

耐火被覆材から放散するアンモニアに関する研究

STUDY ON AMMONIA EMISSION FROM FIRE-PROOF COVERING MATERIALS

山本 拓弥^{*1}, 栗木 茂^{*2}, 市川 菜奈 絵^{*1}

Takuya YAMAMOTO, Shigeru KURIKI and Nanae ICHIKAWA

As ammonia discolors and fades painting and the like, concentration in indoor air may be a problem in museum. In this paper, ammonia emitted from various fire-proof covering materials is described. The test specimens were made using ①wet, ②semi-dry, ③dry construction method and materials with a thickness that certified in Japan. Ammonia concentration inside the desiccator after setting the specimen and aeration was measured with gas-detector tube. The conclusions obtained from the results were as follows.

1. All test specimens emitted ammonia, its behavior varies with construction method and constituent material.
2. Ammonia emission behavior is affected by water contained in the test specimens.
3. ①Wet and ②semi-dry have larger ammonia emission factor as the thickness becomes larger.
4. In the case of 2 hour fire-proof certification, ③dry has the lowest ammonia emission factor

Keywords: Fire-proof Covering Materials, Ammonia, Conservation Environment, Dry Construction Method, Semi-Dry Construction Method, Wet Construction Method
耐火被覆材, アンモニア, 保存環境, 乾式, 半乾式, 湿式

1. はじめに

美術館・博物館などの文化財保存施設において、建材から放散する化学物質は収蔵品や展示品を劣化させることが知られ、室内空気中の濃度が問題となる。問題となる化学物質の種類として有機酸類やアルデヒド類そしてアンモニアがある。

アンモニアについては、絵の具やインクなどの退色の原因とされており、東京文化財研究所により文化財保存環境において望ましい基準値¹⁾として上限濃度 30ppb (0.03ppm) が示されている。これは、悪臭防止法における規制基準の濃度範囲²⁾が 1~5ppm であることに鑑みると、極めて低い。

建築材料では、主に新設コンクリートがアンモニアを放散することが知られる。小林³⁾によると、コンクリートから放散するアンモニアは、セメントや骨材に付着、含有している窒素化合物やアンモニア態窒素が水分と反応し発生する。

したがって、鉄筋コンクリート造（以下、RC 造）建物において、ほとんどの構造部材はアンモニアを放散する。一方、鉄骨造（以下、S 造）建物において、柱梁には鋼材が用いられるため、同規模の RC 造建物と比較してアンモニアを放散する部材は少ないと考えられる。しかし、S 造柱・梁などへ施工される耐火被覆材に関しては、原料にセメントやアンモニウム化合物を含有する場合があり、常温においてアンモニアを放散する可能性がある。

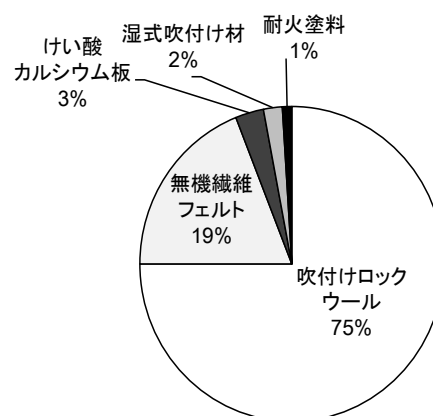
本報では各種耐火被覆材について放散するアンモニアを測定した結果を示し、考察を述べる。

2. 試験体概要

2.1 耐火被覆材概要

図 - 1 に耐火被覆工法の市場シェアの概要⁴⁾を示す。示される割合は平成 25 年に施工実績・出荷量が確認されたものである。耐火被覆材はさまざまな種類があるが、全体の 3/4 を吹付けロックウールが占める。約 20%が乾式工法である無機繊維フェルト、5%がけい酸カルシウム板や湿式吹付け材、耐火塗料のシェアとなっている。

これらの耐火被覆材は、単体でなく、所定の仕様で施工した S 造部材について国土交通大臣の認定を受け、利用される。認定は求められる耐火性能ごとに取得される必要があり、同じ材料を用いる場合でも認定ごとに耐火被覆材の厚みが変化する。

図 - 1 耐火被覆工法の市場シェアの概要⁴⁾

*1 戸田建設株式会社技術開発センター 修士（工学）

Research and Development Center, TODA CORPORATION, M.Eng.

*2 戸田建設株式会社技術開発センター

Research and Development Center, TODA CORPORATION,

表 - 1 実験で使用する耐火被覆材

番号	工法	主な構成材料	密度※	特徴	柱部材へ施工する場合 耐火時間別厚み(mm)※※		
					1 時間	2 時間	3 時間
①	湿式	粉体 (水酸化アルミニウム・炭酸 カルシウム・セメント)・ 水	0.60 g/cm ³	・吸熱材として水酸化アルミニウム が使用されている。 ・工場配合された粉体と水を混練し 吹付ける。	20	30	40
②	半乾式	ロックウール・セメント・ 水	0.28g/cm ³ (100～110℃ 恒量時)	・セメントと水からなるスラリーと ロックウールを同時に吹付ける。 ・最も普及している工法である。	25	45	65
③	乾式	不織布・耐熱ロックウール	0.03g/cm ³ (厚み 20～40mm 8.0～12.0kg/m ²)	・工場生産品で品質が安定している ・溶接ピンで鉄骨部材へ固定する。	20	40	65

※：カタログ値

※※：2017 年 1 月時点

2.2 使用材料

表 - 1 に実験で使用する耐火被覆材を示す。

本報では 2.1 に示す耐火被覆材のうち、湿式吹付け、吹付けロックウール、無機繊維フェルトを対象とした。簡便化のためそれぞれ、①湿式、②半乾式、③乾式と称することとする。それぞれの耐火被覆材料の特徴を以下に述べる。

①湿式は、水酸化アルミニウム、セメントなどを含む粉体と水で構成される。現場で混練したものを施工場所へ圧送し、部材に吹付け施工する。

②半乾式は、ロックウールと水、セメントから構成される。乾いたロックウールとセメントスラリーを別々に圧送し、ノズル先で混合するため、半乾式と呼ばれる。吹付け施工される日本国内においては、最も普及している耐火被覆工法である。

③乾式は、耐熱ロックウールを不織布で挟み込んだものである。材料に水は含まない。工場生産品で品質が安定して、現場加工、工場でのプレカットともに可能である。施工に溶接ピンを用い、鉄骨部材へ固定される。

2.3 試験体作製方法

表 - 2 に試験体一覧、写真 - 1 に試験体外観を示す。試験体は①～③の耐火被覆材をステンレス製バットへ所定の厚みで施工し平置きしたものとし、上面のみを放散面とした。

バットは寸法 280×168×50mm のものを使用した。試験体の厚みが 50mm 以下の場合は、アルミ製のスペーサーをバット下部に設置し、試験体上面の高さをバット上端に揃えた。試験体の厚みが 50mm を超える場合は、バットの淵にアルミ製のエッジを立てた。

試験体の厚みは、柱部材へ施工される場合における 2017 年 1 月時点での認定に基づいて、①湿式②半乾式は耐火時間 2、3 時間の仕様、③乾式は耐火時間 2 時間の仕様とした。

試験体作製にあたり、①湿式、②半乾式についてはメーカーや工業会の要領書の調合で練混ぜ、バットへ施工した。練混ぜ水にはつくば市上水道水を用いたなお、調合は質量比で①湿式が、粉体：水=1:1、

表 - 2 試験体一覧

番号	厚み (mm)	耐火 時間 (時間)	作製直後質量 (g)	練混ぜ水質量 (g)
①	30	2	1279.4	639.7
	40	3	1668.6	834.3
②	45	2	712.8	316.8
	65	3	1205.9	535.1
③	40	2	184.8	—



写真 - 1 試験体外観

表 - 3 実験条件

項目	単位	実験条件
室内設定温度	℃	20
室内設定湿度	%RH	50
デシケータ容積	L	26
試験体表面積	cm ²	470
試料負荷率	m ² /m ³	1.8
換気量	L/h	24
換気回数	回/h	0.9

②半乾式がセメント:ロックウール:水=2:3:4 であった。

③乾式については、工場から袋に入れた状態で取り寄せ、寸法を合わせてカットしたものをバットへ敷き込んだ。

3. アンモニア濃度測定

3.1 実験方法

表 - 3 に実験条件、図 - 2 に実験概要を示す。

実験では、作製直後の試験体をアクリル製デシケータ内部へ設置した。デシケータには、容積 26L

で側面 2 か所にバルブがついているものを使用した。設置場所は常時換気されるドラフトチャンバー内部とした。

デシケータのバルブ 2 か所にそれぞれテフロンチューブを取付けた。一方のテフロンチューブをエアサンプラ（柴田科学製）へ接続し、内部の空気を 24L/h で吸引し、デシケータの換気回数が 0.9 回/h となるようにした。他方はドラフトチャンバー外部の室内と接続した。室内空気は、アンモニア濃度が実験に影響を及ぼさない程度の低さであることを事前に確認し、温度 20℃、湿度 50%RH で空調した。

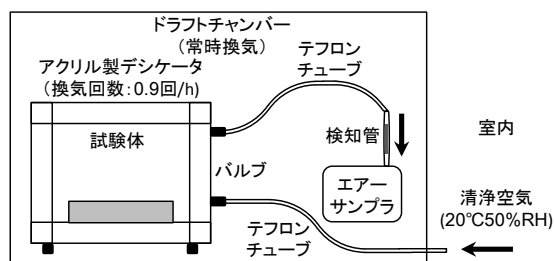


図 - 2 実験概要

3.2 アンモニア濃度測定、放散速度算出方法

耐火被覆材から放散するアンモニアとして、デシケータ内部からエアサンプラで所定時間捕集した空気の濃度をガス検知管で測定した。ガス検知管は美術館用アンモニア検知管（光明理化学工業製）を用いた。なお、検知管の表示精度は±35%以内であった。

アンモニア濃度測定結果と表 - 3 の値から、JIS A1901 に倣い、式 (1) を用い、それぞれの試験体について単位面積当たりの放散速度を算出した⁵⁾。

$$EF_a = \frac{C_t \times Q}{A} = C_t \times \frac{n}{L} \quad (1)$$

ここで

EF_a : 単位面積当たりの放散速度($\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)

C_t : 経過時間 t における濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Q : デシケータの換気量(m^3/h)

A : 試験体表面積(m^2)

n : 換気回数(回/h)

L : 試料負荷率(m^2/m^3)。

3.3 実験結果

(1) 耐火時間 2 時間の場合の放散速度比較

図 - 3 に耐火 2 時間のアンモニア放散速度推移を示す。試験体はいずれもアンモニアを放散し、それぞれ異なる挙動を示した。

①湿式の放散速度は、実験初期に突出して大きく、最大で約 $850\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となった。その後、経過日数 25 日までに指数関数的に減衰した。

②半乾式の放散速度は、経過日数 0~15 日にかけて増加し、最大で約 $100\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となった。その後、放散速度は減少したが、経過日数 24 日時点では耐火 2 時間の試験体の中で最も大きくなった。

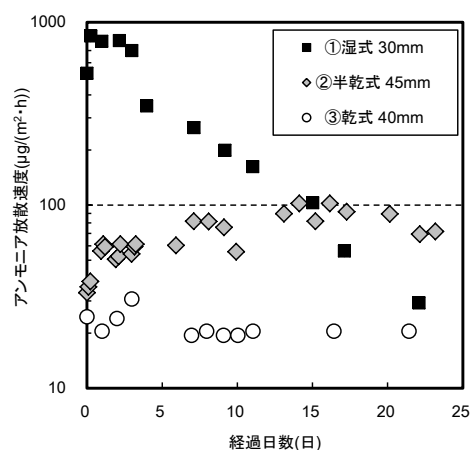


図 - 3 耐火 2 時間のアンモニア放散速度推移

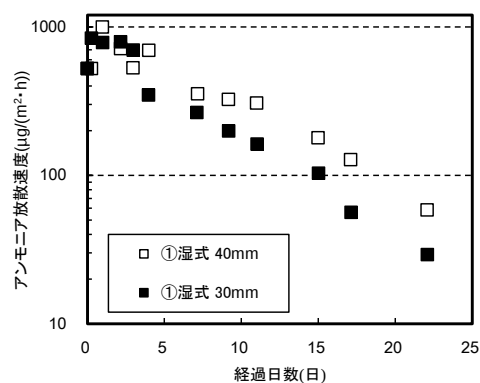


図 - 4 ①湿式の厚みによるアンモニア放散速度推移

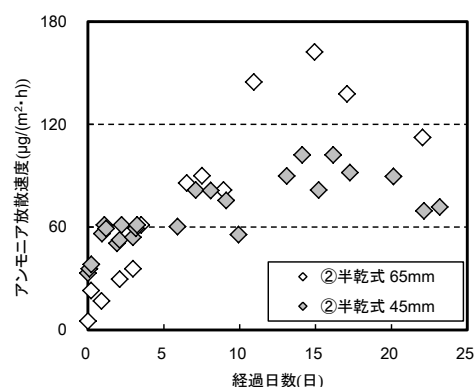


図 - 5 ②半乾式の厚みによるアンモニア濃度推移

③乾式の放散速度は、実験期間を通して耐火 2 時間の試験体の中で最も小さく、実験期間を通して $10 \sim 20\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 程度であった。なお、実験初期に放散速度が微増したが、検知管表示精度を考慮すると誤差範囲と考えられる。

(2) ①湿式材料の厚みによる比較

図 - 4 に①湿式の厚みによるアンモニア放散速度推移を示す。放散速度は初期に高く最大値は 30mm が約 $850\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、40mm が約 $1000\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となった。その後はともに指数関数的に減衰した。また、実験期間を通して放散速度は厚み 30mm より 40mm の方が大きかった。

(3) ②半乾式材料の厚みによる比較

図-5に②半乾式の厚みによるアンモニア放散速度推移を示す。②半乾式の放散速度は、厚み45, 65mmともに経過日数0~15日までの間で増加した。最大値は45mmが約 $100\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 、65mmが約 $160\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ となった。経過日数15日以降は放散速度が減少した。また、実験初期を除いて、放散速度は厚み45mmより65mmの方が大きかった。

4. 考察

耐火被覆材のアンモニア放散速度は、種類によって、異なる挙動を示した。中でも、材料に水を含む①湿式と②半乾式は、水を含まない③乾式と比較して、アンモニア放散速度の変化が大きかった。したがって水分の有無ごとに考察を行った。

(1) 材料に水を含む場合 (①湿式②半乾式)

アンモニアについてよく知られる性質として、水溶性がある。したがって、材料に含まれる水分の蒸発量は、直接的にアンモニアの放散量に特に影響を及ぼすと考えられる。①湿式は、時間の経過に伴い材料に含まれるセメントが硬化し、内部の水分移動は妨げられ、水分蒸発量は減少する。一方、②半乾式は、ロックウールが含まれておりポーラスで自由水を多く持つ。したがって一定の乾燥状態になるまで水分蒸発量の変化は少ないと考えられる。

また、水溶液におけるアンモニアに関して、水溶液で式(2)に示すように一部がイオン化するが、温度とpHに依存して⁶⁾。たとえば、温度が一定でpHが上昇する場合、式(2)は左へ進行する。結果、アンモニアは水溶液中において存在割合が高まり、揮発量が増加する。(図-6)



①湿式に含まれる水分は、粉体との接触面積が比較的大きく、初期の段階でpHが最大となったと考えられる。一方、②半乾式に含まれる水分は、体積の多くを占めるロックウールに保持され、蒸発による減量とセメントとの接触により、水分のpHが大きくなると思われる。

これらの要因は組み合わせり、①湿式と②半乾式のアンモニア放散速度の挙動へ影響を及ぼしたと考えられる。

また、厚みによるアンモニア放散量の差は、材料の総量に起因していると考えられる。

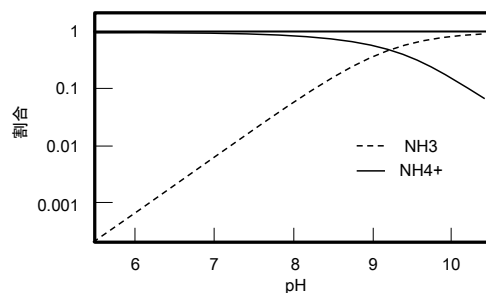


図-6 水溶液のpHによるアンモニアの化学種の割合推移 (25°C)⁶⁾

(2) 材料に水を含まない場合 (③乾式)

③乾式はアンモニア濃度測定の結果、最も放散速度が小さかった。アンモニアは、ロックウール成形のために添加してある樹脂系材料から生成したと推測される。これは加水分解であると思われる。温湿度が低いほどアンモニア放散量は少なくなるが、減衰までの時間は長くなると考えられる。

5. 総括

本報では、各種耐火被覆材から放散するアンモニアを測定し、結果について考察した。今回の実験の範囲では、次のことが示された。

- 1) 耐火被覆材はアンモニアを放散し、その挙動は工法や構成材料で異なる。
- 2) 耐火被覆材料のアンモニア放散挙動は材料中の水分の影響を受ける。
- 3) 湿式、半乾式の耐火被覆材は、厚みが大きくなるほど、アンモニア放散速度が大きい。
- 4) 耐火2時間の耐火被覆材では乾式が最もアンモニア放散速度が小さい。

一方、今回の実験は、耐火時間ごとの仕様で比較したため、材料の体積比、窒素化合物の総量などを検討していない。これらは今後の課題とする。

参考文献

- 1) 佐野 他, 博物館資料保存論—文化財と空気汚染, みみずく舎, p41, 2010
- 2) 環境省環境管理局大気生活環境室, 臭気対策行政ガイドブック, p12, 2002.4
- 3) 小林, コンクリートにおけるアンモニアの発生機構, 日本建築学会大会学術講演集, p777-778, 1997.9
- 4) 日本建築学会, 構造材料の耐火性ガイドブック第三版, 第7章鉄骨系構造の耐火被覆, p382~416, 2017
- 5) JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及びカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法, 2003
- 6) USEPA, Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Ammonia – freshwater, p.6-7, 2013.