

ノート

ジオポリマーによる廃棄物を利用した路盤材の製造に関する研究

原田 達也*・田島 政弘**

1. 目 的

ジオポリマーとは、ケイ素やアルミニウムを主成分とする非晶質の無機重合体のことである¹⁾。1930年代からカオリナイトとアルカリの反応の研究が行われ、1972年にDavidovitsがメタカオリンとアルカリを反応させて無機重合体を開発した^{1),2)}。この無機重合体を後にジオポリマーと呼称し、以降、多数の研究者によりジオポリマーに関する研究が活発に行われるようになった^{1),5)}。日本国内でも精力的に研究されており、2017年には研究会が設立されている⁵⁾。

ジオポリマー化の反応において、アルカリ水溶液と接触すると金属イオンを容易に放出する珪酸塩鉱物が活性フィラーと呼ばれており、天然物ではカオリナイトの焼成物であるメタカオリン、生産工程の副産物ではフライアッシュが挙げられる²⁾。活性フィラーはアルカリ水溶液を混練すると不定形のゲルを形成して固化する性質を持つ。この不定形のゲルは縮重合反応により生成したNa-Si-Al-OHの結合で構成されており、セメント硬化体のCa-Si-OH結合と比較すると耐酸性等の耐久性に優れているとされている¹⁾。このとき使用されるアルカリ水溶液は、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムの他、珪酸ソーダである水ガラスが反応性の高さから国内の研究でよく使用されている^{2),5)}。このように、ジオポリマーはセメントを使用しないため、セメント硬化体よりも製造工程中の二酸化炭素の排出量が少ない特長がある^{1),5)}。また、ジオポリマー化の反応は、原料の主成分がSiであれば固化する可能性があるため、近年では産業廃棄物や製造工場で発生する副生物の固化に応用されており^{1),3)}、さらに、ジオポリマー中に放射性廃棄物を封入し固化する研究などにも幅広く用いられている²⁾。

他方、鳥根県は鋳物の生産地の一つであり、2018年度は生産量が約196,000トンとなり日本国内で4番目の生産量であった⁶⁾。この生産工程において種々の副生物が生じており、その中で比較的量が多いものにダストと呼ばれる固体の粒子状物質がある(以下、CDSTと記す。)。CDSTは砂型の造形、除去、あるいは砂落とし、砂の再生、砂の混練などの工程で生じる粉じんの集じん・除じんくずである。

現在のところ、CDSTは県内の企業がセメントに混ぜて使用することなどにより処理されている。

ところで、そのセメント関連部材は環境省の公表資料によると、二酸化炭素の排出量が産業部門で4番目に多い状況にある⁷⁾。そのため、近年、セメント産業では継続的に二酸化炭素の排出量の削減の取り組みを行ってきている⁸⁾。そのような状況の中、県内企業の一社が、二酸化炭素の排出量低減に寄与するためにセメントを使用せず、CDSTをジオポリマー化の技術で固化させて路盤材を製造する意向があったことから、ジオポリマーの固化条件の検討を行うことにした。この県内企業は、副生物であるCDSTを用いた硬化体の作製について、工場の敷地内での養生が可能、分級は既存の設備で対応可能、加温設備および微粉碎設備に投資はしない、原料にできるだけ産業廃棄物を利用したい、および硬化体の圧縮強度が30MPa程度必要、との意向を持っていた。そこで、本研究では鋳造工場で副生するCDSTについて、路盤材としての利用を想定し目標強度を30MPaとして、原料を微粉碎せず常温でジオポリマー化による硬化体の作製を試みた。

2. 方 法

2.1 原料

県内の鋳造メーカーにおいて砂と粘土を原料とする型を扱う工程で副生したCDST、県内の火力発電所で副生したフライアッシュ(以下、FAと記す。)、および市販の高炉スラグ微粉末(商品名:エスメント。以下、BFSと記す。)の3種類の粉末を用いた。アルカリ水溶液は水ガラスよりも安価な水酸化ナトリウムを用いることとし、市販の25%水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、およびこの市販の水溶液を蒸留水で希釈し十分攪拌した後、12時間以上静置して調製した20%および15%NaOH水溶液を使用した。

2.2 室温固化実験

2.2.1 調合実験

容量100mlのポリプロピレンビーカーに、CDST、FA、BFSの3種類の粉末原料を、合計で50gになるように所定の割合で秤量し、テフロン棒を用いて十分攪拌した。攪拌後、振動テーブルで振動させてチクソトロピーを示す程度までNaOH水溶液を添加し、十分混練した。この混練物をビーカーに入れ、ラップで覆ったのちにテフロンテープで

**無機材料技術科 **技術第1部長

封緘した。その後、20℃に設定したインキュベーター（MIR-253，パナソニック）中に静置して15～30日程度養生を行い、試料の固化状態を確認し調合条件を決定した。その一覧を表1に示す。

表1 圧縮試験用試験体の調合条件

調合名	原料 (mass%)			NaOH 水溶液 濃度
	CDST	FA	BFS	
C95F00B05-25	95	0	5	25%
C50F40B10-25	50	40	10	25%
C30F60B10-25	30	60	10	25%
C10F80B10-25	10	80	10	25%
C10F85B05-25	10	85	5	25%
C10F80B10-20	10	80	10	20%
C10B85F05-20	10	85	5	20%

CDST：鑄造ダスト，FA：フライアッシュ，
BFS：高炉スラグ微粉末

2.2.2 圧縮強度評価実験

2.2.1で決定した条件にて調合した試験体の圧縮強度を測定した。表1の調合条件に沿って所定量の粉末を電子天秤で秤量し、ポリ袋中で攪拌した後、ミキサーを用いて攪拌してからNaOH水溶液を添加して混練した。混練後、振動テーブルで振動させながら内径φ50mm，高さ100mmプラスチック円筒型枠の9本に充填し、ラップで覆いテフロンテープで封緘してから20℃に設定したインキュベーター中に静置して養生を行った。ジオポリマーの圧縮強度は養生期間の経過に比例して高くなることから^{2),9)}，固化後の硬化する期間を考慮し，30，90，180日経過した後に3本ずつ試験体を取り出し圧縮試験を行った。圧縮試験は，円筒型枠を外してから試験体の上面をサンドペーパーで平坦になるまで研削し，試験体の寸法を測定した後，直ちに行った。さらに試験体の一部についてX線回折測定による構成鉱物の確認および電子顕微鏡による組織観察も行った。

2.3 評価方法

2.3.1 粒度測定

原料の粒度測定は，レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（LA-950，堀場製作所）で行った。溶媒は蒸留水を用いた。

2.3.2 蛍光X線分析

原料の化学組成の確認は次のとおり行った。CDSTは振動ミル（TI-100，タングステンカーバイド製容器，シー・エム・ティ）を用いて粉碎物とした。この粉碎物とFAおよびBFSを約110℃で12時間以上乾燥し，内径約32mmの塩ビリングに充填し，約250MPaの荷重で加圧し円板状に成型した。これらの円板状試料を波長分散型蛍光X線（XRF-1800，島津製作所）の定性定量分析で分析した。測定条件は，X線管球：Rh，管電圧：40kV，管電流：70mA，試料分析範囲：φ30mm，走査速度：F，Ti～U 4°/分，Na～Cl，K，Ca 8°/分，ステップ間隔：0.1°/ステップとした。

2.3.3 X線回折測定

構成鉱物を確認するため，原料粉末および180日養生後の試験体について，必要に応じてアルミナ乳鉢で粉碎してからX線回折装置（RINT-2500V，リガク）を用いて測定を行った。測定条件は，X線管球：Cu，管電圧：40kV，管電流：150mA，単色化方法：モノクロメーター法，発散スリット：1°，散乱スリット：1°，受光スリット：0.6mm，走査範囲：3～50°，ステップ間隔：0.2°/step，走査速度8°/分とした。

2.3.4 圧縮試験

2.2.2で作製試験体について，アンボンドキャッピング用器具を試験体の上側に取り付け，コンクリート圧縮試験機（ACTIS-1000，マルイ）を用いて圧縮試験を行った。

2.3.5 電子顕微鏡による観察

固化した試験体の組織を確認するため，180日養生後の試験体について，2.3.4の圧縮試験後に欠片を分取し，金蒸着を行ってから走査電子顕微鏡（JSM-IT100LA，日本電子）で破断面の観察を行った。

2.3.6 溶出試験

2.3.4の圧縮試験終了後の一部の試験体について，環境庁の告示に従い¹⁰⁾，次のとおり溶出操作を行った。ジョークラッシャー（1023-A，吉田製作所）で粗粉碎した後，目開き2mmのふるいで分級し，2mm以下の粒子を分取した。この2mm以下の粒子50gと蒸留水500gをポリボトル（材質：ポリエチレン，容量：1L）に入れて，振とう機（SA300，ヤマト科学）で約200回/分で6時間振とうさせた。得られた懸濁液を遠心分離機（Model 5922，久保田

表2 原料の定性分析結果

試料名	検出元素
CDST	Si, Al, Fe, Mg, Na, Zn, Ca, K, S, Zr, Mn, Cr, Ti, P, Cl, Ba, Sr, Cu, Ni
FA	Si, Al, Fe, K, Ti, Ca, S, Na, Mg, P, Zr, Mn, Zn, Sr, Cl, Ce, Y, Cu, Cr
BFS	Ca, Si, Al, Mg, S, Ti, K, F, Fe, Mn, Na, Sr, Zr, Cr, Y, P

※Cを除いた半定量値で0.01mass%以上であった元素について，半定量値の高い元素から順に記載した。

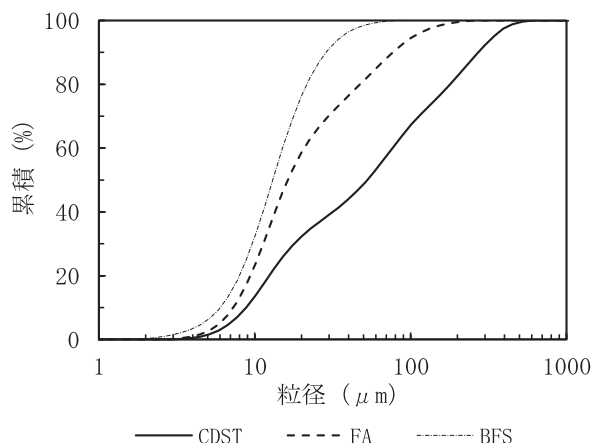


図1 原料の粒径分布

商事)で固液分離を行い、上水を目開き $0.22\ \mu\text{m}$ のフィルターでろ過して検液を調製した。標準液は富士フィルム和光純薬社の試薬を蒸留水で希釈して調製した。検液および標準液をICP質量分析装置(7700, Agilent)で測定し、標準液で作成した検量線から検液の濃度を算出した。

3. 結果および考察

3.1 原料性状の確認

各原料の蛍光X線分析による定性分析の結果を表2に示す。表2には定性定量分析の半定量値が $0.01\text{mass}\%$ を超えていた元素を半定量値の高い順に列記した。CDSTおよびFAはSiおよびAlが主構成元素であり、BFSはCa, Siが主構成元素であった。

図1に各原料の粒度測定結果を示す。CDSTは粒径が数 μm から $1\ \text{mm}$ 弱までの幅で分布しており、3種類の固形原料の中では最も粒径の分布が広がった。また、FAおよびBFSは $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 付近の粒子が多く存在しており、CDSTは他の原料と比較して大きい粒子が多く存在していた。粒子の粒径が小さくなると比表面積が大きくなるため、表面エネルギーが大きくなり溶解しやすくなるとされていることから¹⁰⁾、粒径の観点では図1において大きな粒子が多いCDSTはアルカリ水溶液への溶解性が低い可能性が高いと考えられた。

図2に各原料のX線回折測定結果を示す。表1の定性元素を基に、得られた回折パターンとICDDのデータベースの比較により構成鉱物の同定を行ったところ、CDSTは石英を主成分として、長石類、酸化鉄および雲母で構成されていると推測された。FAはムライト、石英およびカルサイトが存在していると同定した。また、 $2\theta = 20\sim 25^\circ$ 付近にブロードなハローが現れたことから非結晶相が混在していると判断した。BFSは明瞭な回折ピークがほとんど見られず、 $2\theta = 20\sim 35^\circ$ 付近のブロードなハローからおおむね非晶質相であり、さらに $2\theta = 30^\circ$ 付近にわずかに見られた回折ピークについて表1に示したとおり、主要構成元素がCaとSiであること、及びICDDデータベースとの比

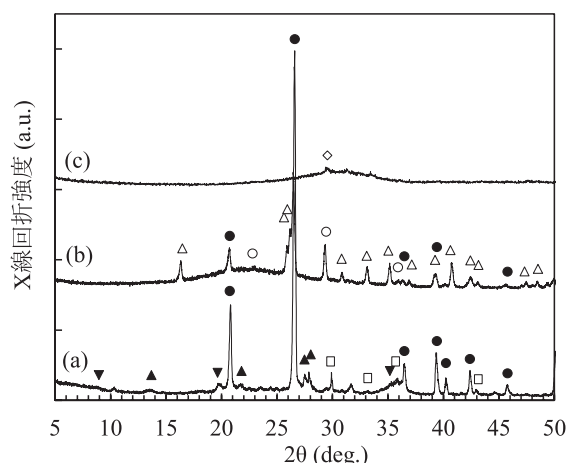


図2 原料のX線回折測定結果

(a) 铸造ダスト, (b) フライアッシュ, (c) 高炉スラグ微粉末
 ●: 石英, ▲: 長石類, ▼: 雲母,
 □: 酸化鉄, △: ムライト, ○: カルサイト,
 ◇: ケイ酸カルシウム

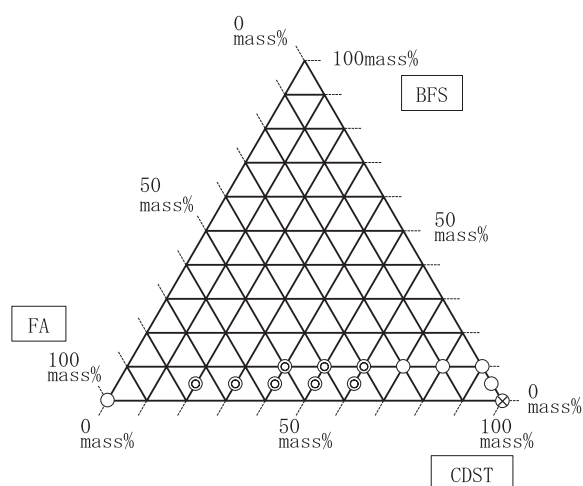
較結果によりケイ酸カルシウム化合物であると同定した。

CDSTは、鑄造において使用する砂と粘土が原料の砂型を再生するなどの工程で発生するものである。この砂型の原料は天然の珪砂およびベントナイトであり、珪砂は結晶質の石英が主成分で長石類あるいは雲母を随伴しており、品質により構成鉱物の割合が異なるが、鑄造の砂型で使用されるベントナイトは主成分がモンモリロナイトで、石英、長石類、雲母を随伴しているものであることが多い。このことから、CDSTの構成鉱物はほぼ原料の砂型から由来し、鑄造時に砂型の表面に固着した鉄の酸化物が少量混在していると考えられる。また、 $2\theta = 20\sim 25^\circ$ 付近にブロードなハローが現れなかったことから非結晶質のものはほとんど存在せず、概ね結晶質の鉱物で構成されていると判断した。

3.2 調査実験

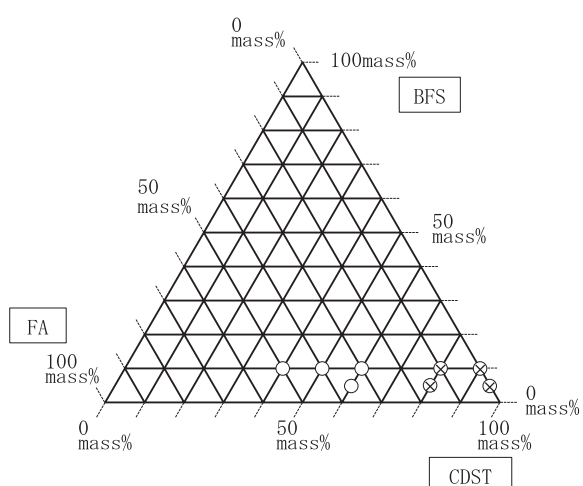
先に述べたことよりジオポリマーはアルカリ水溶液中への金属イオンの溶出量が少なければ生成し難くなるとも言える。Crundwell²⁾がBrandyらの報告データ^{13),14)}を整理した結果および高柳の実験結果¹⁵⁾において、pH 7以上の高pH領域の水溶液に対する結晶質 SiO_2 の溶解度は非晶質 SiO_2 より小さいことが示されている。このことから、主に結晶質 SiO_2 で構成されるCDSTはアルカリ水溶液に溶解しにくいと推察される。以上のことより、本研究で用いたCDSTはジオポリマー化の反応が進みにくいと判断した。他方、FAは既報²⁾⁻⁴⁾でアルカリ水溶液にNaOH水溶液を用いてもジオポリマー化することが確認されている。よって、CDST単独でジオポリマー化の反応が生じ難い場合には、FAと組み合わせることによりジオポリマーを形成し固化させられることが期待できた。

また、いくつかの既報¹⁶⁾⁻¹⁹⁾において加温養生によりジオポリマーを作製しているが、本研究では室温でジオポリマー



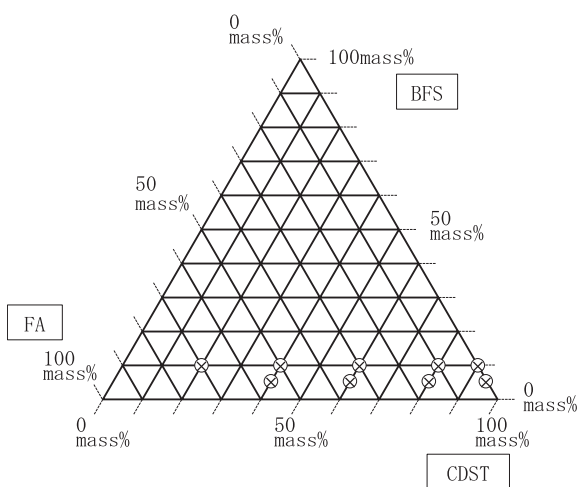
◎ : 15 日までに固化, ○ : 30 日までに固化,
 ⊗ : 30 日では固化せず

図3 25%NaOHを用いた調合実験結果



◎ : 15 日までに固化, ○ : 30 日までに固化,
 ⊗ : 30 日では固化せず

図4 20%NaOHを用いた調合実験結果



◎ : 15 日までに固化, ○ : 30 日までに固化,
 ⊗ : 30 日では固化せず

図5 15%NaOHを用いた調合実験結果

を形成して固化させることを目的としたため、加温養生に比較すると固化し難いと考えられた。そこで、ジオポリマーの形成において、室温固化での養生期間の短縮を期待し、

例えば李や一宮などの既報に倣い、硬化促進作用のある BFSを用いることとした^{1),5)}。

これらを考慮して行った調合実験の結果を図3～5に示す。図3に示したとおり25%NaOH水溶液の場合、CDST 100mass%の調合では30日以上養生しても全く固化せず、目視では反応が生じている様子を確認できなかった。このことから冒頭で推測したとおり本研究で用いたCDST単体を常温で固化させることは難しいことが分かった。他方、FAに25%NaOH水溶液を添加して作製した試料は20日程度で固化した。これらのことから、CDSTにFAを混合しても30日の養生では固化しない可能性が高いと判断し、BFSを混合した調合で固化する組成を検討することにした。ただし、李¹⁾がBFSの混合率が高くなると固化体の構造が変わり、Na-Si-Al-OHのジオポリマーより耐久性が低いCa-Si-Al-OH構造のアルカリ刺激スラグに分類すべきと指摘していること、および一宮⁵⁾がFAとBFSで検討を行い、BFSの混合率が10mass%ではジオポリマーの固化反応である縮重合のみが生じると考えてよいと報告していることから、本研究ではBFSの混合率を10mass%以下とした。以上を勘案し、BFSを調合して試験を行ったところ、図3に示したようにBFSの混合率が5、10mass%のいずれの場合にも、CDSTとの調合では30日程度で固化し、CDSTの調合割合を60mass%以下とすると15日までに固化する結果となった。

20%NaOH水溶液の場合、図4に示すようにBFSが5mass%、10mass%のいずれの場合でもCDSTが60mass%以下の調合で30日までに固化した。15%NaOH水溶液の場合は図5に示すように、本研究で試みた調合は全て30日では固化しなかった。CDST20mass% - BFS10mass%の調合でも30日で固化しなかったため、CDSTの混合率が10mass%あるいは5mass%とさらに低い調合で30日以内に固化するものがあるとしても高い強度は発現しない可能性が高いと判断した。以上のことから、本研究のNaOH水溶液の濃度範囲において、CDSTを含む調合物はBFSがなければ固化せず、水溶液濃度が高く、かつCDSTの調合割合が低いほど容易に固化することが確認できた。

3.3 圧縮強度評価実験

3.2の結果を基に、30日程度で固化した調合のうち、まずC95F00B05-25の試験体について圧縮強度を評価したところ、圧縮強度が1MPa以下であった。脱型後、試験体表面は固まっていたが、圧縮試験後の試験体内部の破面は簡単に崩壊する状態であった。このことから、外表面が固化しても試験体の硬化は進んでいない可能性があることが分かった。そこで、調合実験の結果のうち、確実に固化して高い強度が発現すると予想した表1に示す調合の試験体について圧縮強度を評価したところ、図6および図7に示すようになり、3種類の試験体が180日の養生後に目標強度の30MPaを超える結果となった。この結果を整理する

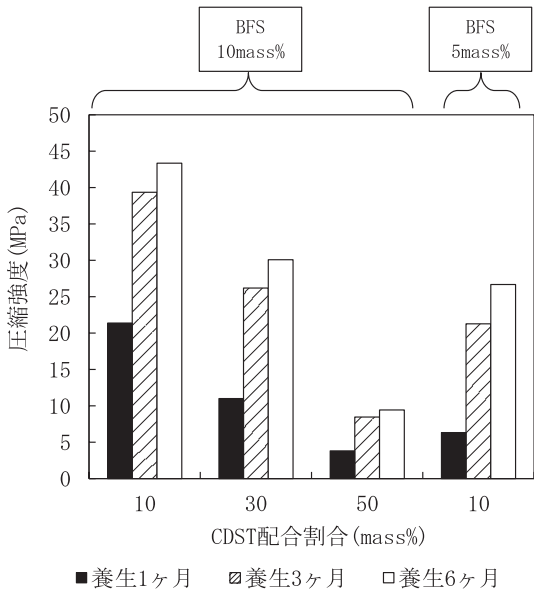


図6 25%NaOH水溶液を使用した試験体の圧縮強度

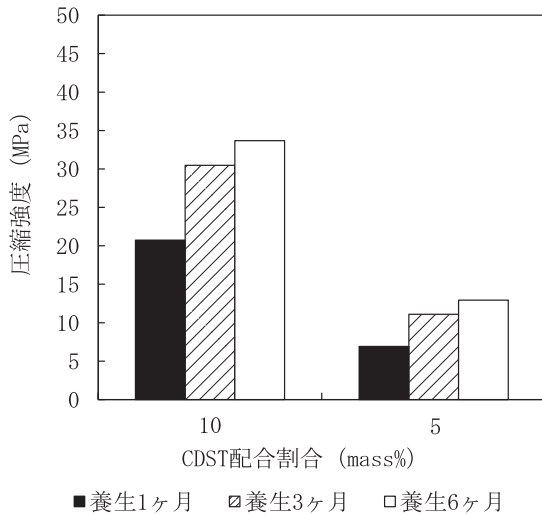


図7 20%NaOH水溶液を使用した試験体の圧縮強度

表3 調合条件と目標強度の達成状況

原料	NaOH水溶液濃度		調合名
	20%	25%	
CDST 10mass%	○	○	C10F80B10-20
BFS 10mass%			C10F80B10-25
CDST 30mass%	-	○	C30F60B10-25
BFS 10mass%			
CDST 10mass%	×	△	C10F85B10-20
BFS 5mass%			C10F85B10-25

注) 表中の○は目標強度を達成, △は180日超の養生で目標強度を達成する可能性あり, ×は目標強度に達せず, -は試験未実施を表す。

と表3に示すようになり, CDST10mass%, BFS10mass%であればNaOH水溶液濃度は20%, 25%のいずれでも目標強度を達成でき, CDSTが30mass%であればNaOH水溶液濃度が25%の場合に目標強度を達成できることが分かつ

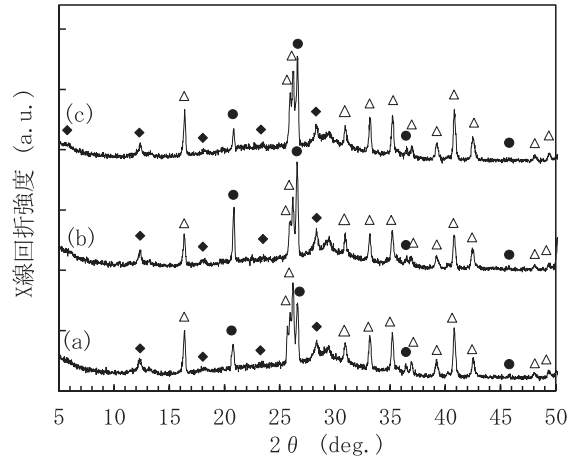


図8 圧縮強度が30MPa以上の試験体のX線回折パターン
●: 石英, △: ムライト, ◆: ゼオライト類

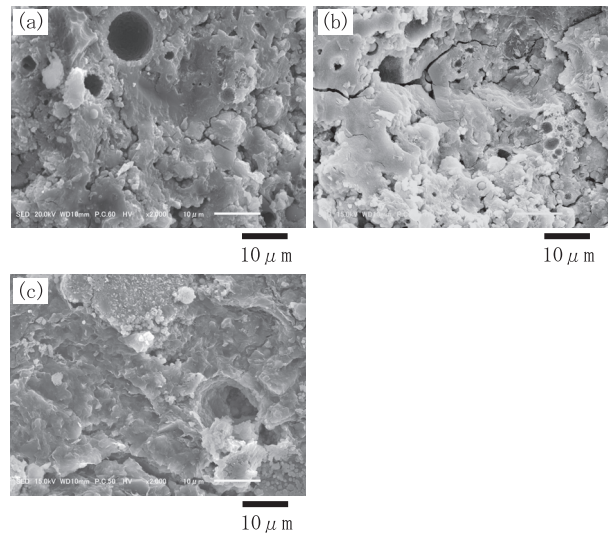


図9 圧縮強度が30MPa以上の試験体のSEM写真(破断面)
(a)C10F80B10-25, (b)C30F60B10-25, (c)C10F80B10-20

た。目標強度に達しなかったC10F85B05-25の調合は, 養生期間を延ばすと硬化する可能性があるが本研究で設定した条件外のため確認していない。

圧縮強度が目標強度に達した3種類の試験体のX線回折測定結果を図8に示す。いずれの試験体も原料では見られなかったゼオライト類の回折ピークを検出した。FAのジオポリマー化に関する既報^{2),16)}においてゼオライト類の生成が確認されていることから, 本研究においてもジオポリマー化の過程でゼオライト類が生成したと考えられる。

次に電子顕微鏡による破面観察の結果を図9に示す。いずれも原料粒子の形状が明瞭ではなく, 粒子間の隙間が減少し緻密な組織になっていることが確認された。これはジオポリマー化により非晶質のゲルが生成することで組織が緻密化したと考えられ, その結果, 圧縮強度が高くなったと推測している。

また、再利用物を路盤材等に使用する場合は、環境省の通知²⁰⁾により六価クロムの溶出基準を満たす必要がある。

表2に示したCDSTの構成元素にCrが含まれているため、環境庁告示第46号の付表¹⁰⁾に基づき溶出試験を行ったところ、全Cr溶出量は0.02mg/Lとなった。仮に溶出したCrが全て六価クロムであったとしても溶出基準の0.05mg/Lよりも低い値であるため、六価クロムに関しては路盤材としての使用に問題ないことが確認できた。ただし、実際に使用する場合は、使用する環境に応じて法令に定められた要件を満たす必要があるため、都度、要求される試験を実施する必要がある。

4. まとめ

島根県内の鑄造工場で発生するCDSTについて、ジオポリマー化による路盤材の製造を目的として、アルカリ水溶液にNaOH水溶液を用い常温で固化体の作製条件を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) CDSTにFAおよびBFSを混合することにより、ジオポリマー化による固化ができる。
- (2) CDSTを原料の30mass%とする場合、FA60mass%およびBFS10mass%の混合率でNaOH水溶液の濃度が25%であれば、目標の圧縮強度30MPaを達成できる。
- (3) CDSTを原料の10mass%とする場合、FA80mass%およびBFS10mass%の混合率とすると、NaOH水溶液の濃度は20%と25%のいずれでも目標の圧縮強度30MPaを達成できる。
- (4) 目標強度を達成した試験体はいずれもゼオライトが生成していた。
- (5) 目標強度を達成した試験体の組織は、原料粒子の形状が明瞭ではなく、粒子間の隙間が減少し緻密な状態であった。
- (6) 目標強度を達成した試験体の六価クロムの溶出量は、環境省告示第46号の溶出基準未満であった。

謝 辞

本報告は平成28年度～平成30年度資源循環技術基礎研究実施事業による研究成果の一部である。実験で使用したCDSTは山建プラント株式会社から、FAは中電環境テクノス株式会社から提供を受けた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 李柱国, ジオポリマーおよびその建材分野における実用化に向けて その1 硬化機構および反応生成物. 建材試験情報. 2016, vol.52, no.9, p.2-7.
- 2) Davidovits, J. Geopolymer Chemistry & Applications 4th ed., Institute Geopolymer, 2015, 623p.
- 3) Abdullah, M.M.A. et al. Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement - A Review. International

Journal of Pure and Applied Science and Technology. 2011, vol.6, no.1, p.35-44.

- 4) Obonyo, E. et al. Advancing the use of secondary inputs in geopolymer binders for sustainable cementitious composites : A review. Sustainability. 2011, vol.3, p.410-423.
- 5) 一宮一夫. 環境負荷低減に寄与するジオポリマーの研究開発の現状. セラミックス, 2015, vol.50, no.12, p.914-919.
- 6) 日本鑄造協会. 平成30年銑鉄鑄物都道府県別生産量. <https://foundry.jp/foundry2018/wp-content/uploads/2011/08/todouhukun-ryo2018.pdf> (参照 2019-09-30).
- 7) 日本経済団体連合会. “各部門の業種別動向”. 経団連低炭素社会実行計画 2018年度フォローアップ結果 総括編 <2017年度実績> [確定版]. 2019, http://www.keidanren.or.jp/policy/2018/101_sokatsu.pdf (参照 2019-09-30).
- 8) 細谷俊夫. セメント産業におけるCO₂排出削減の取り組み. コンクリート工学. 2010, vol.48, no.9, p.51-53.
- 9) 米倉英史. 近藤文義. フライアッシュを用いた低強度ジオポリマーへの高炉スラグ微粉末の添加による強度向上. 農業農村工学会論文集, 2013, no.287, p.79-86.
- 10) 環境庁. 土壤環境基準 (平成3年8月23日環境庁告示第46号). 1991. <https://www.env.go.jp/kijun/dojou.html> (参照 2019-09-30).
- 11) 荒川正文. “粒子表面の物理化学的性質”. 粉体工学の基礎. 粉体工学の基礎編集委員会. 日刊工業新聞社, 1992, p.59-76.
- 12) Crundwell, F.K. On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions. American Chemical Society Omega. 2017, vol.2, p.1116-1127.
- 13) Brady, P.V.; Walther, J.V. Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. Chemical Geology. 1990, vol.82, p.253-264.
- 14) Brady, P.V.; House, W.A. “Surface-controlled dissolution and growth of minerals”. In Physics and Chemistry of Mineral Surfaces. Brady, P.V., ed. CRC press, Florida, 1996.
- 15) 高柳猛. セラミック中子用シリカ粉のアルカリ水溶液への溶解性. 鑄物. 1989, vol.61, no.3, p.163-170.
- 16) 上原元樹, 佐藤隆恒, 大内悠斗, 山崎淳司. フライアッシュを原料としたH+型ジオポリマーの作製とイオン交換特性. 粘土科学. 2014, vol.53, no.1, p.8-15.
- 17) Feng, D. et al. Preparation of Geopolymeric Materials from Special Reference to Binder Products. Journal of Ceramic Society of Japan. 2005, vol.113, no.1, p.82-86.
- 18) 山口ほか. ジオポリマーコンクリート製造技術の開発. 長崎県窯業技術センター研究報告, 2015, no.63, p.21-29.
- 19) 福原ほか. 不焼成材料の固化技術の確立. あいち産業科学技術総合センター研究報告, 2016, p.66-69.
- 20) 環境省. 土壤汚染にかかる環境基準についての一部改正について (平成13年3月28日環水土44号). 2001.