

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	石炭灰を用いたジオポリマー材料とその中性化抵抗性の向上技術に関する研究
氏 名 (Name)	李 薛忠 (LI XUEZHONG)
<p>フライアッシュ（FA）とクリンカーアッシュ（CA）は、火力発電所から排出される固形廃棄物である。そのうち、FA はポルトランドセメント（PC）や PC 系コンクリートの製造に原料や混和材料としてリサイクルされることができる。近年、非晶質の FA は活性フィラーとしてジオポリマー（GP）の製造に利用始めている。GP は強度発現性、耐酸性、耐火性およびアルカリ骨材反応抵抗性に優れており、低炭素セメントとして注目されているが、GP 系コンクリートは PC 系コンクリートに比べて炭酸化抵抗性が低く、FA を用いた GP を鉄筋コンクリートの結合材として利用する際の課題となっている。一方、多孔質で砂状の CA は、現在、主に路盤材として使用されるか埋立処分されている。しかし、少量であるが、CA は FA と同様のアモルファス成分をもっており、GP 系コンクリートの細骨材としてリサイクルしようと推測されている。しかしながら、CA の多孔質構造は、コンクリートの強度と耐久性、特に炭酸化抵抗性の低下をもたらす可能性がある。</p> <p>本研究では、FA を用いた GP を鉄筋コンクリートの結合材として使用できるようにし、モルタルやコンクリートに細骨材として CA を再利用する技術を開発することを目指して、CA を GP 材料にリサイクルする可能性を検討し、FA または CA を用いた GP 材料の炭酸化抵抗性を改善するためにはアルミン酸ナトリウム溶液（AN）を用いた GP 表面含浸材を開発した。</p> <p>本論文は 5 章で構成されており、それぞれ以下のように要約される。</p> <p>第 1 章では、FA と CA の排出状況、産業廃棄物や副産物を GP 材料に再利用する環境便益を述べた。次に、FA や高炉スラグ微粉末（BFS）を活性フィラーとして使用した GP の長短所を紹介した。さらに、FA を用いた GP 材料の低い炭酸化抵抗性、CA を細骨材として GP 材料に利用する際の課題を概説した。この背景を踏まえて、本研究の目的と内容を記述した。</p> <p>第 2 章では、FA や CA を用いた GP に関する既往研究をレビューし、これらの材料特性、PC 代替材料や天然砂の代替材料として使用する可能性を述べた。FA を用いた GP は低炭素であるが、PC に比べて炭酸化抵抗性が低いことが指摘されている。また、CA を用いた GP モルタルやコンクリートの性能上の問題点を整理し、非晶質アルミノシリケート成分が含まれており、アルカリ溶液中での反応性を有することで細骨材として GP 材料に CA を</p>	

利用する可能性を明らかにした。最後に、FA や CA を用いた GP 材料において解決すべき課題をまとめた。

第 3 章では、FA を用いた GP 材料の炭酸化抵抗性を改善する手法を開発するために、アルミン酸ナトリウム溶液（AN）を用いた表面塗布の効果を検証し、塗布効果に及ぼす GP 材料の調合の影響を検討した。80°C の加温で養生され、FA, BFS および海砂を使った GP モルタルでは、AN 表面塗布により、モルタルの中性化開始時点が遅延され、中性化開始後の中性化速度が 70% 以上低下し、表層の緻密度が向上した。また、GP モルタルの調合、特にアルカリ溶液の構成と BFS の混合率が AN 表面塗布による炭酸化抵抗性の改善程度に与える影響を明らかにした。また、AN 表面塗布により、常温（20°C）で養生した FA/BFS 系 GP モルタルの中性化速度は 23.9% で低下したが、この改善は加温養生される場合よりも小さかった。AN 溶液を異なる時期に複数回塗布することにより、炭酸化抵抗性がさらに向上させることができることも確認された。これらの結果は、FA を活性フィラーとして用いた GP 材料の耐久性を向上させるには、AN 表面塗布が有効な方法であることを示している。

第 4 章では、CA を活性フィラーまたは細骨材として利用した FA/BFS 系 GP コンクリートとモルタルの流動性、凝結時間、圧縮・曲げ強度、炭酸化抵抗性および凍結融解抵抗性などを考察し、CA の混合比率がこれらの性能に及ぼす影響を検討した。また、異なるアルカリ溶液や CA の混合比率を用いた GP モルタルに対して、AN 表面塗布実験を行った。その結果、CA を活性フィラーとして使用すると、GP 材料の強度が低下するものの、細骨材として天然砂の 20% 以下を置き換える場合には流動性と強度はあまり低下しない。一方、モルタルを常温養生した後に乾燥させ、その表面に AN を塗布するという改良された AN 表面処理法により、CA を混合した常温養生 GP モルタルの炭酸化抵抗性は大幅に向上することができ、CA を使用しない GP モルタルよりも優れていたことがわかった。FA と BFS を用いた常温養生 GP モルタルの中性化速度を 78.1% 低下させた。さらに、アルカリ溶液における CA の反応性は、AN 塗布の効果に加えて CA 粒子と GP マトリックスとの界面遷移領域（ITZ）を改善することができることを明らかにした。

第 5 章では、本研究の結論をまとめ、今後の課題について述べた。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Study on Geopolymer Materials Using Coal Ashes and Technology to Improve their Resistance to Carbonation
氏 名 (Name)	LI XUEZHONG

Fly ash (FA) and clinker ash (CA) are the two major solid wastes discharged from thermal power plants. FA has been widely recycled in the production of Portland cement (PC) and PC-based concrete. Recently, FA has been used as an amorphous precursor of geopolymer (GP) that is a kind of low-carbon binder made of aluminosilicate precursors and alkali-activator solution. The GP has high strength, excellent acid and fire resistances, etc., providing an eco-friendly alternative to PC, but GP-based concrete has a lower carbonation resistance, compared to PC-based concrete, which may hindrance the use of fly ash-based GP as a binder of reinforced concrete. On the other hand, the CA, which is highly porous and granular waste, is mainly used as roadbed material or disposed in landfills at present. However, the CA has some amorphous components similar to FA, which may allow CA to easily be recycled as fine aggregate in GP materials, but CA's porous structure may present challenges in the strength and durability of GP materials such as carbonation resistance.

In this study, in order to enable FA-based GP to be used as a binder of reinforced concrete, and to develop a technology for the effective cycling of CA as fine aggregate in mortar or concrete, we first investigated the potential of CA recycling in GP materials, and then developed a surface modifying technology by using sodium aluminate solution (AN) to improve the carbonation resistance of GP materials blended with FA or/and CA.

This doctoral thesis consists of five chapters, each of which is summarized as follows:

Chapter 1 introduces the environmental benefits of using industrial wastes or by-products like FA and CA, and the discharging situation of FA and CA. As the global construction industry focuses on reducing carbon emissions, the geopolymers, using FA and active fillers such as ground granulated blast furnace slag (BFS) as precursors, have been emerging as suitable alternatives to Portland cement (PC) due to its low carbon footprint. This chapter also outlines the challenges of durability, especially carbonation resistance, of GP materials, and the recycling of CA in concrete. On the basis of this background, the purpose and contents of this study were presented.

In Chapter 2, the PhD candidate reviewed in detail existing studies on the geopolymers mixed with FA or/and CA, examining their material properties, and showed the potential of GP and CA as PC substitute or natural sand. FA-based GP has demonstrated low carbon footprints, but the past studies found that FA-based or blended GPs generally exhibit lower carbonation resistance than PC, especially when they are cured in the ambient air. Though the past studies proposed some measures to improve the carbonation resistance of GPs, the effectiveness is in doubt or lack of practical use. This chapter also identifies CA's potential as fine aggregate, since its aluminosilicate contents and reactivity in the alkaline solution may improve its internal structure and the

interfaces between CA particles and GP paste. Based on the review of previous studies, the issues that need to be addressed for the utilization of FA and CA in geopolymer materials have been summarized.

Chapter 3 describes the investigation on the use of sodium aluminate (AN) surface treatment to improve carbonation resistance of FA/BFS-based GP materials. For the heat (80°C)-cured, FA/BFS-based GP mortars using sea sand as fine aggregate, the AN surface treatment delayed the onset of carbonation of GP mortar and reduced the carbonation rate by over 70%. The effects of GP formulation on the AN surface treatment to improve the carbonation resistance of GP mortar were also discussed. The AN surface treatment also reduced the carbonation rate of the ambient (20°C)-cured, FA/BFS-based GP mortars for 23.9%, while this improvement is less than in the case of the heat-curing mortars. Also, the experimental results show that multiple treatment of AN at different ages can further improve the carbonation resistance. These results indicate that the AN surface treatment is an effective method to improve the durability of GP materials using FA as a precursor.

Chapter 4 describes the performances of FA/BFS-based GP concretes and mortars using CA as one of precursors or part of fine aggregate, including fluidity, setting time or/and working time, compressive and flexural strengths, and frost resistance, etc. The effects of different blending ratio of CA were investigated on the performances, and optimal blending ratio were discussed. In addition, as a porous fine aggregate, the effect of CA blend on the carbonation resistance of GP mortar was examined in detail. The AN surface treatment experiments for the GP mortars with different alkali-activator solutions and different CA blending ratios were also conducted. The results indicate that the use of CA as a precursor of GP will reduce the strength of GP, but when CA is used as fine aggregate in place of 20% or less of natural sand, the properties of GP mortar such as fluidity and strength will not be significantly reduced. Meanwhile, the improved AN surface treatment method, which dries mortars after they are ambient-cured and then applies the AN on their surfaces, can significantly increase the carbonation resistance of CA-blended, ambient-cured GP, which was superior to that of GP without using CA. The decrease of carbonation rate of ambient-cured GP mortar for 78.1%. Moreover, the reactivity of CA in alkali-activator solution, along with the AN surface treatment, can effectively enhance the interfacial transition zone (ITZ) between CA particles and the GP matrix.

In **Chapter 5** the conclusions of this study were summarized and the future works were described.

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	Li Xuezhong (李 薛忠)
審 査 委 員	主 査： 李 柱国
	副 査： 中村 秀明
	副 査： 吉武 勇
	副 査： 秋田 知芳
	副 査： 麻川 明俊
論 文 題 目	Study on Geopolymer Materials Using Coal Ashes and Technology to Improve their Resistance to Carbonation (石炭灰を用いたジオポリマー材料とその中性化抵抗性の向上技術に関する研究)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>フライアッシュ (FA) とクリンカーアッシュ (CA) は、火力発電所から排出される固形廃棄物である。FA は主に非晶質アルミノシリケートで、ポルトランドセメント(PC)の原料や PC コンクリートの混和材料としてリサイクルすることができる。近年、FA は、活性フィラーとしてジオポリマー(GP)の製造に利用され始めている。GP は、強度発現性、耐酸性、耐火性およびアルカリ骨材反応抵抗性に優れており、低炭素セメントとして注目されている。しかし、GP コンクリートは PC コンクリートに比べて炭酸化抵抗性が低いという課題があり、FA を用いた GP を鉄筋コンクリートの結合材として利用する際には、この点が問題となる。一方、砂状の CA は、現在、主に路盤材として使用されるか、または埋立処分されている。しかし、主に結晶質の CA は、FA と同様のアモルファス成分を少量に含み、GP コンクリートの細骨材として再利用できる可能性がある。ただし、CA の多孔質構造は、コンクリートの強度と耐久性、特に炭酸化抵抗性を低下させる懸念がある。</p> <p>本研究では、FA を活性フィラーとした GP を鉄筋コンクリートの結合材として実用化し、CA を骨材としてモルタルやコンクリートに再利用する技術の開発を目指している。この目的達成のため、CA を GP 材料の原料としてにリサイクルする適性を評価するとともに、FA および CA を用いた GP 材料の炭酸化抵抗性を向上するため、アルミン酸ナトリウム溶液(AN)に基づいて GP 材料の表面含浸技術を開発し、その有効な使用条件と使用効果を実験的に検討した。</p> <p>本論文は 5 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、フライアッシュとクリンカーアッシュの排出状況を説明し、非晶質アルミノシリケート粉末 (活性フィラー) とアルカリ溶液からなるジオポリマーの製法を紹介した。さらに、FA を活性フィラーとした GP コンクリートの低い炭酸化抵抗性、CA を骨材としてコンクリートに利用する際の課題を概説した。これらの状況を踏まえ、本研究の目的と内容を記述した。</p>	

(様式 9 号)

第 2 章では、フライアッシュとクリンカーアッシュを用いた GP コンクリートの性能に関する既往研究をレビューした。その結果、FA を用いた GP コンクリートは炭酸化抵抗性が低いこと、そしてその対策技術が十分でないことを明らかにした。また、CA を細骨材として用いた GP コンクリート研究の問題点を整理し、GP 材料への CA 利用の可能性と、その利用技術の検討が必要であることを示した。最後に、FA および CA を用いた GP 材料において解決すべき課題をまとめた。

第 3 章では、FA を用いた GP 材料の炭酸化抵抗性を改善するため、AN 溶液による表面塗布の効果および GP 材料の調合が塗布効果に及ぼす影響を詳細に検討した。その結果、80℃で加温養生した GP モルタルに AN を表面塗布することで、中性化開始の遅延、中性化速度の 70%以上の低減、そして構造分析による表層の緻密化が確認された。さらに、AN 溶液を複数回塗布することで、炭酸化抵抗性が一層向上することを明らかにした。これらの結果から、AN 表面塗布は、FA を活性フィラーとした GP 材料の耐久性向上に有効な手段であると結論づけた。

第 4 章では、CA を活性フィラーまたは細骨材として用い、FA を活性フィラーとして使用した GP コンクリートとモルタルの特性（流動性、凝結時間、強度、炭酸化抵抗性、耐凍害性）を評価し、CA 混合率の影響を検討した。また、異なるアルカリ溶液と CA 混合率の GP モルタルを常温養生し乾燥した後に AN 表面塗布を行い、その改質効果を検証した。その結果として、20%以下の天然砂を CA で置換しても、コンクリートとモルタルの流動性と強度はほぼ維持された。アルカリ溶液中の CA の反応性と AN 塗布により、CA を混合し常温養生された GP モルタルの緻密性が改善され、炭酸化抵抗性が大幅に向上することを明らかにした。

第 5 章では、本研究の結論をまとめ、今後の課題を述べた。

本研究の成果は、フライアッシュとクリンカーアッシュのモルタル・コンクリートへの合理的利用法を提示し、CA の付加価値の高いリサイクルの道を拓くものである。

対面とオンライン併用の形式で開催された公聴会には、学内外から 17 名が参加した。主な質問内容は、ジオポリマーの N-A-S-H ゲルの化学組成、モルタルのひび割れが AN 塗布で低減したと判断している理由、CA を用いたコンクリートの耐凍害性と空気量の関連性、AN 塗布技術の今後の展開などであった。発表者は、いずれの質問に対しても明確な回答を行った。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、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、公聴会での質問に対する応答などから、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（4 編）。

- 1) Xuezhong LI, Zhuguo LI and Daisuke SUGIHARA, PROPERTIES OF GEOPOLYMER MATERIALS WITH CLINKER ASH, 日本コンクリート工学年次論文集, Vol. 44, No. 1, pp.1114-1119, 2022.7
- 2) Xuezhong Li and Zhuguo Li, Surface Treatment of Inorganic Modifier for Improving Carbonation Resistance of Geopolymers, *Construction and Building Materials*, Vol. 400, 132748, 2023.8
- 3) Xuezhong Li and Zhuguo Li, Improvement of Carbonation Resistance of Geopolymer Material Using Bottom Ash as Fine Aggregate by Surface Modification, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol. 24, pp.345-350, 2024.10
- 4) Xuezhong Li and Zhuguo Li, Study on Clinker Ash Recycling in Geopolymer Materials, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024.11, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02112-4>