

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	Neutralization Resistance and Post-Neutralization Properties of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete (フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーコンクリートの中性化抵抗性及び中性化後の性能変化)
氏 名	Li Sha

Geopolymer (GP), produced with industrial waste or by-product of rich Si, Al oxides and alkali activator, is thought as a potential alternative to ordinary Portland cement (OPC) for its less carbon dioxide emissions and mass waste recycling. Other advantages of concrete using GP as binder over OPC concrete also include early strength growth, fire and sulfate resistances, and no alkali aggregate reaction etc. However, detailed investigation of GP concrete's durability, especially carbonation resistance has been seldom conducted. For the practical use of GP concrete in reinforced concrete, the clarification of carbonation resistance of ambient-cured GP concrete is very important.

The most readily available GP source materials are fly ash (FA) and ground granulated blast furnace slag (BFS) in Japan, and the most commonly used alkali activators are sodium silicate, hydroxide or their mixture. Although FA and BFS can be used independently to produce GP, FA-based GP concrete, cured in the ambient air, has low compressive strength. Hence, in case of curing the ambient air, the addition of BFS is recommended for achieving a practical strength. In this study, the neutralization resistance and post-neutralization properties of FA&BFS-based GP concrete activated by sodium hydroxide and sodium silicate were investigated.

Carbonation reaction is always considered as a main reason of alkalinity drop of OPC concrete. Correspondingly, the carbonation resistance was firstly investigated for FA&BFS based GP concrete, and was compared with OPC concrete with the same compressive strength. The experimental results showed that FA&BFS-based GP concrete, using 30% BFS, had a lower carbonation resistance than the normal OPC concrete.

Then, the carbonation depths of various FA&BFS-based GP concretes and GP mortars were measured by the accelerated carbonation test at different elapsed times. After discussing the relationship between the carbonation depth and the carbonation period based on the experimental results and by theoretical analysis, two root functions ($x=at^{1/n}$, a : carbonation rate coefficient) were proposed to describe the carbonation rate of FA&BFS-based GP concrete, and GP mortar, respectively. The reciprocal number of root values ($1/n$) are 0.31 for GP concrete and 0.22 for GP mortar, differentiating from OPC concrete, of which the $1/n$ value is 0.5.

The influencing factors of carbonation resistance of FA&BFS-based GP concrete were further investigated in detail, through comparing the carbonation rate coefficients of different GP concretes or mortars. It can be mainly concluded that the carbonation resistance increases with increasing BFS ratio in active fillers (AF), NaOH content in active activator solution (AS), and BFS fineness, or with reducing AS/AF ratio and water/AF ratio. Moreover, heat-curing and addition of the retarder showed benefits to the improvement of the carbonation resistance of FA&BFS based GP concrete.

In moisture environment, alkali activating matters, remained in the pores of GP concrete, may dissolve out through continuous pores opening to the outside, which are formed during dehydration polymerization reaction of GP. The neutralization behaviors of FA&BFS-based GP concrete in different environments, including water immersion environment, wet-dry repeating environment besides CO₂ atmosphere, were thus investigated by measuring neutralization depth and pH value. And the neutralization resistances of GP mortar in different environments were compared with the OPC mortar cured under the same conditions. The experimental results indicate that GP concrete can also be neutralized to great degree under wetting, or in wet-dry repeating conditions, which implies that water absorption and evaporation would result in the neutralization of GP concrete. And FA&BFS-based GP concrete had a lower neutralization resistance than OPC concrete in water, and wet-dry repeating environments. However, curing at high temperature can improve the neutralization resistance of GP concrete.

Furthermore, the effects of neutralization on the compressive strength of FA&BFS based GP mortar, and the changes in the ingredients and micro-structure of GP mortar were investigated together with OPC mortar under four kinds of environmental conditions. As the results, it is found that except in the wet-dry repeating environment, the compressive strength of ambient-cured FA&BFS-based GP mortar increased after being neutralized in other three environments. After neutralized in water immersion and wet-dry repeating environments, cubic-shaped calcite crystals with different sizes were found in the OPC mortar samples. However, many crystals shaped like flower in bloom were observed in GP mortar neutralized in the wet-dry repeating environment. The main elements of the flower-shaped crystals were C, Ca, O, and Si. But Na₂CO₃ crystal was judged as the main carbonation product of GP mortar in the accelerated carbonation (constant humidity and CO₂ concentration) and carbonation-dry repeating environments.

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 761 号	氏 名	Li Sha (李莎)
最終試験担当者	主 査 李 柱国 審 査 委 員 中村 秀明 審 査 委 員 小松 隆一 審 査 委 員 高海 克彦 審 査 委 員 吉武 勇		
【論文題目】 Neutralization Resistance and Post-Neutralization Properties of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete (フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーコンクリート の中性化抵抗性及び中性化後の性能変化)			
【論文審査の結果及び最終試験の結果】 ポルトランドセメント (OPC) の主原料である石灰石の熱分解は、OPC 製造による CO ₂ 排出量が多くなる一因である。近年、アルミノシリケート成分が有する廃棄物や工業副産物の粉体がアルカリ活性剤の刺激で縮重合反応を生じ硬化するジオポリマー (GP) は、環境にやさしい低炭素コンクリート結合材として国内外で注目されている。日本では安定に供給できる GP の活性粉体原料は、フライアッシュ (FA) と高炉スラグ微粉末 (BFS) である。また、常温下の凝結特性と強度特性により、FA と BFS を併用した GP が建設工事に実用されやすいものと考えられる。OPC コンクリートに比べ、GP コンクリートは、強度発現が早く、耐火性および硫酸塩抵抗性などに優れ、またアルカリ骨材反応が殆ど生じない。しかし、GP コンクリートの中性化抵抗性はまだ解明されていない。GP コンクリートを鉄筋コンクリートに適用させるためには、その解明が不可欠である。 上記の背景を踏まえ、本研究では FA と BFS を併用した GP コンクリートの中性化抵抗性および中性化後の性能変化を考察した。本論文は全 6 章の構成であり、各章の内容は以下のとおりである。 第 1 章「Introduction and Overview」では、本研究の背景を述べるとともに、GP コンクリート技術の現状と問題点を整理しており、本研究の目的を明らかにしている。 第 2 章「Literature Review」では、活性粉体材料が異なる GP コンクリートの性能特徴および中性化抵抗性に関する既往研究をレビューした上で、本研究の位置づけと課題を明確にしている。			

第3章では、促進中性化実験を行い、CO₂環境の炭酸化反応によるFA&BFS系GPコンクリートの中性化深さを測定した上で、FA&BFS系GPコンクリートの中性化深さ(x)と促進中性化時間(t)との関係について実験的考察を行い、理論解析を加えて中性化速度式($x = a \cdot t^{1/n}$, a: 中性化速度係数)および1/nの値を明らかにした。

また、調合が異なるFA&BFS系GPコンクリートの中性化速度係数を調べることによって、BFSの混合率、アルカリ溶液中の苛性ソーダの割合およびBFSの比表面積はFA&BFS系GPコンクリートの中性化抵抗性の主要因であり、高温養生および遅延剤の添加は効果があり、中性化抵抗性を改善できることを明らかにした。

第4章では、中性化深さとpH値の測定によって浸水環境、乾湿繰返し環境および炭酸化反応と乾燥の繰返し環境におけるFA&BFS系GPコンクリートの中性化挙動を考察した。水浸漬と乾湿繰返しにより、水分の移動は通常のOPCコンクリートよりGPコンクリートの中性化を引き招きやすいことを明確した。

第5章では、中性化前後のGPコンクリートの圧縮強度、化学組成および内部構造の変化を検討した。結果として、乾湿繰返し以外の環境において中性化したFA&BFS系GPモルタルやコンクリートは、中性化前より圧縮強度が増加し、内部が緻密になった。また、恒湿炭酸ガス環境および乾湿繰返しの炭酸ガス環境では中性化したGPコンクリートにNa₂CO₃結晶が主に生成したことを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめるとともに、今後の課題を述べた。

公聴会では、学内外から22名の参加があった。主な質問は、FA&BFS系GPコンクリートの使用材料・耐凍害性・凍結融解と中性化の複合劣化、中性化抵抗性が相対的に低いGPコンクリートを実用化するための措置、pH測定に使用した水、GPコンクリートの実用時の製造と施工方法、自然環境の中性化抵抗性などであった。いずれの質問に対しても発表者から適切な回答がなされた。

以上より、本研究は新規性、信頼性および学術性が優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。論文内容及び審査会、公聴会での質疑に関する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである(3編)。

【関連論文】

- Zhuguo Li, and Sha Li, Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.163, pp.668-680, 2018.
- Sha Li, Zhuguo Li, Tomohide Nagai, and Tomohisa Okada, Neutralization resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 39, No.1, pp.2023-2028, 2017.7
- Sha Li, and Zhuguo Li, Neutralization resistance of fly ash and slag based geopolymer concrete, *Proceedings of 14th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*, Beijing, China, 2018.10.30-11.2 (印刷中)