.2	5.0	4.0	7.7	3.9
15.0	6.6	6.8	6.6	7.6	6.6	6.8	6.8	6.9	6.6	6.7	6.5	7.3	6.4	7.3	6.3	10.1	6.3
20.0	8.8	8.9	8.7	9.6	8.6	8.9	8.9	9.0	8.7	8.9	8.7	9.4	8.5	9.2	8.2	12.0	8.2
25.0	11.0	11.3	11.1	11.8	10.8	10.9	10.9	11.1	10.8	11.2	11.0	11.4	10.5	10.9	9.9	14.6	10.8
30.0	13.2	13.3	13.1	13.9	12.9	13.2	13.2	13.3	13.0	13.3	13.1	13.6	12.7	13.6	12.6	15.9	12.1
35.0	15.4	15.7	15.5	16.3	15.3	15.5	15.5	15.6	15.3	15.6	15.4	15.7	14.8	15.8	14.8	17.8	14.0
40.0	17.6	17.8	17.6	18.4	17.4	17.7	17.7	17.9	17.6	17.8	17.6	17.8	16.9	18.2	17.2	20.0	16.2
45.0	19.8	20.0	19.8	20.6	19.6	19.9	19.9	19.8	19.5	19.8	19.6	19.9	19.0	20.2	19.2	22.0	18.2
50.0	22.0	22.1	21.9	22.6	21.6	22.2	22.2	22.4	22.1	22.0	21.8	22.0	21.1	21.8	20.8	23.8	20.0
55.0	24.2	24.3	24.1	24.8	23.8	24.3	24.3	24.5	24.2	24.8	24.6	24.2	23.3	24.5	23.5	25.9	22.1
60.0	26.4	26.6	26.4	27.0	26.0	26.4	26.4	26.3	26.0	26.8	26.6	26.3	25.4	26.5	25.5	27.9	24.1
65.0	28.6	29.0	28.8	29.1	28.1	28.8	28.8	28.5	28.2	28.8	28.6	28.8	27.9	29.1	28.1	29.7	25.9
70.0	30.8	31.0	30.8	31.4	30.4	30.9	30.9	31.5	31.2	30.8	30.6	30.6	29.7	30.8	29.8	31.8	28.0
75.0	33.0	33.2	33.0	33.4	32.4	33.1	33.1	33.1	32.8	33.2	33.0	32.9	32.0	32.8	31.8	34.0	30.2
80.0	35.2	35.4	35.2	35.5	34.5	35.2	35.2	35.5	35.2	35.3	35.1	34.9	34.0	35.0	34.0	35.9	32.1
85.0	37.4	37.5	37.3	37.6	36.6	37.4	37.4	37.8	37.5	37.6	37.4	37.2	36.3	37.1	36.1	38.1	34.3
90.0	39.6	39.7	39.5	39.9	38.9	39.6	39.6	39.7	39.4	39.5	39.3	39.4	38.5	39.3	38.3	40.0	36.2
95.0	41.8	41.9	41.7	41.8	40.8	42.1	42.1	42.0	41.7	41.7	41.5	41.8	40.9	41.4	40.4	42.1	38.3
100.0	44.0	44.1	43.9	44.1	43.1	44.1	44.1	44.1	43.8	44.1	43.9	44.1	43.2	44.1	43.1	44.1	40.3

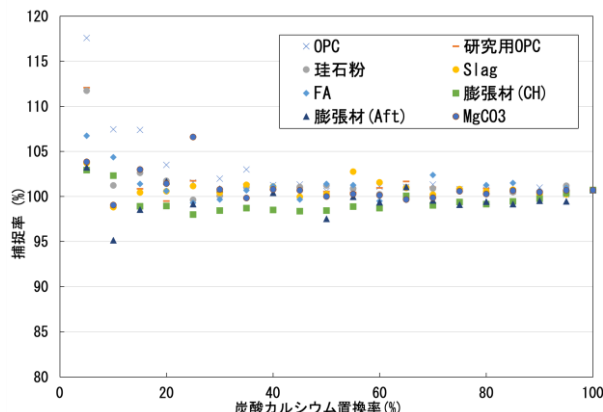
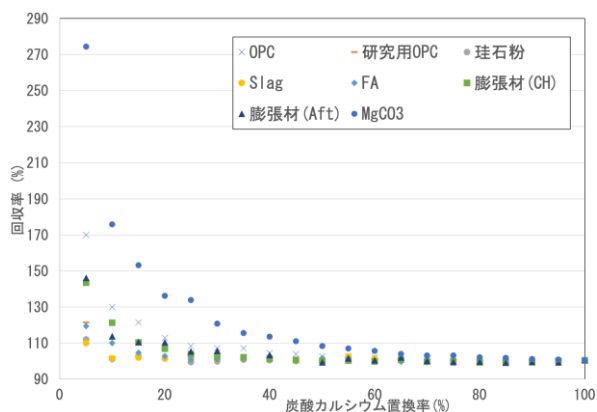


図-5 炭酸カルシウムの置換率と捕捉率の関係

はなかった。このように、TG-DTA において適切な捕捉率を得るための解析温度範囲のうち、特に解析開始温度は対象とする材料や配合によって変化することが示された。また、本研究で得られた最適解析温度範囲はあくまで本研究における昇温速度と試料重量における値である。このため、今後更に広範な材料・配合条件による試験を行い、解析温度範囲の最適化を行うことが必要と考えられる。

本研究では解析温度範囲として、解析開始温度を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分解が終了する温度として  $550^\circ\text{C}$ 、解析終了温度を FA のアルカリ塩の揮発における質量減少が生じる前の  $850^\circ\text{C}$  として  $\text{CO}_2$  量解析を行った。表-2 に全ての粉体試料の  $\text{CO}_2$  量を、図-5 (左) に捕捉率を示す。低置換率においてほぼ全ての材料で 100% を超過することとなった。これは、元来試料に含有される炭酸塩等の不純物の分解による質量減少量が加算されるためであると考えられる。 $\text{CaCO}_3$  置換率 0% において得られた測定値をブランク値としてその他の置換率から差し引いた補正值を表-2 に併記し、図-5 (右) に補正值を用いて計算した捕捉率を示す。全ての粉体試料で捕捉率が向上した。TG-DTA を用いた測定において、可能な限り材料に元より含有される  $\text{CO}_2$  量をブランク値として測定し、補正を行うことが望ましいことが示された。その一方で、OPC や珪石では補正を行っても低  $\text{CaCO}_3$  置換率においてやや測定値と理論値に差が見られた。今後は質量分析など

によって質量減少時に脱離する成分を測定することで、さらに精度上昇に資する知見を蓄積する予定である。

### (2) 湿式分析法

湿式分析法は OPC、珪石粉および  $\text{MgCO}_3$  に対し実施した。表-3 に試料条件と測定結果を示す。 $\text{MgCO}_3$  に関しては  $\text{CaCO}_3$  のみに由来する  $\text{CO}_2$  量の理論値と  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{MgCO}_3$  双方に含まれる  $\text{CO}_2$  量の理論値を併記した。珪石粉と OPC では比較的良好な結果が得られた一方で、 $\text{MgCO}_3$  は理論値と測定値が乖離した。これは湿式分析法では  $\text{MgCO}_3$  由来の  $\text{CO}_2$  が区別できないことが大きな要因であると考えられる。その一方で  $\text{MgCO}_3$  において測定値は  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{MgCO}_3$  双方に含まれる  $\text{CO}_2$  量の理論値よりも小さかった。本研究で用いた湿式分析法では試料内の全ての炭酸塩を  $\text{CO}_2$  ガスにできていない、もしくは発生した  $\text{CO}_2$  を全て捕捉できていない等の可能性があるが、詳細は今後の検討課題とする。

### (3) 手法の比較

図-6 に促進炭酸化セメントペースト試料の結果を併記する。促進炭酸化セメントペースト試料は炭酸化期間が 1~56 日であり、炭酸化期間によって試料中の  $\text{CO}_2$  量

表-3 試料条件と湿式分析法の測定値

母材	$\text{CaCO}_3$ 置換率	置換率から計算した $\text{CO}_2$ 量	測定値
OPC	10	4.4	5.6
	20	8.8	9.5
	30	13.2	13.8
珪石粉	10	4.4	4.8
	20	8.8	9.0
	30	13.2	13.1
$\text{MgCO}_3$	5	2.2 (51.8)	36.1
	10	4.4 (51.4)	35.2
	15	6.6 (51.0)	37.9

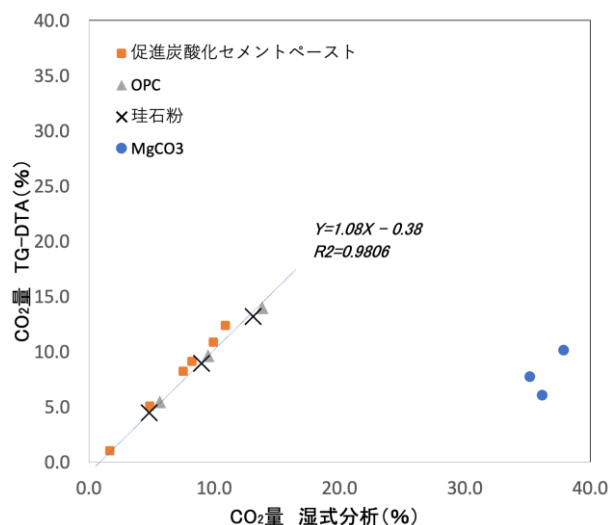


図-6 TG-DTA と湿式分析法との測定値

が異なるが、OPC および珪石粉の場合と同様に TG-DTA と湿式分析法との測定値がよく相関した。3 試料における TG-DTA と湿式分析法との測定値の  $R^2$  は 0.9806 であった。一方で  $MgCO_3$  では TG-DTA と湿式分析法との測定値の乖離が著しかった。 $MgCO_3$  の脱炭酸は 350-500 °C の範囲で生じる<sup>12)</sup> ため、本研究で定めた TG-DTA の解析温度範囲外であり、本来その影響は大きくないと考えられる。しかしながら、 $MgCO_3$  単体の TG-DTA 測定において  $CaCO_3$  を置換しない試料からも  $CO_2$  量が算出されており、 $MgCO_3$  に対する測定は  $CO_2$  量を過剰評価する傾向にある。一方で、湿式分析法では  $MgCO_3$  に由来する  $CO_2$  量を分離できないことから TG-DTA では除外できた  $MgCO_3$  の脱炭酸分も  $CO_2$  量として算出する事となる。このように、 $MgCO_3$  に関しては両手法ともに  $CO_2$  量を過剰評価する傾向があるがその程度の差によって、量手法の測定値に差が生じたと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、セメント系材料における  $CO_2$  固定量の評価手法について TG-DTA と湿式分析法を用いて、数種の材料に対する適用性を検討した。得られた成果を以下に示す。

- (1) TG-DTA では材料や  $CaCO_3$  置換率によって適切な捕捉率を得る解析温度範囲が異なる結果となった。
- (2) TG-DTA では、試料に含有される炭酸塩等の不純物によって  $CO_2$  量の過剰評価が生じることがあるため、不純物の分解による質量減少量を用いて測定値を補正することが望ましい。
- (3) TG-DTA と湿式分析法の測定値は OPC、珪石粉および炭酸化したセメントペーストを対象とした測定ではよく相関するが、 $MgCO_3$  を対象とした測定では差が生じた。今後も更に広範な材料によって検討し、測定手法の精度向上を計る必要がある。

#### 謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の業務委託 (JPNP21023) の一環として行ったものです。関係各位に感謝いたします。

本論文の執筆に当たり東京大学の野口貴文教授にご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Schneider,U.,Weiß,R.:Kinerische betrachtungen über den thermischen abbau zementgebundener betone und dessen mechanische auswickungen,Cement and Concrete Research, Vol.7, No.3, pp.259-267, 1977

- 2) Ramachandran,V.S.:Differential method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes ,Cement and concrete Research, Vol.9, No.6, pp.677-684, 1979
- 3) Rahman,A.A.,Glasser,F.P.:Comparative studies of the carbonation of hydrated cements,Advances in Cement Research, Vol.2, NO.6, pp.49-54, 1989
- 4) Groves,G.W.,Brough,A.,Richardson,I.G.,Dobson,C.M.: Progressive changes in the Structure of Hardened C 3S Cement Pastes due to Caebonation,Journal of the American Ceramic Society, Vol.74, No.11, pp.2891-2896, Nov.1991
- 5) Rafai,N.,Hornain,H.,Villain,G.,BaroghelBouny,G.,Chaussadent,T.:Comparison Carbonation in a 36 year old in-situ concreteand validity of carbonation measurement methods (in French),Revue Française de Génie Civil, Vol.6, No.2, pp.251-274, 2002
- 6) Parrott,L.J.,Killoh,D.C.:Carbonation in a 36 year old insitu concrete,Cement and Concrete Research, Vol.19, No.4, pp.649-656, Jul, 1989
- 7) Villain,G.,Thiery,M.,Plateret,G.:Meaurement method s of carbonation profiles in concrete:Thermogravimetry,chemical analysis and gammadensimetry,Cement and Concrete Research, Vol.37, No.8, pp.1182-1192, 2007
- 8) 取達剛, 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  $CO_2$  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 E2(材料.コンクリート構造), Vol.77,No.2,pp.37-54,2021
- 9) 鈴木好幸, 山本武志, 小山拓, 野口貴文:湿式分析と TG-DTA による  $CO_2$  含有率評価に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1258-1263, 2023
- 10) Oliveira,A.S.,Dweck,J.,Fairbairn,E.M.R.,Gomes,:Crystalline admixture effects on crystal formation phenomena during cement pastes' hydration,Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 139, pp. 3361-3375, 2020
- 11) 高岡 昌輝, 藤原 健史, 藤田 淳, 武田 信生:示差熱分析データからみた焼却灰・飛灰の溶融パターンの分類, 土木学会論文集, 2003 巻 727 号 p. 77-89, 2003
- 12) 大塚 良平, 田辺 幸夫: TG-DSC 同時測定による鉱物の熱分解反応の解析-とくにマグネサイトについて, 工業原料鉱物の熱的研究 (第 1 報), 92 巻 1057 号 p. 159-164, 1976 年