

論文 炭酸化処理された高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマー（プレミックス法）の初期硬化性状に関する基礎的検討

大西 雄大*1・安達 丈*2・時政 右京*3・中村 明則*4

要旨：本研究では、活性フィラーに炭酸化処理した高炉スラグ微粉末を用いたプレミックス法—ジオポリマーの初期材齢における硬化性状について基礎的な検討を実施した。加えて、反応発熱特性や生成物相への影響について解析し、可使時間の延伸メカニズムを考察した。その結果、遅延剤を用いたジオポリマーと比較して可使時間の延伸効果が高く、初期材齢の強度阻害も少ない傾向を確認した。さらに、炭酸化処理された高炉スラグ微粉末は、練混ぜ直後にアルカリ刺激剤との反応が停滞することで、結晶性生成物またはゲル生成物の生成が抑制され、これがジオポリマーの可使時間を延伸する一要因であると考えられた。

キーワード：ジオポリマー、アルカリ活性材料、炭酸化、高炉スラグ微粉末、炭酸ナトリウム、FT-IR

1. はじめに

ジオポリマー（以下、GP）は、ケイ素（Si）およびアルミニウム（Al）を主成分とした非晶質相を含む粉末（以下、活性フィラー）とアルカリ刺激剤との縮重合反応で得られる硬化体である¹⁾。また、ポルトランドセメントと水の水和反応より得られる硬化体と比較して高温、強酸に対する抵抗性に優れる点から、様々な用途、環境下での適用が試みられている^{2),3)}。さらに、昨今ではコンクリート製造時におけるCO₂排出削減の観点からコンクリート用結合材としての関心が集まっている⁴⁾。

これまでに著者らは、GPの作業安全性や作業を簡略化する目的から、アルカリ刺激剤に炭酸ナトリウム粉末とケイ酸ナトリウム粉末を用い、活性フィラーと予め混合（プレミックス）して用いた、One-part型⁵⁾のGPを「プレミックス法」と称し、開発を行ってきた⁶⁾。補足して、「プレミックス法」のGPは、水と粉体（活性フィラー+アルカリ刺激剤）を練り混ぜる1工程（One-part）のみでGPの製造が可能となることから、施工現場におけるアルカリ溶液の調整が不要になるため、GPコンクリートの製造工程が簡略化できることが期待されている。また、近年では「プレミックス法」が属するOne-part型GPに関する研究が国内外で報告されている^{7),8)}。

一方、「一般法」や「プレミックス法」あるいは「One-part型」のGPは、いずれも実用性の観点から初期強度を確保するために高炉スラグ微粉末（以下、BS）とケイ酸ナトリウム粉末を用いた報告例が多くある⁷⁻⁹⁾。しかしながら、BSとケイ酸ナトリウム粉末を用いたGPでは十分な可使時間が得られず、製造・施工時に支障をきたすことが指摘され、GPの実用化に向けて改善が求められ

ている¹⁰⁾。以上の背景を踏まえて、これまでに著者らは、BSに対して炭酸化処理を施すことでGPモルタルおよびコンクリートにおいて実用可能なレベルにまで可使時間を延伸する技術^{11),12)}を開発してきたが、詳細については不明な点が多い。

そこで本研究では、活性フィラーに炭酸化処理したBS（以下、BS-c）を用いることによるGPの基礎物性への影響について検討するとともに、可使時間の延伸メカニズムの解明を目的として、BS-cを用いたGPの反応発熱特性や生成物相への影響を調査し、可使時間の延伸メカニズムについて検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1に試験に使用した材料を示す。本研究で用いたケイ酸ナトリウム粉末は水に瞬時に溶解して、ケイ酸ナトリウム溶液となる¹³⁾。

表-1 使用材料

材料の種類		規格等	
GP 粉末	活性 フィラー	フライアッシュ	Ⅱ種 (JIS A 6201) 密度 2.24g/cm ³
		高炉スラグ微粉末	4000級 (JIS A 6206) 石膏なし
	アルカリ 刺激剤	炭酸ナトリウム 粉末	ソーダ灰 (工業製品)
		ケイ酸ナトリウム 粉末	SiO ₂ /Na ₂ O=2.0 H ₂ O=18.4wt% 粉末珪曹 (工業製品)
練混ぜ水		精製水, 密度 1.00g/cm ³	
細骨材		セメント強さ試験用標準砂 (JIS A 6206), 密度 2.64g/cm ³	

*1(株)トクヤマ セメント開発 Gr. 工修 (正会員)

*2(株)トクヤマ セメント開発 Gr. 工修 (非会員)

*3(株)トクヤマ セメント開発 Gr. (非会員)

*4(株)トクヤマ セメント開発 Gr. 工博 (正会員)

表-2 BS-a および BS-c の物性値

項目		BS-a(未処理)	BS-c(炭酸化処理)	
物性値	Blain(cm ² /g)	3890	4010	
	Density(g/cm ³)	2.91	2.93	
	CO ₂ 吸着量(wt%)	0.21	0.93	
	化学組成 (%)	SiO ₂	33.8	34.0
		Al ₂ O ₃	13.4	13.1
		Fe ₂ O ₃	0.2	0.3
		CaO	43.5	43.3
		MgO	5.4	5.3
SO ₃	0.1	0		

※CO₂吸着量は、熱重量分析計における 450~800°Cの質量減少率

表-3 GP 粉体の混合条件

水準	活性フィラー	アルカリ刺激剤
	BS-a, BS-c率(vol%)	Si/Na (mol比)
GP-a	30	0.7
GP-c		

表-4 GP ペーストの調合条件

水準	W/GP粉体 (質量比)	配合(kg/m ³)		Na/W (mol比)	Si/W (mol比)
		W	GP粉体		
GP-a	0.35	1346	469	0.077	0.058
GP-c					

表-5 GP モルタルの調合条件

水準	W/GP粉体 (質量比)	配合(kg/m ³)			Na/W (mol比)	Si/W (mol比)
		W	GP粉体	S		
GP-a	0.35	256	563	1536	0.077	0.058
GP-c						

2.2 BS-c の作製方法

BS-c は未処理の JIS A 6206, 4000 級の BS (BS-a) を原料として作製した。まず, BS-a を容器の中で深さ 10mm 程度に敷き均し, 中性化促進装置内 (温度 20°C, 相対湿度 60%, CO₂濃度 5%) で 14 日間静置し, BS-c を作製した。表-2 に BS-a および BS-c の物性値を示す。

2.3 GP 粉体の混合条件

活性フィラーと粉末状のアルカリ刺激剤の混合物である GP 粉体の混合条件を表-3 に示す。活性フィラー全体に対する BS-a および BS-c の体積比率は, 土木学会 (223 委員会) で分類, 定義された FA-BS 併用系 GP における BS 比率の上限である 30vol% とした¹⁴⁾。さらに, アルカリ刺激剤中の Si 原子に対するナトリウム (Na) 原子のモル比 (Si/Na) は, 著者らの報告¹⁵⁾で良好な物性が得られた 0.7 と設定した。

2.4 GP モルタルおよび GP ペーストの配合条件

GP ペーストの配合条件を表-3 に, GP モルタルの配合を表-4 に示す。水 GP 粉体比 (質量比) は, 著者らの報告¹⁵⁾で良好な物性が得られた 0.35 に設定した。モルタルの単位容積あたりの細骨材量は JIS R 5201 の強さ試験に規定される, モルタル配合と同様の 1536 kg/m³ と設定した。

表-6 検討項目および試験方法

配合	試験項目	規格・測定装置等
3.1 BS-c を用いた GP の基礎物性に関する検討		
モルタル	圧縮強度	JIS R 5201:強さ試験に準拠
	乾燥収縮	JIS A 1129-3:付属書 A (参考) に準拠
ペースト	細孔径分布	水銀圧入式ポロシメータを用いて測定
	積算反応発熱量	コンダクションカロリメータを用いて測定
3.2 BS-c を用いた GP の可使時間延伸メカニズムに関する検討		
モルタル	可使時間 (15打フロー)	15打フローの経時変化より測定 JIS R 5201:フロー試験に準拠
	粘度の経時変化	回転式粘度計を用いて測定
ペースト	反応発熱速度	コンダクションカロリメータを用いて測定
	生成物の分析 (結晶相)	粉末 X 線回折 (XRD) を用いて測定
	生成物の分析 (非晶質相)	フーリエ変換赤外分光光度計 (ATR法)

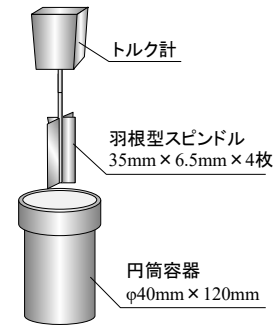


図-1 回転式粘度計 (概略)

2.5 GP モルタル供試体および GP ペースト硬化体の作製

GP モルタルの練混ぜには, ホバート型ミキサーを用いた。GP 粉体と水を入れ, 低速で 60 秒練り混ぜた後に標準砂を安定した速度で 30 秒間で投入し, その後低速で 30 秒, かき落とした後に高速で 120 秒練り混ぜたのちに, サミットモールド缶 (50φ×H100mm) へ打ち込み, 20°C, 95% RH 以上の湿空環境で封緘養生を行った。

GP ペーストの練混ぜは, GP 粉体と水を手練りで 4 分間練り混ぜ, スチロール瓶内で 20°C, 95%RH 以上の湿空環境で封緘養生を行った。所定時間反応させた試料は, 多量のアセトンに 2 時間浸漬して反応を停止させた後, デシケーターの中で減圧乾燥させたものを測定試料とした¹⁶⁾。

2.6 検討項目および試験方法

表-6 に検討項目および試験方法を示す。反応発熱速度の測定は, 水 GP 粉体比を 0.35 とし, 20°C環境で手練りで 4 分間練り混ぜた後, コンダクションカロリメータにセットする外練り仕様で測定を行った。また, 反応発熱速度の結果から, 積算反応発熱量を算出した。

累積細孔量の測定は, 水銀圧入式ポロシメータにより測定を行った。

可使時間の測定は, 既往の報告¹¹⁾と同様に 20°C環境で 15 打フロー試験を練混ぜ後から 15 分間隔で連続して測定し, その値が 130mm 未満となった時点を可使時間と定めた。なお, 基準であるフロー値 130mm は, 普通セメントモルタル (JIS R 5201) で同様の試験を行った場合の練混ぜ 2 時間後における値である。

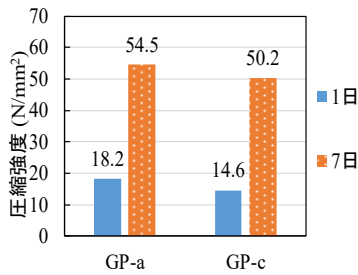


図-2 モルタル圧縮強度

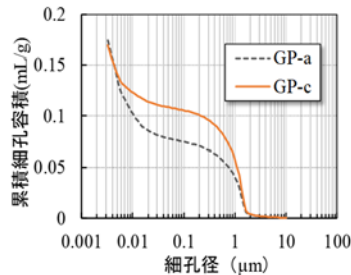


図-3 ペーストの細孔径分布

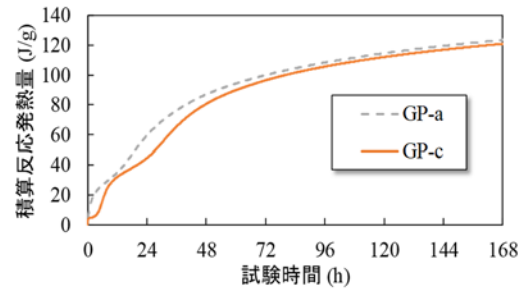


図-4 ペーストの積算反応発熱量

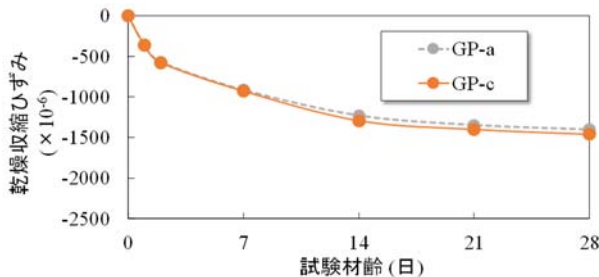


図-5 乾燥収縮によるモルタル長さ変化

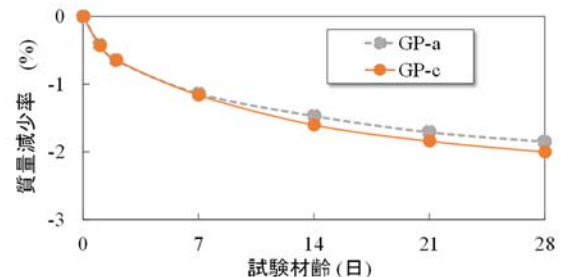


図-6 モルタルの質量減少率

粘度の経時変化は、図-1 に示す形状の十字羽根型スピンドルと円筒容器による回転式粘度計（Anton Paar 社製：RheolabQC 回転式粘度計）を使用した。試験は、表-4 に示すペーストをホバート型ミキサで4分間練り混ぜた後に円筒容器へ投入した後に開始し、十字羽根型スピンドルをペースト内にて10rpmで回転させた際のトルク値から相対粘度(Pa・s)を10秒毎に計測した。

3. 実験結果および考察

3.1 BS-c を用いた GP の基礎物性に関する検討

(1) モルタル圧縮強度に及ぼす影響

図-2 に材齢1日、7日におけるモルタルの圧縮強度試験の結果を示す。図より、GP-a、GP-c 共に材齢1日から7日にかけて圧縮強度は増加しており、いずれの材齢でも GP-c より GP-a が高いことが分かる。材齢1日では、GP-a に対する GP-c の圧縮強度の比率は80%程度であり、材齢7日では圧縮強度の比率が90%以上となった。この結果より、遅延剤を用いて GP の可使時間を延伸する技術¹⁷⁾と比較して、初期材齢における強度阻害が少ないことが考えられた。

(2) ペースト累積細孔量に及ぼす影響

図-3 に材齢7日におけるペースト試料の累積細孔量を示す。図-3 より、GP-a と比較して GP-c では0.1~10 μ m サイズの毛細管細孔¹⁸⁾が多く、3~50nm サイズのマイクロ細孔が少ないことが分かる。また、GP において毛細管細孔量は強度発現性に大きな影響を及ぼすことが報告されており¹⁹⁾、図-2 の圧縮強度試験の結果と上記の細孔径分布の結果はこの報告と整合することを確認した。なお、細孔構造に影響を及ぼした要因については今後、反応生成物の変化などを含まれ詳細に検討していく必要がある。

(3) 積算反応発熱量に及ぼす影響

図-4 に GP-a および GP-c ペーストの積算反応発熱量の結果を示す。図-4 より、練混ぜ直後から、GP-a の積算反応発熱量は材齢1日で57 J/g、7日で125 J/g であり、GP-c は材齢1日で44 J/g、7日で119 J/g であった。GP の反応による発熱量が、GP の3次元構造の形成と関連することが報告されている²⁰⁾²¹⁾。このことから、GP-c における細孔構造の粗大化や、モルタルの圧縮強度の低下は、積算反応発熱量の結果と関連する可能性が示唆された。また、材齢7日における積算反応発熱量の値は、普通ポルトランドセメントペーストの積算水和発熱量²²⁾の1/4~1/3程度と推定され、セメントと比較して硬化過程での発熱量が低いという既往の報告²³⁾と同様の傾向を確認した。

(4) 乾燥収縮特性に及ぼす影響

GP-a および GP-c モルタルの乾燥収縮ひずみの結果を図-5 に、また、乾燥収縮ひずみの測定に用いた供試体モルタルの質量減少率の結果を図-6 に示す。図-5 より試験材齢28日時点での乾燥収縮ひずみは、GP-a および GP-c で同程度と分かる。また、図-6 より質量減少率は材齢7日以降で GP-c が GP-a よりも大きいことが分かり、この質量減少はモルタルからの水分の逸散と考えられる。

GP の乾燥収縮は、逸散水分量と細孔径分布の影響を受ける²⁴⁾ことが報告されている。また、図-3 の細孔構造の結果を併せると、GP-c では粗大な細孔が多いことから、GP-a よりも逸散水分量が多くなったが、毛細管張力が低くなったと考えられるため、これが、GP-a と GP-c の乾燥収縮ひずみと同程度になった一因と思われるが、詳細は GP の硬化時の反応に伴う収縮特性と併せて検討していく必要がある。

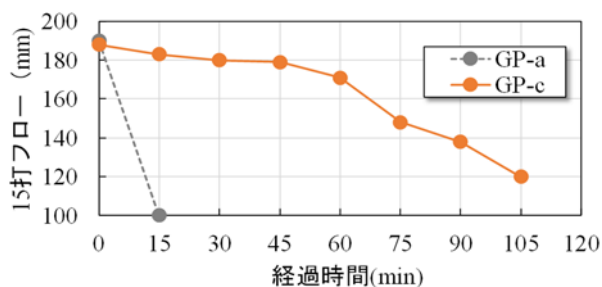


図-7 モルタルの可使時間

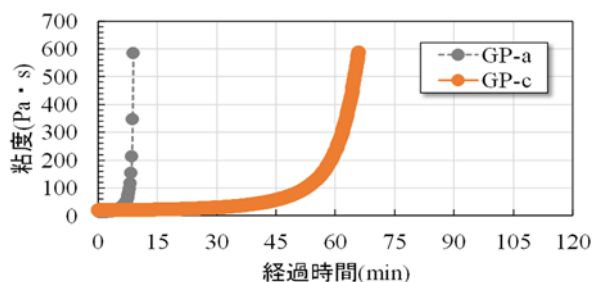


図-8 ペースト粘度の経時変化

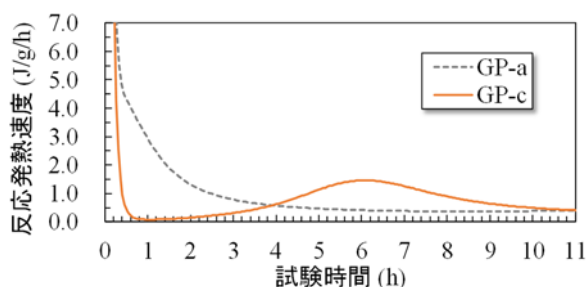


図-9 ペーストの反応発熱速度

3.2 BS-cを用いたGPの可使時間延伸メカニズムに関する検討

(1) モルタルの可使時間に及ぼす影響

GP-aおよびGP-cモルタルの可使時間の結果を図-7に示す。GP-aモルタルの練混ぜ～15分後に15打フローの値が130mm以下となり、作業性を失った。一方、GP-cモルタルでは、練混ぜ～60分後までの15打フローの低下は10mm程度であり、その後、練混ぜ～105分後に急激に減少し、130mm以下となった。この結果より、GP-aの可使時間は15分以内であり、GP-cは105分以内であると分かった。以上の結果から、BS-cをGPに用いることで可使時間を6～7倍延伸できることが分かり、遅延剤を用いてGPの可使時間を延伸する技術¹⁷⁾よりも遅延効果が高いことが考えられた。

(2) ペースト粘度の経時変化に及ぼす影響

GP-aおよびGP-cペーストの粘度の経時変化を図-8に示す。図-8より、GP-aでは練混ぜ～10分経過時点で急激な粘度増加が生じたと分かる。一方、GP-cでは練混ぜ～45分経過時点から緩やかに粘度が増加し、60分経過時点で急激な粘度増加が生じたと分かる。また既往の報告¹⁵⁾で、ペースト粘度と15打フローに高い相関性がある

ことを知見している。このことから、図-7におけるGP-cの可使時間が延伸した要因は、BS-cの使用でペースト部の経時的な粘度増加が抑制されたためと推察した。

(3) 初期反応発熱速度に及ぼす影響

図-9にGP-aおよびGP-cペーストの反応発熱速度の結果を示す。図-9より、GP-aでは、20分程度から減速が緩やかとなり、3時間程度までGP-cと比較して発熱速度は大きい値を示している。このことから、GP-aでは、練混ぜ～30分の間に発熱ピークが生じていることが考えられるが、詳細は内練り仕様のカロリメータ等を用いて検討する余地がある。一方で、GP-cは練混ぜ～1時間程度はセメント水和における誘導期²⁵⁾の様な期間が存在し、その後6時間をピークに反応が加速し、それ以降は緩やかに減速していると分かる。これらの結果は、可使時間およびペースト粘度の傾向と概ね整合していることから、発熱ピークの遅延がGPの可使時間の延伸に関連することが考えられた。

(4) 反応生成物に及ぼす影響

図-10に練混ぜ～10分、30分で反応停止処理を行ったペースト試料のXRDパターンを示す。図-10から、GP-aでは、10分時点で炭酸カルシウム(Calcite)および、結晶性の低い $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Gaylussite, ゲーリュサイト)が生成し、原料の炭酸ナトリウム(Sodium carbonate)は消費されていることが分かる。その後30分時点では、生成した炭酸カルシウムが消滅し、ゲーリュサイトの結晶性が高くなっていることが分かる。一方で、GP-cでは10分、30分時点のいずれにおいても、原料由来の炭酸ナトリウムの水和物が消費されず、炭酸カルシウムやゲーリュサイトは生成されないことが分かる。既往の報告では、炭酸ナトリウムは練混ぜ直後からBS由来のカルシウム(Ca)と反応して炭酸カルシウムとゲーリュサイトを生成することが報告されており²⁶⁾、この報告は、GP-aの結果と整合する。対照的に、GP-cでは、30分時点においても炭酸ナトリウムの水和物が確認できることから、炭酸化処理されたBSと炭酸ナトリウムとの反応が停滞していることが考えられた。さらに図-9のGP-cにおける発熱ピークの遅延も本結果の反応抑制に起因したものと推察された。

次に、図-11に練混ぜ～3時間で反応停止処理を行った試料のFT-IR分析の結果を示す。赤外吸収スペクトルの帰属について、既往の報告²⁷⁾から、 1000cm^{-1} 近の吸収ピークは主にSi-O-Al結合の伸縮振動による吸収を示していると判断した。また、 1000cm^{-1} 付近の吸収ピークはケイ酸塩ゲルの骨格に取り込まれるAl量が増加することで低波長側へシフトすることが知られている²⁸⁾。

これを踏まえると、3時間後において生成したケイ酸塩ゲル中のAl量は、GP-aがGP-cよりも多くなったと分

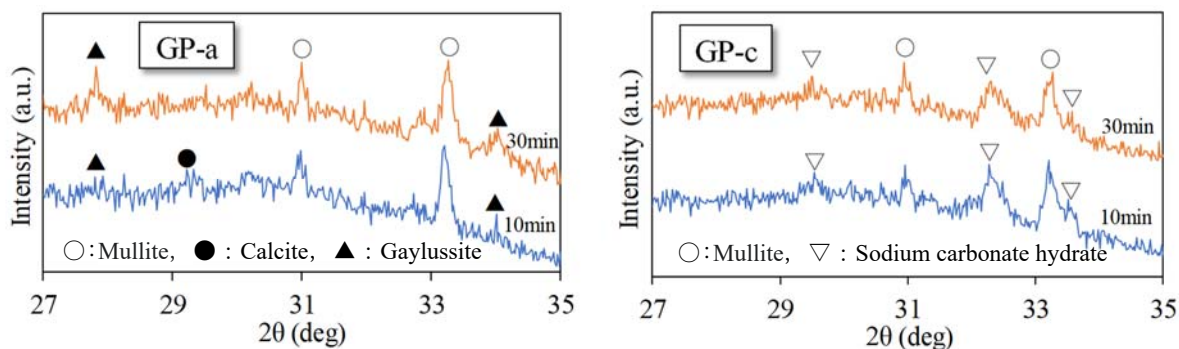


図-10 ペーストのXRDパターン

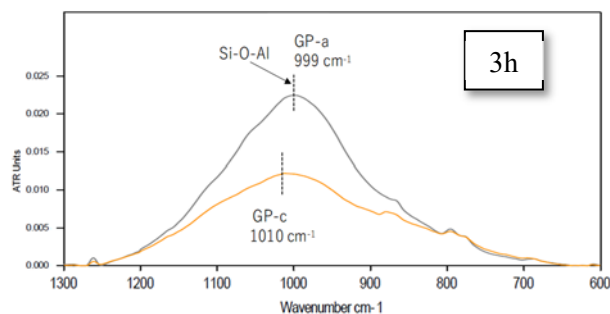


図-11 ペーストのFT-IRスペクトル

かる。また、 1000cm^{-1} 付近の吸収ピークの面積は GP-a が GP-c よりも大きくなったと分かった。ピーク面積は試料中の濃度に依存することから²⁹⁾、練混ぜ後3時間におけるケイ酸塩ゲルの量は、GP-a が GP-c より多くなっている可能性が考えられた。さらに、ケイ酸塩ゲルの生成が抑制されることで、可使用時間が延伸されることが報告されている³⁰⁾。

以上の結果と図-10 の XRD パターンの結果から、BS に炭酸化処理を施した GP では、練混ぜ直後において BS-c とアルカリ刺激剤との反応が停滞し、結晶性の生成物およびゲル生成物の生成が抑制されると推察でき、これが GP の可使用時間を延伸させた一要因であると考えられた。なお、ATR 法による FT-IR 分析は ATR プリズムと測定試料との密着面積の影響を受けやすい³⁰⁾ため、本試験の方法では定量的な評価とは言い難い。今後は、内部標準法等でより詳細に検討していく必要がある。

4. まとめ

本研究では GP の可使用時間延伸を目的として、炭酸化処理した BS を用いて GP (プレミックス法) を作製し、初期材齢における GP の硬化性状への影響について基礎的な検討を実施し、得られた知見を以下に示す。

但し、得られた知見は本検討における配合の範囲に限定される。

- (1) 炭酸化処理された BS を用いた GP の圧縮強度比は、未処理の BS と比較して材齢 1 日で 80%以上、材齢 7 日で 90%以上であり、遅延剤を用いた GP よりも強度阻害が少ないことが考えられた。

- (2) 炭酸化処理された BS を用いた GP の乾燥収縮による長さ変化は、未処理 BS の GP と同程度であった。
- (3) BS の炭酸化処理によって GP の可使用時間は、未処理 BS の約 6~7 倍延伸され、さらにペーストの反応発熱速度と関連する可能性が示唆された。
- (4) 炭酸化処理された BS を用いた GP は、練混ぜ直後において BS-c とアルカリ刺激剤との反応が停滞し、結晶性生成物またはゲル生成物の生成を抑制されており、これが GP の可使用時間を延伸する一要因であると考えられた。定量的な評価を含めて今後より詳細な検討が必要である。

参考文献

- 1) Davidovits, J., GEOPOLYMER chemistry and applications, Institut Geopolymer, Saint-Quentin, France, 2008
- 2) 土木学会委員会サイト, 令和3年度土木学会環境賞 I グループ「現場打設型ジオポリマーコンクリートの開発」参照：
https://committees.jsce.or.jp/kankyo_sho/system/files/%E2%85%A0-2_0.pdf (閲覧日: 2024年12月23日)
- 3) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田 攻: フライアッシュ系ジオポリマーの表層劣化と試験環境ならびにシラン系表面含浸材の種類や塗布方法の関係, コンクリート工学 Vol.61, No.10, pp.1973-1978, 2023.10
- 4) 一宮一夫, 池田 攻, 上原元樹: 低炭素材料としてのジオポリマーの普及・活用, コンクリート工学, 59(9), pp.794-800, 2021.9
- 5) Hajimohammadi, A., Provis J., Deventer J., : One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate, Industrial & Engineering Chemistry Research Vol.47(23), 2008.10
- 6) 大西雄大, 大村昂平, 関 卓哉, 新 大軌: 炭酸ナトリウムを刺激剤としたプレミックス型ジオポリマーの物性及び耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集 Vol.45, No. 1, pp.994-999, 2022.6

- 7) Teo, W., Shirai, K., Hock Lim, J. : Characterisation of "One-part" Ambient Cured Engineered Geopolymer Composites, *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol.21 , pp.204-217, 2023.3
- 8) Yamada, H., Wakasugi, M., Kanda, T., Seki, T., Ichimiya, K. : Basic Study on Ultra Rapid Hardening Alkali Activated Material Using Sodium Orthosilicate , *Concrete-Polymer Composites in Circular Economy*, pp.522-530, 2023.11
- 9) Ouyang, S. et al. : Experimental study of one-part geopolymer using different alkali sources., *Journal of Physics Conference Series* 1605(1), 2020.8
- 10) 一宮一夫 : ジオポリマーの研究開発の現状, *コンクリート工学* Vol.55, No.2, pp.131-137, 2017.2
- 11) 大西雄大, 新見龍男, 大村昂平, 加藤弘義 : 炭酸化処理した高炉スラグ微粉末を使用したジオポリマーのモルタル性状, *日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿)*, pp85-86, 2023.7
- 12) 新見龍男, 大西雄大, 大村昂平, 加藤弘義 : 高炉スラグ微粉末の炭酸化処理により可使時間を延長したジオポリマーのコンクリート性状, *日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿)*, pp87-88, 2023.7
- 13) 三田宗雄, 磯田信人, 熱海孝司, 輿水 仁 : ケイ酸ソーダの最近の用途, *Gypsum & Lime*, No.231, pp.131-140, 1991
- 14) 一宮一夫ほか, 2021年度重点研究課題「新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究」報告書, 土木学会コンクリート委員会「新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に研究小委員会 (233 委員会)」, pp.2-5, 2021.3
- 15) 大西雄大, 時政右京, 新見龍男, 中村明則 : プレミックス法によるジオポリマー硬化体の作製とコンクリートへの適応に関する基礎的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.46, No. 1, pp.1183-1188, 2024.6
- 16) 佐藤光晟, 斎藤 豪, 宮下綾乃, 佐伯竜彦 : 煨焼アロフェンを用いたジオポリマーの作製および養生温度に関する検討, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.77, pp.550-557, 2023
- 17) 岡田朋久, 菅 彰, 橋爪 進, 李 柱国 : ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究, *コンクリート工学年次論文集* Vol.37, pp.1975-1980, 2016
- 18) Zhang, Z., Li, L., Ma, X., Wang, H. : Compositional, microstructural and mechanical properties of ambient condition cured alkali-activated cement, *Construction and Building Materials*, Vol.113, pp.237-245, 2016
- 19) Shikun, C. et al. : Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties : A review, *Construction and Building Materials*, Vol.328, Article 127064, 2022
- 20) Zhang Z. et al. : Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochimica. Acta*, Vol.539, pp.23-33, 2012
- 21) Zhang Z. et al. : Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. *Thermochimica. Acta*, Vol.565, pp.163-171, 2013
- 22) 松澤一輝, 黒川大亮, 森泰一郎, 坂井悦郎 : 少量混合成分とアルミネート相を増量したセメントの設計開発～その3セメントペーストの反応性～, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.73, pp.443-450, 2019
- 23) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田 攻 : ジオポリマーの諸特性に関する一考察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.34, pp.1894-1899, No.1, 2012
- 24) Shikun, C. et al. : Relation between drying shrinkage behavior and the microstructure of metakaolin-based geopolymer., *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)* ISSN 1673-565X (Print); ISSN 1862-1775 (Online)
- 25) 近藤連一, 後藤誠史, 大門正機 : セメントの水和と硬化, *コンクリート工学* 14 巻, 1 号, p.24-34, 1976
- 26) 門田浩史, 新 大軌, 堀口賢一, 坂井悦郎 : Na₂CO₃ 水溶液の高炉スラグ・フライアッシュ系結合材による固化, *セメント・コンクリート論文集* Vol.67, pp.52-58, 2013
- 27) CH. Rusher et al. : Weakening of Alkali-Activated Metakaolin During Aging Investigated by the Molybdate Method and Infrared Absorption Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, pp.2585-2590, 2010
- 28) Phair, J, Deventer J. : Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *Mineral Processing*, Vol.66, pp.121-143, 2002
- 29) 浦部匡史 : 赤外分光分析の基礎と応用事例, *日本ゴム協会誌*, 90 巻, 12 号, p.571-576, 2017
- 30) 岡田朋久, 李 柱国, 橋爪 進, 永井伴英 : 凝結遅延剤を添加したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.38, No. 1, pp.2295-2300, 2016