

# 지오폐리머의 내구성능

## Durability Properties of Geopolymer Concrete



최영철 Young-Cheol Choi  
가천대학교 건축공학과 부교수  
E-mail : zerofe@gachon.ac.kr

### 1. 서론

열화는 다양한 물리·화학적 과정에 의해 발생하며, 특히 부식성 환경에 노출되었을 때 가속화된다. 또한 이러한 열화는 재료의 사용 거동, 설계수명 및 안전성에 현저한 영향을 미친다. 내구성은 재료를 구성하는 생성물의 광물학적 조성 및 미세구조와 밀접하게 연관되어 있다. 지오폐리머(geopolymer)의 주요 반응 생성물은 3차원 구조를 가진 알칼리성 알루미늄실리케이트 겔이다(Davidovits 1994, Palomo et al. 1999a, 2004, Fernandez Jimenez and Palomo 2005a, Duxson et al. 2007). 이는 OPC의 수화반응에서 생성된 C-S-H 겔과 현저하게 다르다.

지오폐리머 재료에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 대개 검출되지 않기 때문에 OPC에 의해 생긴 내구성 문제들의 상당수(Swamy 1992, Malek and Roy 1997, Taylor 1994, Taylor and Gollop 1997, Neville 1995)는 그 상의 칼슘 함량과 어떻게든 연관되어 있다고 가정하면 두 재료의 성능저하 과정은 다를 것이라고 예상하는 것이 통상적이다.

황산 침식은 지하수 등과 같이 시멘트가 황산을 함유한 용액에 의해 시멘트가 침식될 수 있다. OPC에서 이러한 침식은 강도 손실, 팽창, 표층의 박리, 궁극적으로 붕괴를 야기할 수 있다(Taylor 1994, Taylor and Gollop 1997, Neville 1995). 그러나 알칼리 활성화 메타카올린, 플라이애시를 포함해 알칼리성 무기포리머시멘트의 경우 고칼슘 상이 없기 때문에 기존 황산 침식과 해수 침식에 대한 내성이 매우 양호하다고 하다고 보고되고 있다.

또한 지오폐리머 콘크리트의 흥미로운 성질은 산에 대한 내성이 높다는 것이다. 알칼리 활성화 메타카올린 또는 플라이애시의 질산, 황산, 염산과 같은 산에 의한 침식 내성은 포트랜드 시멘트 콘크리트보다 훨씬 우수하다는 연구결과가 발표되고 있다. 그리고 알칼리 실리카 반응(alkali silica reaction)에서도 부족한 칼슘의 양에 의한 칼슘 실리카 겔 형성이 되지 않아 기존의 OPC에서의 알칼리 실리카 반응에 의한 양상과 다르다.

지오폐리머 콘크리트의 경우 OPC 콘크리트와 다르게 생성물질의 광물학적 특성 및 미세구조가 다르기 때문에 내구성능을 평가하는데 있어 기존의 방법을 그대로 적용하는

것에는 한계가 있다. 최근에는 이러한 재료의 신뢰성 있는 내구특성에 평가하기 위해, 알칼리 활성화 재료에 적절한 내구성 평가방법에 대한 연구가 다수 수행되고 있다.

본 고에서는 지오폐리머 콘크리트의 황산, 해수 및 산에 의한 침식 내구성능에 대해서 소개하고자 한다.

## 2. 황산염(sulphate) 및 해수(sea) 저항성

Palomo(1999b)는 알칼리 활성화 메타카올린으로 만든 모르타르의 경우 탈이온수, 해수, 황산나트륨 용액(4.4 %wt), 황산(0.001M) 용액 등 각종 부식성 용액에 담갔을 때 매우 우수한 안정성을 보인다고 보고하였다. 또한 부식성 용액은 이러한 재료들의 미세구조 및 강도의 발현에 부정적 영향을 거의 미치지 않은 것이 관찰되었다. 침지한지 7일에서 3개월 사이에 부식제의 유형과 관계없이 굽힘 강도에서 약간의 변동이 관찰되었는데, 이는 이 기간 동안 발생한 용해 석출 현상 때문으로 이로 인해 압축강도 발현에 부정적 영향을 미친다.

Bakharev(2005a)는 황산나트륨 5% 용액, 황산마그네슘 5% 용액, 그리고 이 두 용액의 혼합물 등의 부식성 환경조건에서 지오폐리머의 안정성은 알루미늄실리케이트 겔 내 성분의 자체 특성에 영향을 받는 것을 확인하였다. 또한 <그림 1>에서 보는 바와 같이 모든 대상재료에서 압축강도 결과 값의 변동은 지오폐리머 내부의 알칼리가 용액으로 이동하는 것과 관계되며, 활성화제로 수산화나트륨을 적용하였을 때가 물유리를 사용한 경우보다 더 결정질의 미세구조를 갖는 것을 확인하였다. 일반적으로 보다 높은 결정화도의 지오폐리머는 열악한 환경에서 보다 안정성을 갖으며, 수산화나트륨을 이용한 지오폐리머의 경우 보다 안정한 가교결합 알루미늄실리케이트 폴리머 구조가 형성되었기 때문이라고 생각된다.

<그림 1>에서 보는 바와 같이 지오폐리머 모르타르는 보통포틀랜드시멘트 모르타르 보다 황산 용액에 대한 저항성이 크게 나타났으며, 열화 징후는 관찰되지 않았다.

최근 Fernandez Jimenez et al. (2007)은 상기와 유

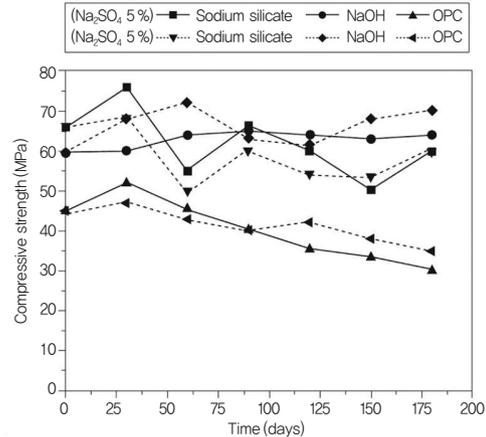


그림 1. 황산용액에 의한 OPC 및 지오폐리머 콘크리트의 압축강도 발현(Bakharev 2005a)

사한 거동을 관찰하였다. 그의 연구에 의하면 지오폐리머 시편이 침지된 매질(공기, 물, 황산나트륨 4.4% 용액, ASTM 해수)과 관계없이 시간에 따라 기계적 강도가 증가할 때 재료들은 현저하게 열화되지 않았다는 것을 발견하였다(<그림 2 참조>). <그림 2>에서 보는 바와 같이 모든 매질에서 초기에 압축 강도가 크게 변동하였다. 그의 연구에서는 이러한 압축강도의 변화는 실험실 조건 및 대기 양생된 대조시편에서도 관찰되었기 때문에 시료가 침지된 매질 때문만은 아니라고 판단했다. 다른 연구자들의 결과에서도 발견되고 있는 이러한 현상은 아직 원인은 명확하게 밝혀지지 않았으며, 향후에 이에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

많은 연구자들(Bakharev 2005a, Fernandez Jimenez et al. 2007)의 의하면 지오폐리머는 황산이나 해수에 노출되었을 때 높은 저항성능을 갖는 것으로 보고되고 있다. 염수 용액과 접촉한 후 겔 성분이나 미세구조에는 현저한 차이가 관찰되지 않지만, 일부 경우에는 황산나트륨의 존재가 검출된다. 이는 경화체의 성능저하보다는 황산이온이 다공성 구조를 통해 안쪽으로 이동한 것과 더 관련이 있으며, 이는 다량의 Na 이온에 의해 황산이온들은 황산나트륨의 형태로 경화체의 간극이나 공극에 석출되기 때문이다. 이와 유사하게 해수에 침지된 시편에서 마그네슘 이온

도 경화체 안으로 스며들어가는 것이 관찰되었다. 이 경우 Mg 이온과 Na 이온의 교환과 관련이 있는 것으로 보이기 때문에 겔 조성 및 형태 구조학의 변화가 일어난다. 일부 마그네슘으로 구성된 규소가 풍부한 겔(silicon rich gel)은 해수에 침지된 시편에서 산발적으로 나타나는데, 이는 매우 산발적이라 압축강도에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

지오폐리머 제조에 사용된 활성화제(NaOH 또는 규산나트륨)에 따른 내구성 차이는 부분적으로는 유도된 Si/Al 비가 달라 형성된 알칼리성 실리코알루미늄 겔(alkaline silicoaluminate gel)의 구조 변동에 기인할 뿐 아니라 경화체에서 다량 또는 소량의 제올라이트 결정상에 기인하기도 한다. 활성화 용액에 용해성 규산이 존재하면 대체로 알칼리성 실리코알루미늄 겔의 결정화도가 낮아지고 제올라이트 결정화가 지연된다고 알려져 있다(Engelhardt and Michel 1987, Klinowski 1984). 더구나 규산 이온이 존재하면 Si 이온에 겔이 더 풍부해져 더 촘촘한 구조가 형성된다(Duxson et al, 2005, Fernandez Jimenez and Palomo 2005b, Fernandez Jimenez et al, 2006, Criado et al, 2007).

Li et al. (2005)은 0.31M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액에 침지된 메타카올린기반의 지오폐리머 모르타르의 경우 OPC 모르타르보다 수축 발생량이 적은 것으로 보고하였다.

포틀랜드 시멘트에 기반한 콘크리트나 모르타르에서 황

산 침식이 생기는 것은 대체로 팽창성 에트린자이트(Aft phase)와 석고가 형성되었기 때문이다. 황산염 이온은 콘크리트로 침투해 포트란다이트  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응해 석고를 발생시킨다. 황산염이 충분히 존재하면 준안정 모노술포알루미늄은 에트린자이트로 변환된다. 이 에트린자이트는 수분을 흡수해 팽창되어 경화체를 국소 파괴시킨다. 팽창 균열과 박리의 원인은 황산 침식의 결과로 형성된 석고와 에트린자이트의 부피가 더 커졌기 때문이다(Taylor 1994, Taylor and Gallop 1997). 지오폐리머는 일반적으로 칼슘이 거의 포함하고 있지 않기 때문에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 모노술포알루미늄(mono-sulfoaluminate)을 포함하지 않는다. 따라서 이러한 재료들이 황산나트륨 용액에 노출되면 경화체에서 팽창을 야기하는 석고와 에트린자이트를 생성하지 않으며, 이와 같은 메커니즘에 의해 황산염에 의한 저항성이 높을 것을 의미한다.

### 3. 산(acid) 저항성

지오폐리머의 흥미로운 물성중 하나는 산(acid)에 대해서 상당히 큰 저항성을 갖는다는 것이다. 알칼리 활성화된 메타카올린 또는 플라이애시의 질산, 황산, 염산과 같은 산에 대한 화학적 저항성이 상당히 높은 것으로 보고되고 있다. Davidovits et al.(1999)은 메타카올린계 지오폐리머(K PSS) 시료를 5% 황산 용액에 4주간 침지하였을 때

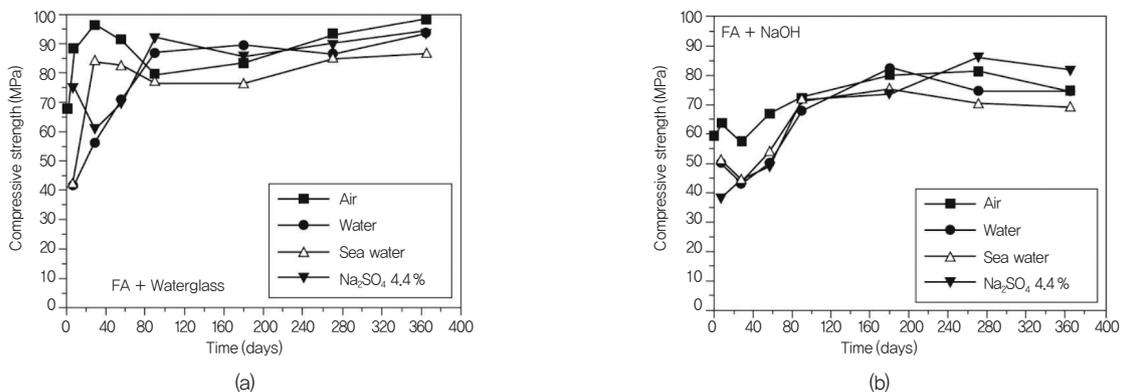


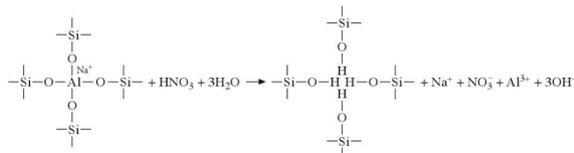
그림 2. 다양한 환경조건에서의 지오폐리머의 압축강도 발현(Fernandez Jimenez, 2007)

질량 손실은 7%에 불과했다고 밝혔다. Silverstrim et al. (1997)에 따르면 70 vol% 질산에 3개월간 노출된 알칼리 활성화 플라이애시 시편은 촘촘한 미세구조를 그대로 유지하였다.

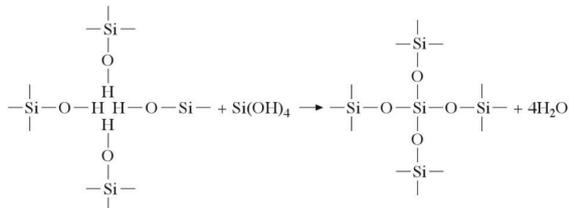
2001년 Allahverdi and Skvara(2001)은 질산 용액에 담긴 지오폴리머 페이스트의 부식 메커니즘은 두 단계로 이루어진다고 주장하였다.

첫 번째 단계는 사면체 알루미늄의 전하 균형을 맞추기 위해 알루미늄실리케이트 골격에 포함된 알칼리 이온은 산성 용액의  $H^+$  또는  $H_3O^+$  이온에 의해 교환되는 침출 과정이다. 이 과정은 Si-O-Al 결합에서 산성의 양성자에 의한 친전자적인 침식과 함께 발생하며, 이로 인해 알루미늄실리케이트 골격에서 사면체 알루미늄이 제거된다. 두 번째 단계에서 골격 빈자리는 대개 규소 원자로 다시 채워져서 규소함량이 높은 불완전한 골격이 형성된다. 팔면체 배위로 전환된 제거된 알루미늄은 골격 내 공간에 대개 축적된다.

최근 Rostami and Brendley(2003)은 지오폴리머 콘크리트는 질량 손실 측면에서 내산성이 높고 산 시험 전 후 SEM 현미경사진에서 미세구조가 유사하다고 주장하였다. Song et al. (2005)는 10% 황산에 8주간 침지된 플라이애시계(Class F) 지오폴리머 콘크리트는 약 3%의 질량 손실,



(a) First step



(b) Second step

그림 3. 지오폴리머 페이스트의 부식 메커니즘

35%의 압축강도 감소를 보인다고 보고하였다. 그는 지오폴리머 콘크리트를 침식하는 황산(pH = 1.0)은 확산 메커니즘에 의해 제어된다는 것을 발견하였다. Na 이온 대부분과 Al 이온 일부는 부식된 지오폴리머 경화체에서 침출되었고 이 영역의 pH 값은 10 ~ 11에서 약 3으로 떨어졌다. 동시에 황산에 의해 제공된 황산염과  $H^+$ 는 콘크리트로 확산된다. 하지만 SEM 현미경 사진에서 부식된 영역과 영향 받지 않은 영역 간에는 명확한 변화가 발견되지 않았다. Song et al. (2005)는 지오폴리머 겔은 pH 값이 3 정도로 낮은 산성 환경에서 존재할 수 있으며 주위 골재에 대해 결합 기능을 수행한다는 것을 의미한다고 생각했다.

Bakharev(2005b)는 플라이애시와 알칼리성 활성화제로 생산된 지오폴리머가 아세트산(pH = 2.4)와 황산(pH = 0.8)의 5% 용액에 노출되었을 때 그 내구성을 연구하였다. 이 경우 황산나트륨 용액이 존재하는 경우와 마찬가지로 NaOH 용액으로 활성화된 시료가 규산나트륨 용액 또는 수산화나트륨과 수산화칼륨 용액의 혼합물로 활성화된 시료보다 높은 성능을 발휘한다는 것을 밝혀냈다(그림 4 참조).

지오폴리머의 열화는 규산의 방출에 의한 알루미늄실리케이트 폴리머의 해중합, Na 및 K 양이온이 수소 또는 하이드록시 이온으로 교체, 지오폴리머 구조의 탈알루미늄과 연관되어 있다. 또한 경우에 따라 상당한 강도 손실을 초래하는 규산중합체와 제올라이트의 응축과 관계된다. 황산 및 아세트산 용액의 부식성 환경에서는 수산화나트륨으로 조제된 결정질 지오폴리머 재료가 규산나트륨 활성화제로

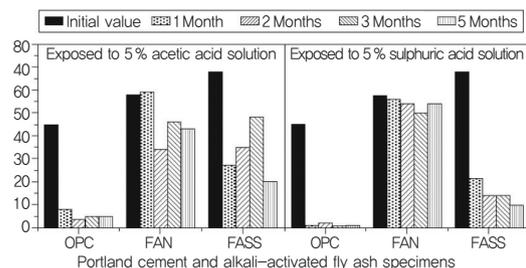


그림 4. 다양한 산환경 조건에서의 지오폴리머 및 OPC의 압축강도 (Bakharev, 2005b)

조제된 비정질 지오폐리머보다 더 안정하였다. 화학적 불안정성은 또한 K 이온이 존재할 때 증가하는 알루미늄실리케이트 겔 표면의 활성 자리 존재에 따라서도 달라진다.

약산(아세트산 등)과 지오폐리머의 상호작용으로 인해 지오폐리머 골격에서 교환 가능한 양이온(Na, K)은 수소 또는 하이드로늄 이온으로 교체될 수 있다. 하지만 지오폐리머를 강산(황산 등)으로 처리하면 알루미늄실리케이트 골격이 직접 침식되어 탈알루미늄화가 된다. 이러한 침식은 Si-O-Al 결합을 파괴해 지오폐리머에서 Si-OH 및 Al-OH 기의 수를 증가시키고 용액에서 규산 이온과 이합체의 양을 증가시킨다. 따라서 이 과정은 지오폐리머 재료의 질량 손실을 초래하며, Si/Al 비가 1인 무기 폴리머 구조는 규산폴리머보다 산에 의한 침식에 더 취약하다. 그 밖의 경우 탈알루미늄화 과정은 겔에서 Si/Al 비와 폴리머 사슬길이를 증가시킨다(Bakharev 2005b).

〈그림 4〉에서 보는 바와 같이 OPC 시편은 황산 또는 아세트산 용액에서 1개월 내에 완전히 열화되어 성능을 발휘하지 못했다. 이 같은 심각한 열화는 재료의 칼슘 함량이 높다는 것과 관련이 있다.

Wallah et al.(2005)은 그의 연구를 통해 플라이애시를 사용한 지오폐리머 콘크리트는 황산 용액(2% 농도)에 적신 시편의 표면에서 1년 후 점부식과 침식을 보였다는 것과 압축강도의 현저한 감소가 발생한 결과를 보고하였다. 하지만 압축강도의 감소는 황산 1% 및 0.5% 농도의 경우보다 현저하게 더 적었다.

최근 Fernandez Jimenez et al.(2007)은 HCl 용액(0.1 N, pH = 1.0)에 침지된 지오폐리머 거동을 연구하였다. 산성 용액에 노출된 시편을 육안 검사한 결과, 지오폐리머 시편은 90일 후에도 건전한 것으로 보인 반면, OPC 시편은 침지 56일 후 심하게 열화되었고 입방체 가장자리 주위에서 색 변화와 질량 손실이 두드러졌다. 이렇게 얻은 압축강도 결과를 통해 수산화나트륨(N) 또는 규산나트륨(W) 용액으로 활성화된 지오폐리머 모르타르에서 강도는 약 23~25% 감소된 반면 OPC 모르타르에서 강도는 그 비율의 거의 2배(47%) 정도로 떨어졌다는 것을 밝혀냈다

〈그림 5〉. 이 경우 XRD 결과를 통해 모르타르의 광물학에 일부 변화가 드러났다. 특히 제올라이트 상과 관련된 피크는 시간에 따라 사라지는 경향을 보였다(그림 6). 동시에 비정질 할로 피크의 면적은 증가하는 것으로 관찰되었다. 다시 말해, HCl 용액 침식은 또한 질산 용액과 황산 용액 침식으로 생기는 것과 유사한 탈알루미늄화 과정에 이르게 한다. 이는 지오폐리머 반응 생성물과 산성 용액 간의 상호작용 메커니즘은 교환 가능한 양이온(Na, K)이 수소 또는 하이드로늄 이온으로 교체되는 것과 관련되어 있다는 제안을 더욱 뒷받침한다.

대부분의 연구결과(Allahverdi and Skvara 2001, 2005, Bakharev 2005b, Davidovits 1991, Fernandez Jimenez et al, 2007) 지오폐리머의 산에 의한 열화 메커니즘은 선택한 산의 강도, 용액 농도, 노출 시간, 그리고 시편의 물

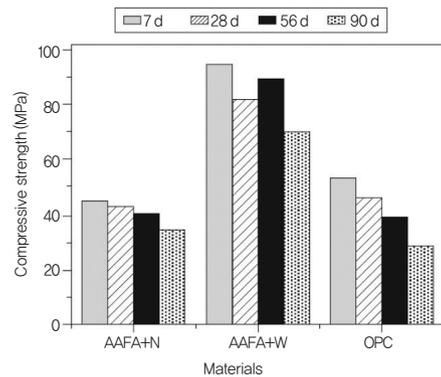


그림 5. 0.1N HCl 용액에서의 AAFA, OPC의 압축강도 (Fernandez Jimenez et al., 2007)

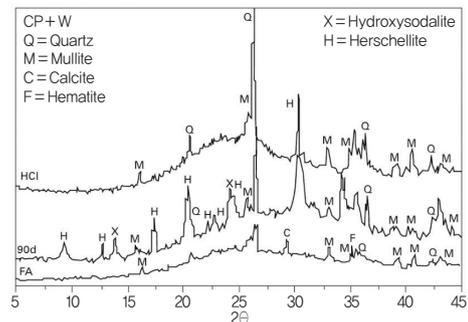


그림 6. 환경조건에 따른 지오폐리머의 생성물 XRD 분석 (Fernandez Jimenez et al., 2007)

리화학적 조성과 광물학적 조성에 차이에 의해 약간의 차이는 있을 수 있지만, 대부분 유사한 결과를 나타냈다. 일반적으로 NaOH 용액으로 알칼리 활성화된 지오폐리머의 내산성이 가장 우수하게 나타났으며, 대부분의 지오폐리머는 OPC보다 성능이 우수하게 나타났다. 이와 같이 얻은 결과는 사용된 알칼리 양이온도 내산성을 결정하는데 중요한 역할을 한다는 것을 보이고 있다. Na 이온은 산과 함께 수화물을 형성하는 경향이 있지만 K는 그렇지 않기 때문에, K 함유 규산염은 황산 등에 더 뛰어난 내성을 보인다고 보고되었다(Weldes와 Lange 1969). 하지만 K를 함유한 경화체는 결정성이 더 낮기 때문에 이로 인해 HCl에 의한 침식에 대한 내성은 본질적으로 더 낮게 된다(van Jaarsveld와 van Deventer 1999).

#### 4. 알칼리 실리카 반응

알칼리 실리카 반응은 시멘트의 알칼리, 그리고 골재에 존재하는 일종의 반응성 실리카로부터 유래된 알칼리성 산화물이 포함된 화학 과정이다(Swamy 1992). 이 과정은 잠재적인 반응성 골재의 존재, 매질에 알칼리의 존재( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), Ca가 풍부한 상, 습도 등과 같은 요인에 좌우된다. 이러한 요인들 중 어느 하나라도 빠지게 되면 알칼리 실리카 반응 과정이 감소되거나 심지어 방지될 수 있어 그 결과 팽창으로 인한 손상을 입게 된다.

지오폐리머 모르타르는 알칼리 함량이 높지만 Ca 함량은 매우 낮다. 이러한 이유로 팽창성 sodium-calcium silicate 겔이 형성되지 않을 가능성이 있다. Gourley와 Johnson(2005)는 지오폐리머 모르타르에서 발생할 가능성이 있는 알칼리 실리카 반응은 원래의 분해 및 응축 중합화 과정 중에 발생하지만 그 재료는 여전히 겔 상태에 있게 된다는 것을 지적하였다.

Garcia Lodeiro et al. (2007)과 Fernandez Jimenez et al.(2007)의 연구에 의하면, 촉진시험(ASTM C 1260)에 의한 연구결과 수산화나트륨이나 규산나트륨 용액으로 활성화된 지오폐리머 모르타르는 16일 후 팽창기준인 0.1% 미

만이였다(그림 7).

하지만 더 오래 되면(180일) 사용된 활성화 용액의 유형과 관계없이 어느 정도의 팽창이 관찰되었으나 OPC 모르

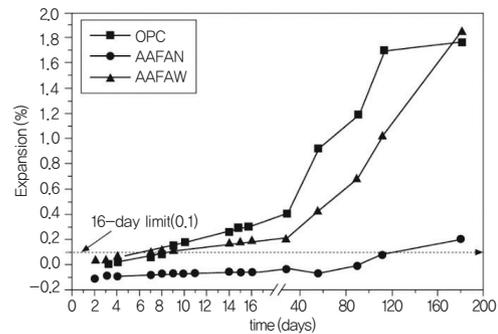


그림 7. 촉진시험(ASTM C 1260)에 의한 시간에 따른 팽창성 (Fernandez Jimenez et al., 2007)

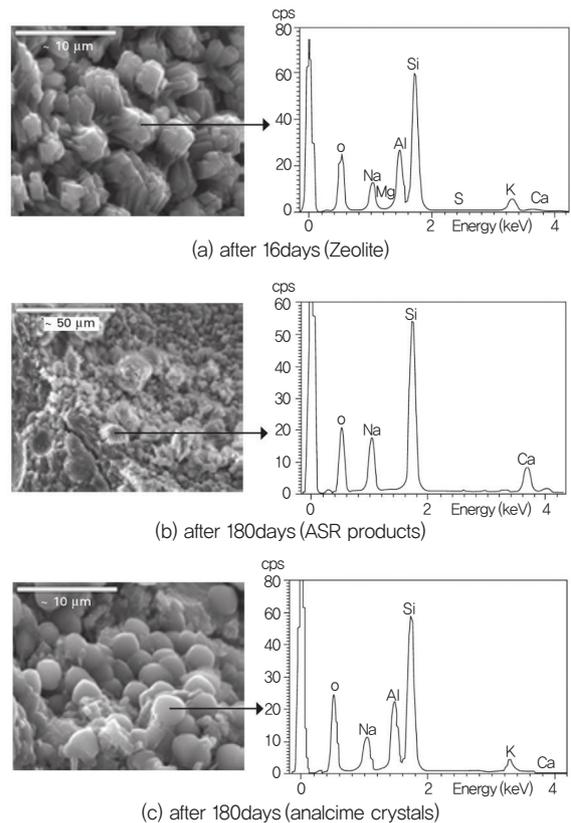


그림 8. 촉진시험(ASTM C 1260)에 의한 지오폐리머의 미세구조 분석 (Fernandez Jimenez et al., 2007)

타르보다는 낮은 결과이다. 지오폴리머에서도 OPC에서와 마찬가지로 소량이긴 하지만 ASR 생성물이 검출되었다 <그림 8(b) 참조>.

## 5. 결론

지오폴리머 콘크리트는 온실가스를 다량 발생시키는 시멘트를 사용하지 않는 친환경 콘크리트이다. 하지만 일반

콘크리트를 대체하기 위해서는 몇몇 문제점이 있으며, 특히 기존 콘크리트 제조공정에 적용하기 위한 설비 문제 등을 해결해야 한다. 특히 알칼리 활성화제 사용에 의한 경제성 확보 부분도 실용화를 위한 걸림돌이다.

이러한 단점에도 불구하고, 지오폴리머 콘크리트는 기존 일반 콘크리트에 비해 내산성 등 내구성능이 상당히 우수하기 때문에 기능성을 앞세운 고부가가치 제품 개발에 적용하여야 할 것이다.

담당 편집위원 : 고경택(한국건설기술연구원)

## 참고문헌

- Allahverdi A., Skvara F., (2001), 'Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements', *Ceramics-Silikaty*, 45, (4), 143-149.
- Allahverdi A., Skvara F., (2005), 'Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements, Part 1. Mechanisms of corrosion at relatively high concentrations', *Ceram-Silik*, 49, 225.
- Bakharev T., (2005a), 'Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions' *Cem. Concr. Res.*, 35, 1233-1246
- Bakharev T., (2005b), 'Resistance of geopolymer materials to acid attack' *Cement Concr. Res.*, 35, 658-670.
- Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., and Palomo A.,(2007), 'An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash', *Cem. Concr. Res.*, 37, 671-679.
- Davidovits J.,(1994), 'Properties of geopolymer cements', *Proceedings First Int. Conf. Alkaline Cements and Concretes*, Vol,1, SRIBM, Kiev, Ukraine, 131-149.
- Davidovits J., Buzzi L., Rocher P., Gimeno D., Marini C., and Tocco S.,(1999), *Geopolymeric Cement based on Low Cost Geopolymer Materials, Results from the European Research Project GEOCISTEM, Geopolymer '99Proceeding*, 83-96.
- Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C. Mallicoat S.W., Kriven W.M., and van Deventer J.S.J. (2005), 'Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties' *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 269, (1-3), 47-58.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L. Lukey G.C. Palomo A., van Deventer J.S.J., (2007), 'Geopolymer technology: The current state of the art', *J. Materials Science*, 42, 2917-2933.
- Engelhardt G., and Michel D., (1987), *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons.
- Fernandez-Jimenez A., and Palomo A., (2005a), 'Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure', *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 207-214.
- Fernandez-Jimenez A., and Palomo A., (2005b), 'Composition and Microstructure of alkali activated fly ash mortars. Effect of the activator', *Cem. Concr. Res.*, 35, 1984-1992
- Fernandez Jimenez A., Palomo A., Sobrados I., and Sanz J., (2006), 'The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes', *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 111-119.
- Fernandez Jimenez A., Garcia-Lodeiro I., and Palomo A., (2007), 'Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials', *J. Materials Science*, 42, 3055-3065.
- Gourley G., Johnson G.B.,(2005), 'Developments in geopolymer precast concrete' *World Congress Geopolymer 2005: Green chemistry and sustainable development solution*, France, 139-143.
- Garcia Lodeiro I., Palomo A., and Fernandez-Jimenez A., (2007), 'The alkali-aggregate reactions in alkali activated fly ash mortars' *Cem. Concr. Res.*, 37, (2), 175-183.
- Klinowski J, (1984), 'Nuclear magnetic resonance studies of zeolites', *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, (3-4), 237-309.

18. Li K-L., Huang G-H, Chen J., Wang D, and Tang X.S.(2005), 'Early Mechanical Property and Durability of Geopolymer, Geopolymer 2005, Proceedings, 117-120.
19. Malek R.I.A., Roy D.M.(1997), in: Mechanisms of Chemical Degradation of Cement Based Systems, p-83-89, Eds. Scrivener K.L, Young J.F., E & FN Spon, London 1997.
20. Neville, A. M. (1995), 'Properties of Concrete', Longman, Essex, Page, C.L, Treadaway, K.W.J. and Bamforth P.B. (eds)(1990), Corrosion of Reinforcement in Concrete, Society of Chemical Industry, published by Elsevier Applied Science, London.
21. Palomo A., Blanco-Valera M.T, Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T and Grutzeek M.W., (199b). 'Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin' Cem. Concr. Res., 29. 997-1004.
22. Palomo A., Grutzeck M.W, and Blance M.T., (1999a), 'Alkali-activated fly ashes, A cement of the future' Cem. Concr. Res., 29, 1323-1329.
23. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., and Sanz J., (2004). 'Alkali activated of fly ashes. A NMR study of the reaction products', J. AM. Ceramic. Soc., 87, (6), 1141-1145.
24. Rostami H., Brendley W., (2003), 'Alkali Ash Material: A Novel Fly ash-Based Cement' Environ Sci, Technol, 37, 3454.
25. Silverstrim T., Rostami H., Clark J., Martin J., (1997), 'Microstructure and Properties of Chemically Activated Fly Ash Concrete', Proc. 19th Int. Conf. Cem. Microse, Int. Cement Microscopy Assoc. 355-373.
26. Song X-J., Marosszeky M., Brungs M., and Chang Z-T.(2005). 'Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack' Geopolymer 2005 proceedings, 157-160.
27. Swamy R.N., (1992). 'The Alkali-Silica Reaction in Concrete' Chap.1 Blackie, New York 96-121.
28. Taylor H.F.W., (1994). 'Delayed Ettringite Formation', in Advances in Cement and Concrete (M.W. Gruzzeck & S.L. Sarkar. Eds.) American Society of Civil Engineers, 1994; see also; 'Sulfate Reactions - Microstructural and Chemical Aspects', in Cement Technology, Ceramic Transactions 40,(194), 61-78.
29. Taylor H.F.W., Gollop R.S.(1997), 'Some chemical and microstructural aspects of concrete durability,' in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds), Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, E and FN Spon, London, 177-184.
30. Van Jaarsveld J.G.S. and van Deventer J.S.J. (1999). 'Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers' Ind. Eng. Chem. Res., 38. 3932-3941.
31. Wallah S.E. Hardjito D., Sumajouw D.M.J. and Rangan B.V. (2005). 'Performance of fly ash-based geopolymer concrete under sulphate and acid exposure' Geopolymer 2005, Proceedings, 153- 156.
32. Weldes H.H., Lange K.R. (1969). 'properties of soluble silicates.' Ind. Eng. Chem., 65(14) 61-69.