フェロニッケルスラグを用いたコンクリートのポップアウト

POPOUT OF CONCRETE INCORPORATING FERRO-NICKEL SLAGS

山本泰彦*・秋山 淳**

By Yasuhiko YAMAMOTO and Atsushi AKIYAMA

Popout characteristics of concretes incorporating ferro-nickel slags as their fine aggregate were examined under various conditions for a long period of time. Of seven kinds of slags used in the test, three were found to cause the popout of concrete although the popout occurred only when the concrete was stored under a moist condition. A particle of either white, whitish gray or reddish brown color was always observed to exist at the center of each popout. The X-ray diffraction analysis of the particle revealed that it was consisted of almost 100 % brucite regardless of its color, indicating that the popout was caused by the hydration and the resulted expansion of some slag particles which were mainly composed of free MgO. The free MgO was considered to have existed in the molten stage of slags and remained unhydrated during their chilling process at their drawing time from furnaces. Some effective means of producing stable slags were also discussed briefly.

Keywords: brucite, concrete, ferro-nickel slag, free MgO, popout

1. 序

ポップアウト (popout) とは、何らかの原因によって生じるコンクリート内部の圧力によって、コンクリート表面が局部的に押し出される現象であり、これによって脱落するコンクリート片は、一般に薄い (高さが低い) 円錐形をしている。また、内部圧力の発生は骨材の品質に起因していることが多く、材質が弱く吸水率が大きい骨材粒の内部水の凍結、アルカリ骨材反応、モンモリロナイトなどの粘土質鉱物の吸水膨張等がその原因になっている場合が多い。

著者らは、砂状で排出されるフェロニッケルスラグ (以下、単にスラグという) をコンクリート用細骨材として活用するための使用方法や問題点に関する一連の研究を行ってきたが、この過程で、コンクリートを 50°C の水中で養生した際に、2 種類のスラグをそれぞれ単独に用いたコンクリートの場合にもポップアウトが生ずることを観察した。また、X線マイクロアナライザーによる分析結果を酸化物の形で表わして比較したところ、

ポップアウトの原因となっていた粒子が MgO 含有量の比較的多い粒子であることも判明し、これらに関しては、すでに報告した¹⁾。しかし、前報では、ポップアウトの原因を十分に解明できる段階には至っていなかったもので、このような現象が認められたことの報告とポップアウトの発生原因の推測を行うにとどめた。その後も、著者らは、ポップアウト性状やアルカリシリカ反応性を中心としたスラグの使用上の問題点に関する研究を約 2 年間継続して行ってきたが、この間に、i) 前述の 2 種類のほかに、別の 1 種類のスラグもポップアウトの原因となる粒子を含んでいること、ii) ポップアウトの原因になっている粒に別の色のものがあること、など新たな情報が得られた。また、分析方法に検討を加えた後に粒子の鉱物組成を調べたところ、ポップアウトの原因を解明するための有力なデータが得られたのである。

本文は、前報で示した試験結果の一部についても触れながら、スラグを用いたコンクリートのポップアウトの発生状況について一般的に述べるとともに、新たに得られた情報や試験結果も加えてポップアウトの発生原因の究明を行った結果について論じたものである。

* 正会員 工博 筑波大学助教授 構造工学系

(〒305 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

** 正会員 工博 陸上自衛隊施設学校

(〒312 茨城県勝田市勝倉 3433)

表—1 フェロニッケルスラグの物理的性質

フェロニッケルスラグ			表乾 比重	吸水率 %	安定性 損失量 %	ふるいに留まる累計重量百分率、%						FM
名称	種類	溶融炉				5mm	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	
S 1	徐冷	電気炉	3.06	1.82	-	100	94	82	57	38	26	2.03
S 2	風砕		3.06	1.37	-	100	98	81	41	13	3	2.64
※			2.94	0.85	1.55							
S 3		ロータリー キルン	2.85	0.84	4.20	100	89	81	51	27	11	2.49
S 4			3.09	0.75	-	100	93	70	47	25	9	2.56
※			3.05	0.99	1.56							
S 5		溶鉱炉	2.71	1.53	-	100	95	77	44	16	7	2.62
※	水砕		2.74	1.35	1.87							
S 6		電気炉	2.85	1.13	-	100	94	75	52	21	3	2.66
※			2.86	0.91	2.77							
S 7			3.00	0.96	-	100	100	79	31	13	4	2.74
※			2.95	1.12	1.88							

※ 印のものは、38℃で保存したモルタル供試体の作成のみに用いた。

表—2 セメントの性質

種類	比重	比表面積 cm ² /g	凝結 (時・分)		圧縮強さ kgf/cm ²			化 学 成 分、 %						
			始発時間	終結時間	3日	7日	28日	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O eq.
C-1	3.16	3240	2-28	3-31	141	230	411	22.1	5.5	3.0	64.9	1.4	1.8	0.57
C-2	3.16	3210	2-32	3-38	142	232	411	22.2	5.4	3.1	65.1	1.2	1.9	0.66
C-3	3.15	3430	2-30	3-28	135	230	378	22.3	5.1	3.0	63.2	1.7	1.9	1.03

2. 使用材料

この研究で対象としているスラグの物理的性質は表—1 のようであり、これらの呼称等は前報¹⁾と同じである。コンクリート供試体および20℃の水中に長期間保存したモルタル供試体の作成には、表—1に粒度の示されているスラグを十分に吸水させた後に用いた。これに対し、38℃の条件下に保存したモルタル供試体の作成には、表—1に物性値が2つ示されているもの場合には下段のスラグを用い、ASTM C 227 (モルタルバー法)に規定されている粒度にあらかじめ調整しておいたものを絶乾状態で用いた。これは、38℃に保存したモルタル供試体の場合はスラグのアルカリシリカ反応性を調べる目的も兼ねて試験を行った理由による。

セメントには、アルカリ量が異なる3種類の普通ポルトランドセメントを用いた。これらのセメントのNa₂O等価アルカリ量は0.57、0.66および1.03%であった。セメントの試験成績表は表—2に示した。

粗骨材には鬼怒川産の玉石碎石(最大寸法=25 mm, 比重=2.60, 吸水率=1.30%, 実積率=58.8%, 粗粒率=7.19)を表乾状態で用い、AE剤には樹脂系のもので使用した。

3. 配合および試験方法

(1) コンクリートによる試験

コンクリートの配合は、水セメント比を50%とし、スランブおよび空気量をそれぞれ(8.0±0.5) cmおよび(4.5~5.0)%と一定にした。この配合のコンクリートによりφ10×20 cmの円柱供試体を作成し、材令2日に脱型した。脱型後は、供試体を材令7日まで20℃の水中で養生した後、①20℃の水中、②50℃の水中、③自然の条件にさらされる屋外(筑波大学構内)、に静置しておき、約3年半にわたってその表面の変化を観察した。この試験では、溶融炉が異なる3種類の水砕(S4, S5, S7)と風砕(S2)を対象として、それぞれの条件に対し供試体を2本ずつ作成した。ただし、S4を用いたコンクリートについては、50℃の試験槽の容量に制限があったこと、屋外より水中の方がポップアウトの生じる可能性が高いと考えられたこと、などの理由で、20℃の水中でのみ試験した。コンクリートの作成には、C-1のセメントを用いた。

(2) モルタルによる試験

常温でのポップアウト性状をモルタル供試体で調べた試験では、すべてのスラグを試験の対象とし、モルタル

図—1 オートクレープ養生槽内の温度履歴

の水セメント比は 50%，砂セメント比は体積比で 3.65 とした。供試体の寸法は $4 \times 4 \times 16$ cm であり，これらの作成にも C-1 のセメントを使用した。供試体の脱型は材令 1 日に行い，その後，供試体を 20°C の水中に 3 年間静置して，その表面に異常が生じるか否かを観察した。

上記のモルタル供試体には，その水中養生終了直後に，さらに 180°C のオートクレープ養生（10 気圧）を 8 時間施した。この試験をはじめとして，本研究で採用したオートクレープ養生の養生槽内の温度履歴は図—1 に示すようであった。

モルタル供試体を比較的高温の条件下に保存した場合のポップアウト性状については，スラグのアルカリシリカ反応性と同時に調べることにした。このため，供試体は ASTM C227（モルタルパー法）に従って作成した。また，供試体の保存条件もモルタルパー法と同じであって，温度が 38°C で湿度がほぼ 100 % RH となるように調整した恒温恒湿槽内に供試体（ $25 \times 25 \times 285$ mm）を静置した。ただし，供試体の保存は，アルカリ骨材反応の試験に必要な期間（6 か月）を超えて 15 か月間行い，この間におけるポップアウトの発生の有無を調べた。なお，この試験のモルタル供試体には，アルカリ量の異なる C-1，C-2 および C-3 のセメントをそれぞれ単独で使用したものだけでなく，NaOH の添加によってセメント量に対する Na_2O 等価アルカリ量を最大 2 % にまで増加させたものも含まれている。

（3）ポップアウトの原因粒子の X 線回折分析

ポップアウトの原因となっていた粒子の組成分析には，粉末 X 線回折法を用いた。回折には Cu の $\text{K}\alpha$ 線を用い，30 kV，15 mA で分析した。

分析用試料の採取にあたっては，ポップアウトの原因となっていた粒子の周辺にあるセメントペーストの混入を防ぐために，ポップアウト部を顕微鏡下に置き，針を用いて粒子の内部から少しずつ試料をかきとった。このようにして採取できた試料は，一般にはきわめて微量であり，そのまま通常のような粉末 X 線回折を行うことは

不可能であった。そこで，次のような方法により分析用試料を作成した。まず，採取した試料を乳鉢の中で微粉砕し，これを少量のエタノール中に懸濁させた。次いで，この懸濁液を無反射石英板の上に約 15×20 mm の広さに塗布した後，エタノールを完全に蒸発させた。このようにして作成した試料を石英板ごと X 線回折装置の試料台に取り付け，石英板の表面に付着させた粉末試料の組成分析を行った。

4. ポップアウトの発生状況と特徴

（1）ポップアウトの形態

スラグを用いたコンクリートのポップアウトは，骨材粒の膨張に起因して生ずるポップアウトの典型的な形態のものであることが認められ，ポップアウト部のほぼ中央にはポップアウトの原因となった骨材粒子（以後，単にポップアウト粒子という）が例外なく存在していた（写真—1）。

ポップアウト粒子の粒径は約 1～5 mm の範囲にあり，その位置は最も深いものでも供試体の表面から約 10 mm であった。また，剥離したモルタル片（コンクリー

写真—1 モルタル供試体のポップアウト
(中央部に灰白色の粒子がある)

写真—2 ポップアウトによるコンクリートの膨張ひびわれ

ト片)の大きさは、ポップアウト粒子の粒径と供試体表面から粒子表面までの距離に比例して大きくなる傾向にあった。たとえば、最も大きなポップアウトは深さ約10 mmの位置にあった粒径5 mm程度の粒子の膨張によって生じており、この程度のポップアウトが生じた場合におけるコンクリートの損傷表面積は5~7 cm²程度であった。ただし、本研究ではスラグを細骨材として用いているので、ポップアウト片の大きさは比較的小さいものが多く、特に表面から約1 mm以内にある小さな骨材粒子がポップアウトの原因となっていた場合には骨材粒の頭部にある薄いペースト膜が少々剥離する程度のもも認められた。なお、大きなポップアウトが生じる部分には、その前の段階に写真—2のような膨張ひびわれが現われており、このひびわれの奥に発生した膨張圧(この場合は骨材粒の膨張による圧力)がポップアウトの原因となっていることを端的に示していた。

(2) ポップアウトが生じた保存条件

20°Cの水中や屋外の自然環境下に3年以上保存した供試体の場合には、いずれのスラグを用いても、ポップアウトは全く認められなかった。これに対し、供試体を乾燥させない状態に保ちながら高い温度条件下で保存した場合には、ポップアウトが発生した。この場合、保存温度が高いほど、ポップアウトが早期に現われ、ポップアウトを生じさせるスラグの種類が多くなる傾向にあった。すなわち、スラグのアルカリシリカ反応性の試験も兼ねて38°Cで保存した場合には、S7およびこれを1100°Cで再加熱処理したスラグを用いた供試体のごく一部に保存期間9~12か月の時点でポップアウトが観察されたに過ぎなかった。これに対し、50°Cの温水中に保存した場合には、この試験に用いた3種類(S2, S5, S7)のうち、2種類のスラグ(S2およびS7)が保存期間約3か月の時点よりコンクリートにポップアウトを生じさせたのである。また、20°Cの水中に3年間保存しても全く異常の認められなかったモルタルを180°Cで8時間オートクレーブ養生した場合には、上記のS2とS7を用いた供試体に加えて、S4を用いた供試体にもポップアウトが生じていた。これらの結果は、ポップアウト粒子の膨張の原因に温度依存型の現象、たとえばArrheniusの反応速度式に従う化学反応、が関与している可能性が強いことを示すものと思われる。

(3) ポップアウトの数

ポップアウトの数(頻度)に関しては、一般には、 ϕ 10×20 cmの円柱供試体の表面(785 cm²)に1~2か所であり、多い場合でも3~4か所程度であった。また、同じバッチから作成した供試体でもポップアウトの認められないものもあった。25×25×285 mmのモルタル供試体(表面積=約300 cm²)の場合には、ポップアウト

表—3 スラグの主要な化学組成

スラグ		化学組成, %				
ポップアウト	名称	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	FeO
有	S 2	53.2	34.4	1.5	2.9	6.2
	S 4	54.1	28.4	5.5	2.4	7.7
	S 7	52.2	33.7	0.9	1.5	9.0
無	S 1, S 3 S 5, S 6	50~56	26~37	0.2~14	1.2~3.7	4.4~6.4

は通常1か所のみに生じていた。これらの結果から判断すると、元のスラグ中に存在するごく一部の粒子がポップアウトを生じさせたものと思われる。

(4) ポップアウト粒子の特徴

ポップアウト粒子は、その色が健全な粒子の色と比べて著しく異なっているところに大きな特徴があり、この色の相違によってコンクリートあるいはモルタルのポップアウトの原因となっていた粒子を容易に識別することができた。すなわち、ポップアウト粒子の色は、スラグの種類にかかわらず、いずれも白色、灰白色あるいは赤褐色であり、元の急冷スラグの色(黒色、黒灰色、褐色あるいは暗褐色)と著しく相違していた。これらの色の粒子のうち、白色および灰白色のポップアウト粒子は、これらを粒のまま摘出できないほど軟化していた。一方、赤褐色の粒子は、粒の状態での摘出が容易にできる程度の硬さを保有していた。

(5) 元のスラグの平均的な化学組成

この研究では、わが国で排出されているすべてのスラグ(7種類)を対象として試験を行ったが、前記のように、これらのうちS2, S4およびS7の3種類のスラグを用いた場合にのみポップアウトが認められた。表—3は、コンクリートにポップアウトを生じさせたこれらのスラグの主要な化学組成をその他のスラグの組成と比較して示したものである。この表より、ポップアウトを生じさせたスラグのFeO含有量がやや多い傾向は認められるものの、全般的には元のスラグの化学組成にはほとんど差がないといえると思われる。

5. ポップアウトの発生原因に関する検討

上述したポップアウトの状況から判断すると、スラグを用いたコンクリートのポップアウトは、スラグ中の一部の粒子がコンクリート中で膨張したことによって生じたと考えて誤りはないといえる。このような骨材粒の膨張が生じる原因としては、1.で述べたような各種の要因があるが、S7をはじめ一部の種類のスラグがアルカリシリカ反応性を有する^{1),2)}ことを考慮すると、この反応による影響も考えられる。しかし、前報¹⁾でも述べたように、ポップアウト粒子の周辺にはゲルの浸出、反応リムの形成などのアルカリシリカ反応に特有な徴候は全

く認められなかった。また、その後の著者らの研究²⁾により、ポップアウトを生じさせたS2, S4, およびS7を再加熱処理したスラグは、ガラス質をほとんど含まず、アルカリシリカ反応を起こさない種類のスラグであることが明らかにされたのである。さらに、モルタルによる試験では、アルカリ量を広範に変化させたが、ポップアウトの発生状況はアルカリ量に全く関係がなかった。これらの結果は、スラグ粒子のアルカリシリカ反応がポップアウトの発生原因となっている可能性をほぼ完全に否定するものと思われる。

フェロニッケルの製造工程やスラグの物理的性質を考慮すると、平均的なスラグ粒子がコンクリート中においてポップアウトを生じさせるほどの吸水膨張を起こすとは考えられない。しかし、使用前のスラグの母集団を注意深く調べたところ、赤褐色の粒は皆無であったが、ポップアウト粒子の色に比較的近い白色および灰白色の粒はごくわずかながら存在しており、これらの粒の存在がポップアウトの原因となったとも考えられた。この点を確認するために、白色および灰白色の粒をはじめ、スラグの母集団の中から各種の色の粒を数多く拾い出し、これらを表面部（粒がほぼ隠れる程度の深さ）に埋め込んだペースト供試体を造って、50°Cの水中に保存しながらポップアウトの発生の有無を観察した。しかしながら、保存期間1年以上を経過しても異常は認められず、これらをさらに180°Cで8時間オートクレーブ養生してもポップアウトは全く発生しなかった。また、元のスラグ中に存在していた白色および灰白色の粒はきわめて緻密で硬く、その後に行ったX線マイクロアナライザーによる分析では、これらの粒の組成はそのほぼ100%がシリカであることが判明したのである。これらの結果から判断すれば、ポップアウトが元のスラグ中にわずかに存在する特別な色をした粒子の物理的な吸水膨張によって生じた可能性はほとんどなく、前述したポップアウト粒

子の独特な色は何らかの原因によるスラグ粒子の変質の結果として生じたものと考えざるを得ないのである。そこで、以後は、ポップアウト粒子の組成分析を行い、その結果をもとにポップアウトの原因究明を行うことにした。

ポップアウト粒子の中央部の成分をX線マイクロアナライザーによって点分析した結果の一例を図-2に示す。前報¹⁾では、このような原子の相対的な量の形で得られた分析結果を酸化物の相対的な量の形に換算して表わした最終結果を示し、セメント水和物の混入の影響が少ないと考えられる試料（粒状のまま摘出できたもの）の場合にはMgOに換算した量が約80%にも達していたことを考慮して、スラグ中にMgOを含む粒子が存在している可能性があり、これがポップアウトの発生原因となった公算が高いと考えられることを指摘した。なお、写真-3は、モルタルが付着していたポップアウト粒子のCaおよびMgに関する面分析の結果を示したものであるが、この図からもポップアウト粒子がMgを相当

図-2 X線マイクロアナライザーによるポップアウト粒子中央部の点分析結果

写真-3 X線マイクロアナライザーによるポップアウト部の面分析結果
(白い点が多いほど、各原子が多く含まれていることを示す)

に含んでいるものであることが認められる。しかしながら、白色系の軟化したポップアウト粒子の場合には、異物の混入の影響が大きいこともあり、MgOの量は40%程度に過ぎなかった。また、X線マイクロアナライザーによる分析では、試料に含まれる比較的重い原子の相対的な量に関する情報は得られるが、試料を構成する物質（本研究の場合は、鉱物）そのものを直接的に明らかにすることができない難点がある。さらに、この方法によって点分析を行っても、分析点の周辺部や深さ方向に存在する原子の影響が分析結果にかなり入ってくることが多い。これらの諸点を考慮し、前報ではポップアウトの原因に関しては、これを上記のように推測するにとどめたのである。

図—3は、コンクリートあるいはモルタル中に存在するポップアウト粒子から注意深く採取した微量の純粋な試料をX線回折法で分析した結果を示したものである。分析した試料は、合計6個の異なる試料（白色粒子3個、赤褐色粒子2個、灰白色粒子1個）であり、これらの試料には、ポップアウトを生じさせたすべての種類のスラグ（S2、S4、S7およびS7の熱処理スラグ）のポップアウト粒子が含まれている。図—3を参照すると、ポップアウト粒子のX線回折図は前報^{(1),(2)}に示した元のスラグの回折図とは全く異なっており、いずれの色のポップアウト粒子の場合にも、 $Mg(OH)_2$ のピークが明瞭に認められる。しかも、セメント水和物の混入の影響と考えられる小さなピークが存在しているものもあるが、いずれの試料の場合にも $Mg(OH)_2$ のピークのみが主要なものとなっている。これらの結果は、いずれの色のポップアウト粒子もブルーサイト $[Mg(OH)_2]$ を主な組成とするものであることを示すものと考えられるのであって、スラグ中に遊離のMgOを含む粒子が存在し、これがコンクリート中で次のような反応を起こしたことがポップアウトの発生原因であると考えた前報の推測が正しかったことを証明するものと考えられる。

また、図—3には $Mg(OH)_2$ 以外の鉱物のピークがほとんど認められないこと、ポップアウト粒子は粒全体が一様に変色あるいは変質していたこと、等を考慮すると、使用前の各ポップアウト粒子はそのほぼ全体がペリクレイス $[MgO]$ から成っていたものと考えられる。

純粋な $Mg(OH)_2$ の色は白色であるので、白色のポップアウト粒子の場合は、その大部分がほぼ純粋な $Mg(OH)_2$ から成っていたと考えることができる。これに対し、白色以外のポップアウト粒子の場合には、上記のように $Mg(OH)_2$ が主な組成であったにもかかわらず、前述したような灰白色あるいは赤褐色を呈していたことは一見不合理のように思われる。しかし、この色の相違に

関しては、ポップアウト粒子中に微量に存在していても粒子を灰白色あるいは赤褐色に変色させ得るスラグ成分の混入の影響と考えられる。具体的には、スラグ中の鉄分の影響と考えられ、灰白色のものは水酸化第一鉄 $[Fe(OH)]_2$ を、赤褐色のものは水酸化第二鉄 $[Fe(OH)]_3$ を微量ながら含んでいた影響と思われる。

以上より、スラグを用いたコンクリートのポップアウトは、遊離のMgOを主成分とする粒子がスラグ中に存

図—3 ポップアウト粒子の粉末X線回折試験結果

在し、これが水と反応して膨張することによって生じたものであることが明らかになった。このような遊離の MgO がスラグ中に存在していた理由に関しては、フェロニッケルスラグの製造時における熔融炉の温度 (1 600 ~ 1 900°C 程度) が MgO の融点 (約 2 800°C) より相当に低いこと、一般には熔融スラグは熔融炉からの排出時に急冷されていること、などを考慮すると、ニッケル鉱石の中に遊離して存在していた MgO の一部が熔融炉内においても融解せずにそのまま残存していたことが考えられる。また、熔融スラグ中の成分の偏りにより液相中に MgO が析出した可能性も考えられる。ここで重要なことは、これらの理由のいずれであっても、ポップアウトの原因となっていた MgO が熔融スラグ中に遊離して存在していたと考えられることである。これが事実とすれば、本研究でポップアウトを発生させなかった種類のスラグの場合にも、熔融スラグの段階では、遊離の MgO を含んでいた可能性がきわめて高いといえよう。しかし、実際には、4. でも述べたように、7 種類のうちの 3 種類のスラグを用いた場合にのみポップアウトが認められたに過ぎなかった。また、ポップアウトの発生数から判断すると、ポップアウトを生じさせる粒の混入割合はごくわずかであると考えられるのである。後者については、これをさらに確認するために、ポップアウトを発生させた種類のスラグ (S2, S4 および S7) を約 500 g ずつ採取して、これらを 2 日間吸水させた後、180°C で 8 時間オートクレーブ養生してみたが、この試験では粒子の変色あるいは変質は全く観察されなかった。これらの結果は、熔融炉からの排出時には、いずれの種類のスラグの場合にも遊離の MgO が含まれている可能性があるにもかかわらず、実際には、ポップアウトの原因となる粒子は限られた種類のスラグに、しかも、微量に含まれていたにすぎないことを示している。このように、スラグの種類によって遊離の MgO を含むものと含まないものがあり、MgO を含むものでもその量が微量であった理由については、次のように考えることができる。

前記の式 (1) で表わされる MgO の水和反応は、常温においても比較的速やかに生じるが、温度が高いほど速く進む。養生温度が高い場合ほど早期にポップアウトが認められた [4. (2) 参照] のは、この理由によると考えられる。したがって、一般には、熔融スラグを水砕する段階で、熔融スラグ中に存在する遊離の MgO のほとんどが安定した水和物に変化すると考えられる。しかしながら、水砕の際に水と直接接触し得ない MgO が微量ながらも残存する可能性が全くないとはいえないのであって、特に熔融炉から排出されてくるスラグ流の初めの部分などのように温度が低く粘性の高い熔融スラ

グを水砕する場合などにはこの種の MgO が含まれている可能性が高いと思われる。ただし、この時点で残存する遊離の MgO は、水砕後に高温で多湿の状態に保たれる時間がある程度確保できれば、その中心部まで安定な $Mg(OH)_2$ に変化するとと思われる。しかし、水砕後に水槽中に放出冷却されるまでの時間が非常に短い場合には、一部の MgO が遊離したままの状態に残る可能性が大きくなると考えられる。本研究で対象とした水砕スラグ S4 および S7 の場合は、これらの熔融スラグの排出、水砕あるいは冷却の工程の中で、上述したような遊離の MgO が残存しやすい条件が存在したためにポップアウトを発生させる粒子を含んでいたものと思われる。また、S2 は、風砕であるので、水と接触する機会がなく、熔融スラグ中の遊離の MgO をそのまま含んでいたためにポップアウトを生じさせたものと考えることができる。

上記の考え方に基づいて、ポップアウトを発生させないスラグを製造するための方策を考えてみると、水砕スラグの場合には、i) 熔融スラグの流れの初めの部分を廃棄する、ii) 水砕後、水槽中で急冷するまでの時間を長く採る (スラグを高温多湿に保つ時間をできるだけ長くする)、等が有効と思われる。一方、風砕スラグの場合には、風砕した後にも赤熱した状態にあるので、赤みが消えて適当な温度になった時期にスラグのほぼ全量に水分が行き渡る程度に散水し、その後、適当な時間高温多湿な状態に保てば安定したスラグが得られるものと思われる。なお、前記の式 (1) の反応が常温でも比較的速く生じることを考慮すると、屋外に長期間放置しておいたものほどポップアウトを発生させる可能性が小さくなることも予想される。ポップアウトの発生を防ぐためのこれらの方策に関しては、現時点でも相当に効果のあるものと思われるが、実際の個々の効果については今後さらに確認していく必要がある。

6. 結 論

スラグを用いたコンクリートおよびモルタルに認められたポップアウトの発生状況を調べるとともに、ポップアウトの発生原因について検討した。実験の範囲内で、次のことがいえると思われる。

(1) スラグコンクリートのポップアウトによる剝離部の中央には、白色、灰白色、あるいは赤褐色の粒子が必ず存在する。剝離部に存在するこれらの粒子は、いずれも $Mg(OH)_2$ を主な組成とするものであり、特に、白色の粒は純度の高い $Mg(OH)_2$ から成っていると考えられる。これに対し、灰白色および赤褐色の粒は、それぞれ、水酸化第一鉄および水酸化第二鉄を微量ながら含んだ粒子と思われる。

(2) スラグコンクリートのポップアウトは、スラグ

中に含まれている遊離の MgO を主な組成とする粒がコンクリート中で水和して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化する際の体積膨張によって生じる。

(3) スラグコンクリートのポップアウトは、(2) の理由によって生じるため、コンクリートがしばしば湿潤される環境下において発生しやすい。また、乾燥されない条件下では、温度が高いほど早期に発生する。

(4) 遊離の MgO は、スラグが熔融状態にあるときに存在しており、その大部分は水砕処理の過程で安定な水和物に変化すると考えられる。このため、急冷過程で水と接触することのない風砕スラグの場合には、ポップアウトを発生させる粒子が含まれている可能性がきわめて高い。一方、水砕スラグであっても、水砕後にすべての遊離の MgO が水和する以前に水槽中に放出冷却されるもの場合には、一部の MgO が遊離したまま残存す

るおそれがある。

謝 辞：本研究の粉末X線回折試験を行うにあたっては、筑波大学化学系の中井 泉講師をはじめ同学系分析研究室の方々にいろいろとご教示を頂いた。また、本研究をまとめる際には、同大学物質工学系の永長久彦助教授に貴重なご助言を賜った。ここに、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 秋山 淳・山本泰彦：コンクリート用細骨材としてのフェロニッケルスラグの利用，土木学会論文集，第366号/V-4，pp.103~112，1986年2月。
- 2) 秋山 淳・山本泰彦：フェロニッケルスラグのアルカリシリカ反応性，土木学会論文集，第378号/V-6，pp.157~163，1987年2月。

(1987.6.26・受付)