

論文 コンクリートの色むらに及ぼす剥離剤の影響に関する一考察

渡邊 賢三^{*1}・坂田 昇^{*2}・温品 達也^{*3}・柳井 修司^{*4}

要旨: コンクリート構造物の外観およびコンクリート表面の色つやに影響を与える黒色の色むらについて、その発生原因を型枠剥離剤とコンクリートの混合・反応によって生成した物質によるものとする仮説を立て、供用中のコンクリート構造物から採取した色むらの成分分析および色むらの室内再現試験を行い、その仮説の検証を試みた。その結果、室内で再現した色むらの成分が現場から採取した色むらに類似していることを確認し、剥離剤が黒色の色むらを生じる一つの原因であることを明らかにした。

キーワード: 表層品質, 色むら, 剥離剤, 色彩色差, 熱分析

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性は、かぶりコンクリートの品質に大きな影響を受ける¹⁾ため、その品質が非常に重要となる。一方で、かぶりコンクリートは、打ち込まれたコンクリートが鉄筋の隙間を通過してかぶり部に充填され形成されることや、養生の良否などの影響を大きく受けるため、一般に内部のコンクリートよりも多くの配慮が必要と考えられている。

そこで、筆者らは、「美しいコンクリートは品質と耐久性の高いコンクリートである」を基本理論として、コンクリート構造物の表層を目視にて行う、いわゆる「見栄え」を尺度とした評価手法 (Check) を確立した²⁾。この評価手法を用いれば、コンクリート構造物の表面状態を施工者自らが定量的に評価可能となり、その評価結果を基にして、より具体的な改善・工夫 (Action) を講じることができる。ここで、コンクリート表層に生じる不具合として、「表面の色つや、沈みひび割れ、表面気泡、プラスチック収縮ひび割れ、型枠継ぎ目の砂すじ、面的な砂すじ、打重ね線」があり、これは、見栄えや耐久性に大きな影響を与える。そのため、近年それぞれの事象に対して効果のある改善策・手法が各種開発されている。たとえば、ハンチ部に生じる表面気泡を抑制する布製型枠、あるいは表面気泡と打重ね線を解消する櫛などが開発されている。一方、見栄えに最も大きな影響を与える色むらは、多くのコンクリート構造物で確認でき、写真-1に示すように、打設リフト全面にコンクリートが掻き乱されたような色むらや打重ね位置を境に下が黒、上が白と明確な縞模様が発生し、しかも数年以上経過しても明確に残る色むらがある。この色むらについては、その発生原因や対策について検討が実施されているものの、その発生機構が明らかにされておらず、効果的な解決策も見出されていない。そこで本論文においては、コンク

リート表面に生じる色むらについてその発生原因の解明を目的として、各種実験・評価を行い、その結果に基づいて考察を述べる。

2. 色むらに関する既往の検討と発生メカニズム

2.1 既往の検討

コンクリートの色については多くの実験、検討がなされている。飯島ら³⁾は、水和過程における各種水和生成物とそれらの光の屈折率によってセメントクリンカーの色が反射するかどうかで色が決定されるとしている。また、大塚ら⁴⁾は、コンクリートの色に及ぼす各種要因について文献調査を行い、材料、配合および施工の各条件がコンクリートの色に与える影響をそれぞれの影響因子ごとに整理して示した。

2.2 色むらの発生メカニズムの仮定

著者らが本論文で課題として取り上げるのは、脱型後に長期間経過しても明確に残るコンクリートの色むらであり、同一条件で打ち込んだコンクリートであっても、写真-1に示した、(a)コンクリートが掻き乱されたような色むらと、(b)打重ね位置の上下で明確に生じる黒白の色むらを対象とする。これらの色むらは見栄えや景観上から解消することを求められるものの、コンクリートの耐久性とは直接関係がないことから、その発生メカニズムは明確にされていない。そこで、コンクリート表面が掻き乱されたような色むら (写真-1(a)) については、図-1

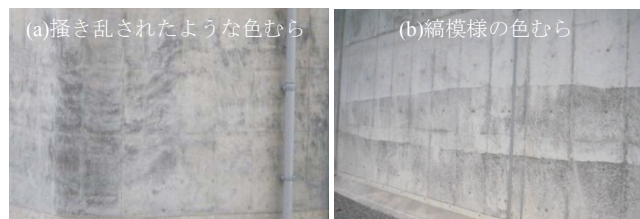


写真-1 コンクリート表面に生じた色むら

*1 鹿島建設株式会社 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

*2 鹿島建設株式会社 土木管理本部 土木技術部長 博士 (工学) (正会員)

*3 鹿島建設株式会社 技術研究所 土木材料グループ 研究員 修士 (工学) (正会員)

*4 鹿島建設株式会社 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 修士 (工学) (正会員)

に示す発生メカニズムの仮説を立てた。色むらは、バイブレータの振動によって剥離剤とコンクリート表層部分のモルタルが混合・反応することによって生じるものとした。また、打重ね線の上下における縞模様の色むら(写真-1(b))については、図-2に示す発生メカニズムの仮説を立てた。下層の打込み、締固めによって生じたブリーディングは、打ち重ねられたコンクリートによって型枠側に移動し、高さ方向において、見掛け上の水セメント比(以下W/C)の異なるモルタルとして型枠に接触する。この高さ方向におけるW/Cの違いによって、モルタル中のセメント量や物性が異なり、さらに、モルタルと剥離剤が混合・反応することで黒色の濃い、薄いができ、色むらが生じると仮定した。なお、既往の報告では、W/Cの増大(セメント量の減少)によってセメント粒子自体の色の影響が弱くなり、明度が増大する(白くなる)こと³⁾、さらにW/Cの増大によって中性化速度が大きくなり、反射率の大きいCaCO₃が多くなって明度が増大する⁹⁾と説明されている。これらを加味して以下に示す実験によって検証を行うこととした。

2.3 剥離剤

色むらの発生原因は多種多様であると考えられるが、特に影響の大きいと考えられる剥離剤に着目した。表-1に剥離剤の種類と概要を示す。近年、多くのコンクリート工事現場で使用されている剥離剤は、化学吸着型に属し、セメントとの反応によって型枠とコンクリートとの界面に石鹸状の物質を生成し、このすべりによって剥離を容易にするものである。このセメントとの反応の程度や速度、反応後の物質の種類によって色むらが発生する可能性があるかと推測した。

3. 現場コンクリートに生じた色むらの評価

3.1 熱分析による色むらの定量評価

上述した仮説を立証するための情報を取得するために、写真-2に示す実構造物で生じている色むらについて化学分析を実施した。ここでは、色の差異による成分の違いの確認、剥離剤の含有の有無の確認などを目的として、熱分析を実施した。

熱分析は、示差熱天秤TG-DTAを用い、表-2に示す条件で実施した。試料は、写真-2のコンクリート表面の「黒」「白」部分を選択し、スクレーパで微粉として削り、さらに乳鉢で細粉砕して試験に供した。剥離剤はそのまま熱分析に供した。

3.2 分析結果および考察

図-3、図-4に分析結果を示す。「白」には700-800℃間にCaCO₃の脱炭酸ピーク、「黒」には450℃近辺のCa(OH)₂の脱水とCaCO₃の脱炭酸ピークが認められ、この結果は

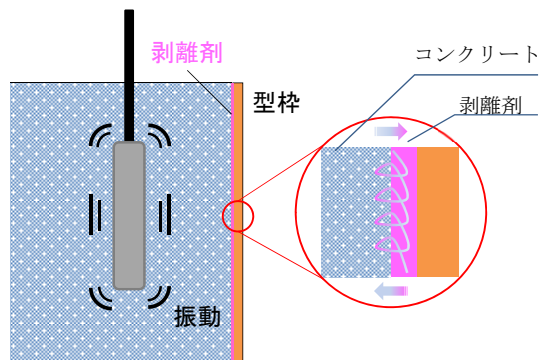


図-1 掻き乱されたような色むらの発生メカニズム

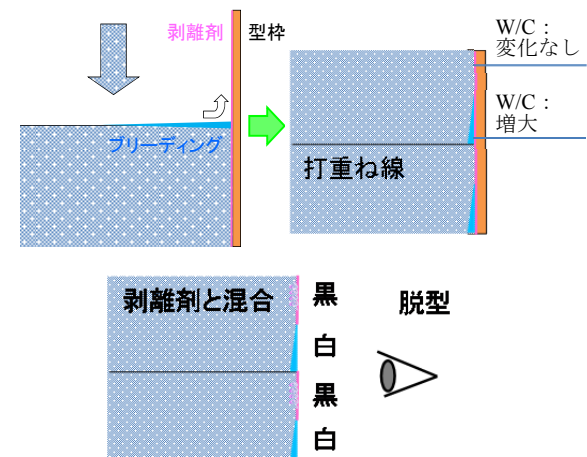


図-2 打重ね近傍の縞模様の色むら発生メカニズム

表-1 剥離剤の概要

分類	概要
化学吸着型	コンクリート中のアルカリイオンと反応し水溶性脂肪酸石鹸を形成する。さらに難溶性カルシウム石鹸が剥離効果を発現する。
物理型	型枠上にコンクリートを付着させない障壁を作る(蠟:ワックス)。
潤滑型	表面に潤滑油膜を作り、潤滑する。



写真-2 分析対象の色むら

表-2 熱分析の測定条件

項目	条件, 数値		
昇温速度	10℃/min		
試験温度	30~1,000℃		
環境条件	大気ガス雰囲気中		
対象物	剥離剤	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
温度(℃)	200~500	440~480	600~800

既往の報告³⁾と同じ傾向であった。既往の報告ではこの現象について、Ca(OH)₂よりもCaCO₃の方が光の屈折率が大きいため、光の乱反射が大きくなってコンクリート表面が白くなると結論づけている。しかしながら、写真-2に示した黒色の色むらは、脱型から約1年が経過しており、分析結果でもCaCO₃が確認できているにもかかわらず、明確に黒色を呈している。このことから、Ca(OH)₂とCaCO₃の光の屈折率の違いだけでは写真-2の黒色の色むらの発生原因は説明できない。そこで他に原因があると考え、図-4に示した「剥離剤」単体および「黒」のDTAピークに着目した。「剥離剤」には220～500℃まで、「黒」には約350℃付近に酸化分解と推測されるピークが確認された。これらから、「黒」には剥離剤とセメントが混合・反応した物質が存在し、そのために黒色を呈し、さらに中性化の進行によっても白色化しないものと推測した。

4. 色むらと剥離剤に関する実験的評価

4.1 実験概要

2.で示した黒色の色むら発生メカニズムの仮説、3.で示した黒色の色むらの発生原因を検証するためにW/Cの異なるモルタルと剥離剤を混合する実験的検討を行った。実験ケースを表-3に、使用材料を表-4に示す。普通ポルトランドセメントを用い、W/Cを50、70、90%のモルタルを対象とした。これは、ブリーディングによって、型枠の近傍のモルタルの見掛けのW/Cが増大することを想定したものである。また、標準塗布量(20～25m²/ℓ→40～50g/m²は0.04～0.05mm相当)で施工された剥離剤と型枠近傍0.5mm厚のモルタルが混合・反応すると仮定すると、モルタル重量に対する剥離剤混合率は約5%に相当する。そこで、剥離剤混合率をモルタル重量に対して0、5、10%とした。C:Sはモルタルのフローが同一になるように設定した。

モルタルの練混ぜは、モルタルミキサーを用いて水、セメントの順番で投入後、低速で2分練り混ぜ、搔落しを行った後、細骨材を投入してさらに3分間練り混ぜた。さらに、練り上げたモルタルに所定量の剥離剤を手練りで練り混ぜ、4×4×16cmの型枠に打ち込んで成型した。なお、型枠剥離剤が実験結果に影響しないように、ポリエチレン製のフィルムを型枠内側に張って打ち込んだ。打込み後5日間は温度20℃、湿度90%RH以上に静置して、5日目に脱型し、脱型後は、温度20℃、湿度60%RHの環境で養生した。

モルタルの測定項目を表-5に示す。モルタルの色については側面を対象として、分光測色計を用いて経時的に測定した。本実験では硬化したモルタルを対象として、

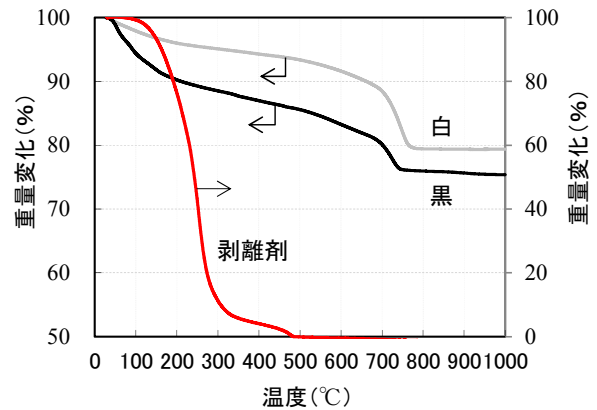


図-3 熱分析結果(TG)

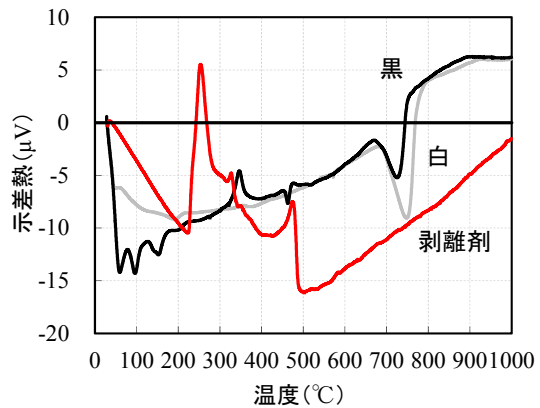


図-4 熱分析結果(DTA)

表-3 実験ケース

No.	セメント種類	W/C (%)	C:S	モルタル重量に対する剥離剤混合率 (%)
1(50-0)	普通ポルトランドセメント	50	1:1.5	0
2(50-5)				5
3(50-10)				10
4(70-0)	70	1:1.75	1:1.75	0
5(70-5)				5
6(90-0)				0
7(90-5)	90	1:3	5	

表-4 使用材料

材料	種別	記号	摘要
セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度: 3.16g/cm ³ ブレン値: 3320cm ² /g
細骨材	豊浦硅砂	S	密度: 2.65g/cm ³
剥離剤	化学吸着型	R	—

表-5 測定項目

項目	JIS	材齢
供試体の色	L*a*b*	Z8729
鈹物組成	熱分析	—
中性化深さ	フェノールフタレイン	A1152
強度	圧縮強度	R5201

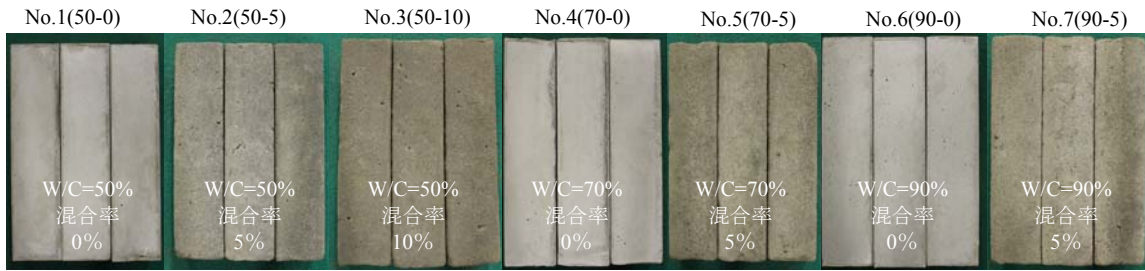


写真-3 モルタル供試体の外観（脱型後 28 日）

JIS Z 8729 に準じた色彩分析（明度を L^* 、色度を a^*b^* ）を実施しているものの、各種モルタル色度の差異および経時変化が小さいことから明度（ L^* ）のみを評価対象とした。鉱物の定量分析を目的とした熱分析は、モルタル供試体 $4 \times 4 \times 16 \text{cm}$ の中心近傍から厚さ 1cm を取り出して $4 \times 4 \times 1 \text{cm}$ とし、これを全粉碎して試料を得た。なお、分析方法は表-2 と同様とした。さらに、同一材齢においてモルタル破断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、供試体側面 2 面の表面からの非呈色深さを測定することにより中性化深さを求めた。なお、剥離剤を 10% 混合したモルタルは練混ぜ水と剥離剤が置換するようにブリーディングが多量に生じたため、ブリーディングを除去して各試験に供した。

4.2 実験結果と考察

(1) 黒色の色むら発生メカニズム

1) 目視による色の評価

写真-3 に脱型から 28 日後のモルタル供試体の外観状況を示す。No.1 と 2, No.4 と 5, および No.6 と 7 の比較から、W/C によらず、剥離剤の混合によってモルタルが黒くなることが確認された。さらに、No.1, 2, 3 を比較すると剥離剤混合率の増加によって黒色も強くなる傾向となった。これらの外観を定量的に評価した結果を以下に示す。

2) 測定機器を用いた定量評価

a. 剥離剤を混合しないモルタルの評価

図-5 に W/C が明度に与える影響を示す。図示するように、剥離剤を混合しないモルタルの明度は脱型 0 日（脱型直後）では 46~60 程度であり、脱型から 28 日が経過するとほぼ 70 程度に収束し、W/C によらず全て白っぽく見受けられた。なお、脱型から 28 日においては、W/C の増大に比例して、わずかに明度も大きくなる傾向を示した。これは、既往の報告^{3),5)}でも示されているように、W/C の増大（セメント量の減少）によってセメント粒子自体の色の影響が弱くなり、結果として明度が増大すること、さらに W/C の増大によって中性化速度が大きくなり、反射率の大きい CaCO_3 が多くなるためと推測された。このことより、ブリーディングによって仮に W/C=50~90% のモルタルがコンクリート表層に存在したとしても

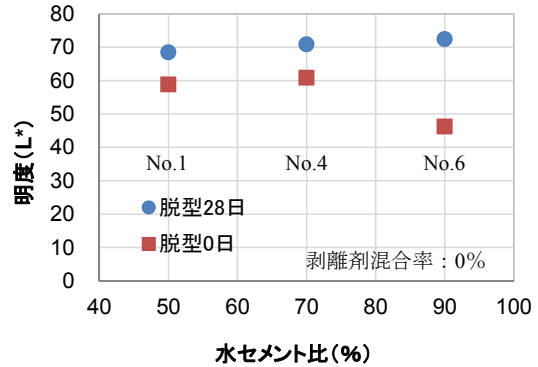


図-5 モルタル表面明度（ L^* ）の経時変化

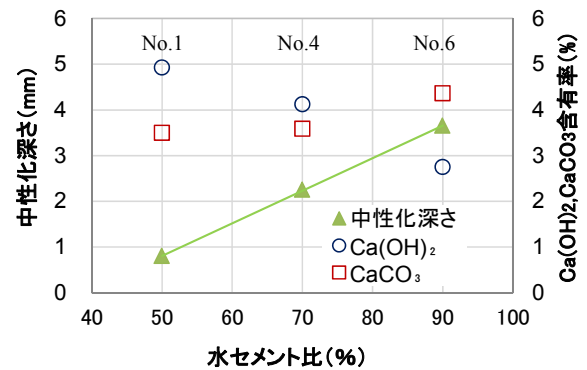


図-6 水セメント比と鉱物含有率の関係

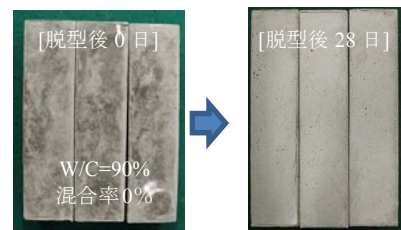


写真-4 モルタル供試体（No. 6）の外観変化

写真-1 に示したような顕著な色むらは残らないと考えられた。図-6 に脱型 28 日後における中性化深さと熱分析から算出した鉱物含有率の結果を示す。大気環境においても W/C の増大によって中性化深さは増大し、W/C=50, 70, 90% で約 1, 2, 3.5mm となった。さらに、W/C の増大に伴って CaCO_3 の増大および Ca(OH)_2 の減少が確認でき、全体的に白く、明度が増大した一因として CaCO_3 による光の屈折率の変化の影響が大きいものと推

測された。なお、写真-4 に示すように No.6(90-0)の脱型 0 日の明度は 46 と小さく黒いものの、材齢の進捗にしたがって明度が 72 と大きく白くなった。このように、No. 6(90-0)において確認された黒色から白色への変化は、実際のコンクリート現場においても確認される「時間変化に伴って目立たなくなる黒色の色むら」であり、上述した CaCO_3 量の増加に加え、乾燥によってモルタル表面の光の屈折率が変化すること³⁾によるものと考えられた。

b. 剥離剤を混合したモルタルの評価

図-7 に剥離剤を混合したモルタルにおける、混合率と明度の関係を示す。剥離剤の混合率の増加に伴い、明度が小さく、黒っぽくなるのが定量的に確認され、特に混合率 0 から 5%において明度が著しく減少することが確認された。さらに、剥離剤を混合したモルタルは脱型から 28 日が経過しても明度に大きな変化はなく、特に混合率が 10%と大きいと明度はほとんど変わらなかった。ここで、図-8 にモルタル No.1, 2, 3 の熱分析の結果を示す。図には図-4 に示した現場で採取した「黒」のコンクリート表面のサンプルの結果を合わせて示す。剥離剤を混合していない No.1 においては 100°C 近辺の水分蒸発、450°C 近辺の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水、700°C 近辺の CaCO_3 の脱炭酸と妥当なピークが確認された。一方、剥離剤を混合した No.2, 3 においては、450°C 近辺の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が確認できず、700°C 近辺の CaCO_3 の脱炭酸に加え、No.1 には存在しない 300°C 近辺の酸化分解ピークが確認できた。この 300°C 近辺の分解ピークは剥離剤とセメントの反応した物質（以下、カルシウム石鹸と称す）が酸化分解した挙動と推測した。この酸化分解ピークは現場で採取した「黒」のサンプルにも同様に確認されていることから、実構造で確認できる「時間経過によっても消えない黒色の色むら」の原因はコンクリート表面部でのセメントと剥離剤の混合・反応によるものと考えられた。

剥離剤を混合させたモルタルの W/C の違いが黒色の色むらに与える影響の評価として、図-9 に熱分析の結果のうち DTA の結果を示す。なお、図中には、材齢 28 日における明度を併記した。示差熱の結果は、W/C によらず、ほぼ同様な挙動を示し、カルシウム石鹸と推測される約 300°C 程度のピークが全てに確認できた。また、明度は W/C によらず 43~45 であり、ほぼ同等となった。そこで、先述したように 450°C 近辺の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほぼ存在しないことをふまえ、200~500°C における重量変化をカルシウム石鹸の酸化分解と仮定して含有率を求め、その結果を図-10 に示す。モルタル中のカルシウム石鹸量は約 3.5%でほぼ同等となっており、明度がほぼ同じ値になったのはカルシウム石鹸生成量がほぼ同等であったためと推測された。以上から、同一層下部（打重ね位置直

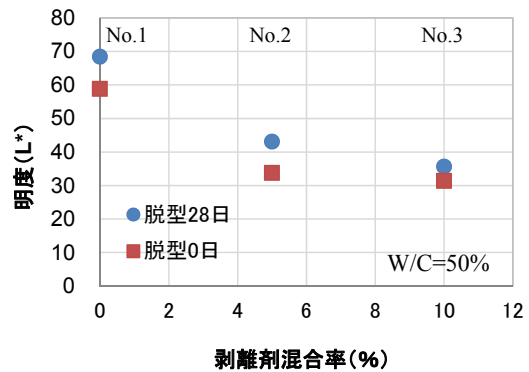


図-7 剥離剤がモルタル明度に与える影響

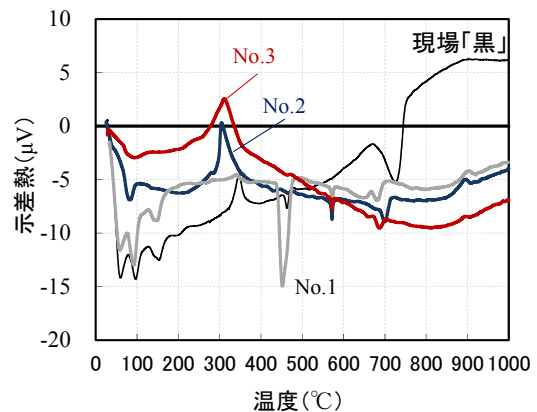


図-8 熱分析結果 (DTA) : 剥離剤混合率の影響

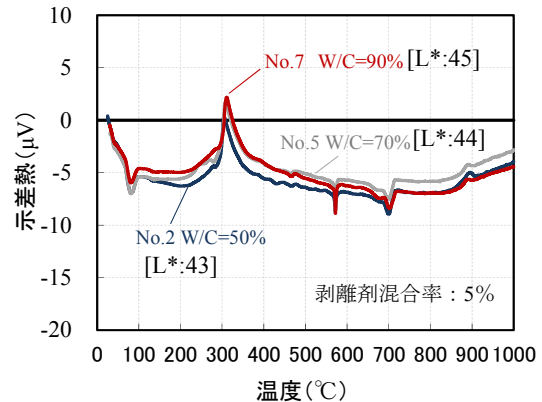


図-9 熱分析結果 (DTA) : W/C の影響

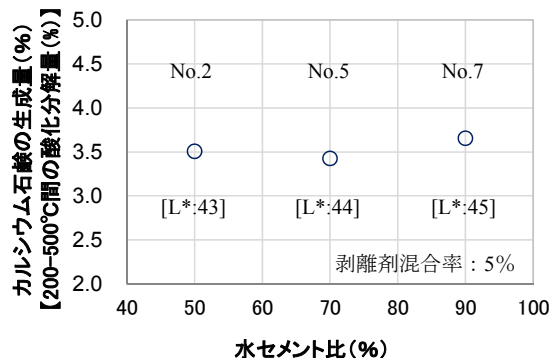


図-10 水セメント比とカルシウム石鹸生成量の関係

上) のコンクリートが白くなるのは、ブリーディングによって見掛けの W/C の増大が影響しており、同一層上部(打重ね位置直下) のコンクリートが黒くなるのは、剥離剤とモルタルとの混合・反応によって生成したカルシウム石鹼によるものと推測される。さらに、上下部での白色から黒色への変化は、剥離剤の混合量によるものと考えられた。

(2) 剥離剤が混合したモルタルの強度

カルシウム石鹼はコンクリート表層にごく薄く存在しており、コンクリート構造物の耐久性や構造耐力に大きな影響を与えるとは考えにくい。しかし、剥離剤がセメント硬化体にどのような影響を与えるかを把握するため、剥離剤を混合したモルタルの圧縮強度と鉱物組成について試験的な検討を行った。図-11 に圧縮強度試験の結果を示す。剥離剤を混合していないモルタルの強度は W/C の増大に伴って小さくなった。一方で、剥離剤を混合したモルタルは W/C によらず 2N/mm^2 以下となった。そこで、熱分析による Ca(OH)_2 の定量結果を図-12 に示す。測定材齢の違いはあるものの、剥離剤を混合していないモルタルは、3~5%程度の Ca(OH)_2 を含有する一方で、剥離剤を混合したモルタルは Ca(OH)_2 を 0.5%以下しか含有していないことが分かった。この現象の原因として、剥離剤とセメントの反応によってカルシウム石鹼を生成する過程において、このカルシウム石鹼がセメント粒子を包み込むように生成して、セメントの水和反応を阻害することと、水和によって生成された Ca(OH)_2 が随時カルシウム石鹼になるためと推測した。

5. おわりに

コンクリート構造物の外観およびコンクリート表面の色つやに影響を与える黒色の色むらについて、その発生原因を検討するために、各種検討を実施した。その結果、以下ことが明らかとなった。

- ・モルタルに剥離剤を練り込むと、モルタルが黒色になり、その黒色は時間が経過してもほとんど変化しない。
- ・色むらの原因となるコンクリート表面の黒色は剥離剤とセメントの反応によって生成した、カルシウム石鹼による可能性が高い。
- ・コンクリート表面が掻き乱されたように発生する色むらは、バイブレータの振動によって剥離剤とコンクリート表層部分のモルタルが混合・反応してカルシウム石鹼が生成したためと考えられた。
- ・打重ね位置の上下において発生する色むらは、一般的に同一層内の下方が白く、上方が黒くなる。下方の白色は打継面から型枠側に移動したブリーディングによって見掛け上 W/C が大きくなったこと、上方の黒色

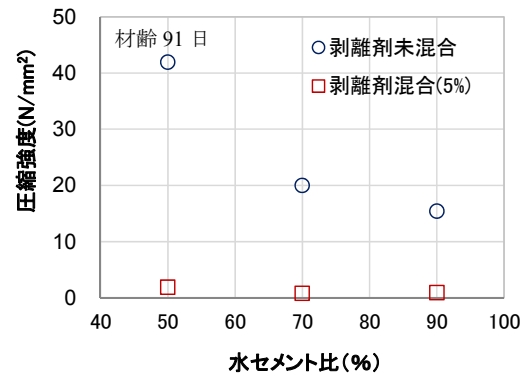


図-11 剥離剤混合による圧縮強度への影響

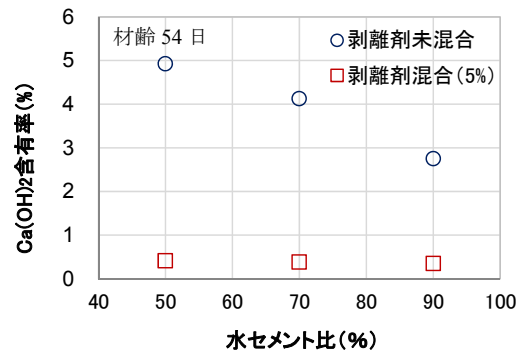


図-12 剥離剤混合による Ca(OH)_2 の減少

は剥離剤とセメント反応によってカルシウム石鹼が生成したことによると推測された。

- ・剥離剤とセメント反応によって生成したカルシウム石鹼はコンクリート構造物のごく表層のみに生成し、構造物全体の耐久性に大きな影響を与えるものではないものの、セメントの水和反応を阻害し、著しい強度低下を生じている可能性がある。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 97, 構造物表層のコンクリート品質と耐久性性能検証システム研究小委員会成果報告書およびシンポジウム講演概要集, 2012.
- 2) 坂田昇, 渡邊賢三, 細田暁：コンクリート構造物の品質向上と表層品質評価手法, コンクリート工学, Vol.50, No.7, pp.601-606, 2012.
- 3) 飯島守, 小俣一夫：内装タイル目地の色むらその原因と対策, 建築仕上技術, pp.101-107, 1985.10.
- 4) 大塚秀三, 高橋宏樹, 中田善久：コンクリートの表面色に及ぼす影響因子に関する文献調査, 日本建築学会関東支部研究報告集, pp.37-40, 2003.
- 5) 大橋正治, 田村博, 三井英和, 井ノ川尚：打放しコンクリートの色調制御(その1 調査要因の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1135-1136, 1998.