

令和5年度 修士論文

多孔質骨材量および空隙径の制御による調湿性材料の開発に関する研究

2024年2月9日

広島大学大学院先進理工系科学研究科
先進理工系科学専攻

建築耐震工学研究室

M226203

松崎 雅俊

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究背景	1
1.2.1 閉鎖型住宅に起こる被害.....	2
1.2.2 相対湿度と微生物の関係.....	3
1.2.3 無機系材料とは.....	3
1.2.4 調湿建材とは.....	4
1.2.5 調湿建材作製の課題.....	5
1.2.6 各種調湿建材の素材と吸放湿特性.....	5
1.2.7 珪藻土の活用例.....	7
1.2.8 セメントの生産.....	9
1.2.9 セメント系材料の活用.....	9
1.3 本論文の構成	10
第2章 既往研究	12
2.1 はじめに	12
2.2 微粒子充填層の空隙分布.....	12
2.3 コンクリートの毛管浸透試験方法.....	12
2.4 水の浸透方向と浸透特性.....	14
2.5 多孔質材料の吸着能力と評価手法.....	15
2.6 ソイルセラミックスとエコカラット.....	16
2.7 水蒸気脱着試験.....	17
2.8 吸着等温線の種類.....	18
2.9 空隙の連続性とインクボトル効果.....	19
第3章 材料設計による細孔径分布の制御.....	21
3.1 はじめに	21
3.2 単一粒径の粒子の使用による単一の細孔径の獲得.....	22
3.2.1 使用材料, 調合条件, 養生条件.....	22
3.2.2 フライアッシュ系試料の細孔径分布測定概要.....	23
3.2.3 フライアッシュ系試料の細孔径分布測定結果.....	23
3.3 多孔質材料を細骨材として使用した材料設計.....	25
3.3.1 使用材料, 調合条件, 養生条件.....	25
3.3.2 使用骨材の詳細.....	27
3.3.3 細孔径分布測定概要.....	28

3.3.4 細孔径分布測定結果.....	29
第4章 調湿にかかる性能評価.....	34
4.1 はじめに	34
4.2 吸放湿容量試験	34
4.2.1 吸放湿容量試験概要.....	34
4.2.2 吸放湿容量試験結果.....	35
4.2.3 吸湿量と細孔径.....	40
4.2.4 放湿量と細孔径.....	44
4.2.5 吸放湿速度比較.....	49
4.2.6 吸湿速度と細孔径.....	50
4.2.7 放湿速度と細孔径.....	56
4.3 吸放湿性能と吸着等温線.....	62
4.3.1 平衡含水率測定.....	62
4.3.2 粉末状試料とブロック状試料の吸着等温線.....	62
4.3.3 各ブロック状試料の吸着等温線.....	65
4.3.4 各試料の平衡到達速度.....	71
4.3.5 吸放湿性能と吸着等温線.....	73
4.4 吸水速度	75
4.4.1 吸水速度試験概要.....	75
4.4.2 吸水速度試験結果.....	75
4.4.3 吸水速度と細孔径.....	77
4.4.4 吸水量試験概要.....	80
4.4.5 吸水量試験結果.....	81
4.5 圧縮強度	83
4.5.1 圧縮強度試験概要.....	83
4.5.2 圧縮強度試験結果.....	83
4.5.3 圧縮強度と細孔径.....	85
第5章 結論	90
5.1 まとめ	90
5.2 今後の課題	92
謝辞	94

第1章 序論

1.1 はじめに

無機系材料を活用した高機能材料は多数開発されており、建築物の内外装材だけでなく、家庭用品としての用途も拡大している。例えば、珪藻土の高吸水性を利用したバスマットやキッチン用品、粘土の吸湿性を利用した壁に塗られる粘土塗りや粘土プラスターは一般家庭に広く普及している。

水和物の集合体であるセメント系材料には、ゲル空隙や各水和物間に形成される毛細管空隙が多量に存在しており、これらの空隙構造は使用材料や調合、養生条件など様々な要因により変化する。なかでもコンクリートへの水の浸透に大きな役割を果たす毛細管張力は毛細管の径および細孔構造などの影響を受ける。これらの空隙構造を制御することができれば、他の無機系材料と同等の機能を有する新材料を開発できる可能性がある¹⁾。

1.2 研究背景

近年の日本住宅は、省エネルギー化の促進によって高断熱・高气密化が進み、従来の開放型から閉鎖型の構造へと変化しつつある（図 1 - 1）。その結果、住宅は換気不足により結露が多発する一方で、冬季の暖房時には、過乾燥状態が出現すると報告されている²⁾。また、近年の閉鎖型の住宅は換気不足によりシックハウス症候群の原因になる可能性がある。これらの問題は、建材の調湿性を高めることで抑制できると考えられている。

調湿建材は木質系、土質系、石質系の3種類が一般的であるが、モルタルに多孔質材料を混和させることで、良好な調湿性能が得られることを明らかにした文献が多くある^{3)~7)}より良好な調湿性能を得るためには、細骨材粒径を小さくし、吸・脱着する表面積を増大させることが効果的である。多孔質材料として自身が微細孔な空隙構造を持つ珪藻土とゼオライトの微粉末を細骨材として使用し、空隙の連続性を確保するために粒子間の細孔をできるだけ埋めないように結合することができれば、一般的な調湿建材と同等の調湿機能を有する新材料を開発できる可能性がある。そこで本研究では、調湿材料の開発を最終的な目的として、異なる空隙構造を有する建築材料の性能評価を行った。

1.2.1 閉鎖型住宅に起こる被害

近年の本住宅は、快適性や健康性に対するニーズが高まりつつあり、高断熱・高气密化が進み⁸⁾、従来の開放型から閉鎖型への構造へと変化した。断熱性や気密性の高い閉鎖型住宅は、空気の流れが制限されるため、①室内空気室の悪化、②湿度の増加と結露、③気温の上昇と過熱、④換気不足による発揮性有機化合物（VOCs）濃度の上昇などの問題が発生することがある。

エアタイトな構造により換気が不足すると、室内の空気中に発揮性有機化合物（VOCs）や化学物質が蓄積しやすくなる。これらが原因で室内空気室が悪化し、健康への影響が懸念される。揮発性有機化合物（VOCs）は、室温で気体または揮発性の液体として存在し、大気中に放散される有機化学物質の総称である。これらの化合物はさまざまな人工的な製品や自然界から放出され、室内や室外の空気中でみられる。主なVOCsにはトルエン、ベンゼン、キシレン、エタノール、ホルムアルデヒドなどが含まれる。これらの化合物は揮発性が高いため、気体として大気中に拡散しやすく、一部は有毒である可能性がある。

換気が不十分な場合、湿気が蓄積しやすくなる。湿度が高まると結露やカビの派生が増え、建物や内部の素材に損傷を与えることがある（図1-2）。また、閉鎖型の住宅は熱がこもりやすく、外部からの新鮮な空気の流入が制限される。これにより、室内の空気が上昇し、夏季には過熱が起こる可能性がある。

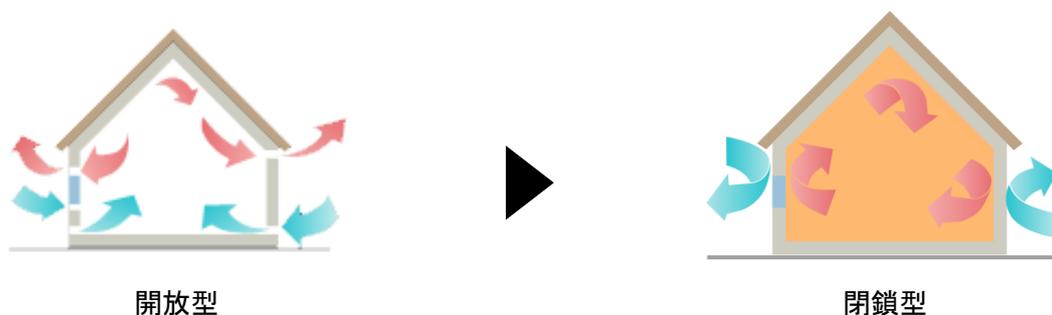


図1-1 日本住宅の変化



図1-2 結露被害の例

1.2.2 相対湿度と微生物の関係

表 1 - 1 に相対湿度と微生物の相関関係を示す。低湿度下や高湿度下では、バクテリアなどが繁殖しやすい環境となり、健康への影響が懸念される。相対湿度 60%RH が生活をすすめる上で重要であり、この湿度に調整することでカビやダニの繁殖を抑制し、バクテリアやインフルエンザなどのウィルスの繁殖を抑制することができる。また、夏冬のエアコンの負荷を減少できるなど省エネルギー効果も発現でき、健康な室内環境を創造することができる⁹⁾。

1.2.3 無機系材料とは

無機系材料はセラミックスと呼ぶこともあり、広い定義として「基本成分あるいは主成分が無機非金属物質から構成されている個体」というものである。我々の最も身近なセラミックスには、ガラス窓、陶磁器、セメントなどがある。一般的な製造方法は、原料を混合して、ある形にしてから、高温で加熱するというものである。加熱すると原料の粉末が焼き固まり、硬いセラミックスができる。また、本研究で使用するセメントのように水と混ぜるだけで固まるセラミックスもあるが、その製造の際にはやはり高温で加熱している¹⁰⁾。

表 1 - 1 相対湿度と微生物の相関関係

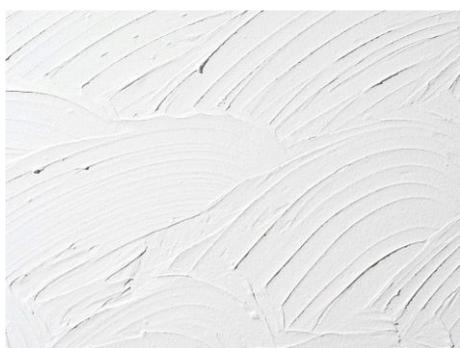
	相対湿度 (%)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
バクテリア										
ビールス										
カビ										
ダニ										
呼吸疾患										
アレルギー 鼻炎と喘息										
科学的相互 作用										
オゾン生産										

1.2.4 調湿建材とは

調湿建材は、建築やインテリアデザインに使用される材料であり、湿度を調整し、室内の湿度を安定させる役割を果たすものである。これらの建材は、湿気の多い環境では湿気を吸収し、逆に湿気が少ない環境では水分を放湿することができる。主な種類には以下のようなものがある（図 1 - 3）。

1. 調湿塗料：壁や天井に塗ることで湿度を調整する役割を果たします。調湿塗料は微細な孔構造を持っており、湿気を吸収・放湿できるように設計されている。
2. 調湿シート：壁や天井に取り付けられるシート状の材料で、湿気の吸収・放湿をサポートします。特に防水性のある壁面や床に使用されることがある。
3. 調湿プラスター：内装用の仕上げ材として壁に塗られ、湿度の調整や調湿効果を持たせることができる。
4. 調湿天井材：天井に取り付けられるパネルやタイルなどがあり、これらが湿度の安定化に寄与する。

これらの調湿建材^{11)~14)}は、建物内部の湿度を一定に保ち、湿度変動による不快感や健康への悪影響を緩和するために利用される。湿度を一定に保つことは、快適な居住空間や労働環境の維持に寄与し、また一部の建材はエネルギー効率を向上させることにも寄与する。



調湿塗料



調湿シート



調湿プラスター



調湿天井材

図 1 - 3 調湿建材の例

1.2.5 調湿建材作製の課題

調湿建材の課題にはいくつかの課題が存在する。以下に課題を示す。

1. 材料の選定と耐久性：適切な調湿性を持つ材料を選定することが重要である。また、これらの材料が建築物内外の環境条件に耐え、長期間にわたり機能し続けることが求められる。
2. 効果的な調湿プロセスの開発：材料内での水分の吸湿と放湿のプロセスを効果的かつ効率的に制御する方法を開発することが課題である。これには微細な孔構造や特殊なコーティングの開発などが含まれる。
3. 製造コストの管理：高性能の調湿建材を製造する際には、材料や製造プロセスのコストを管理することが重要である。高品質で効果的な調湿性を持つ建材を経済的に提供することは、市場競争において大きな課題である。
4. 安全性と環境への影響：建材の製造に使用される材料や製造プロセスが環境にやさしく、利用者の健康に安全であることが求められる。また、製造段階から廃棄物処理に至るまでのサステナビリティにも配慮する必要がある。
5. 実際の建築環境での効果確認：実際の建築環境での効果を確認することが重要である。建材の性能は実際の使用状況において検証されるべきであり、そのためのフィールドテストや実証プロジェクトが必要である。

これらの課題に対処するためには、材料科学、建築工学、環境科学などの複数の分野の専門家が協力し、新しい技術や材料の開発に取り組むことが重要である。

1.2.6 各種調湿建材の素材と吸放湿特性

現在市販されている調湿建材は素材により大別され、木質系、土質系、無機質系に分類できる。平田ら¹⁵⁾によって、得られているに表 1-2 に示す各試料の吸放湿特性を以下に示す。測定は、JIS A 1470 - 1 : 2008 湿度応答法¹⁶⁾の中湿域の湿度環境条件によって行っている。

図 1 - 4 より、木質系は、試料間で吸放湿量に差が生じていることが確認できる。図 1 - 5 より、木質系は、土質系や無機質系よりも水分吸放湿量が速い傾向がみられ、吸放湿効果の即効性が明らかにされている。

図 1 - 6 より、土質系は、試料間で吸放湿量に差が生じていることが確認できる。図 1 - 7 より、土質系は木質系より、即効性は劣るが、持続的に多くの水分を吸放湿する傾向が確認できる。

図 1 - 8 より、無機質系は、試料間で吸放湿量に差が生じていることが確認できる。図 1 - 9、図 1 - 10 より、即効性や持続性を示し、素材により様々な吸放湿性能を有することが確認できる。

質量変化量の大きい木炭、木質繊維、アロフェン、稚内層珪質頁岩などの吸放湿性能の再現は、土質系や無機系の材料を骨格とし、セメントやセッコウを使用して固めることで可能であると考えられる。また、例えば、優れた吸放湿性能を有する稚内層珪質頁岩を壁材として加

工する場合は、岩の切断や研磨あるいは形の成型に非常に大きな労力とコストがかかると考えられる。しかし、セメントやセッコウなどの水と混ぜることで簡単に成型する材料で優れた吸放湿性能を獲得できれば、安価で性能の高い建材が誕生する。

表 1 - 2 試験に使用した試料

分類	試験体番号	素材名	測定面積(mm)	厚さ(mm)	密度(g/cm ³)
木質系	a①	木炭	57×100	9.3	0.63
	a②	木質繊維	100×100	10.0	0.31
	a③	木材+セメント	97×109	26.3	0.76
	a④	スギ(A)	100×101	27.2	0.34
	a⑤	スギ(B)	101×101	26.1	0.31
	a⑥	スギ(C)	100×101	27.3	0.31
	a⑦	スギ(D)	102×99	26.7	0.34
	a⑧	スギ(E)	100×100	36.7	0.39
	a⑨	スギ(F)	100×100	36.5	0.36
土質系	b①	アロフェン(A)	99×99	5.6	1.53
	b②	カオリン	100×100	7.3	1.32
	b③	アロフェン(B)	75×75	5.7	1.57
	b④	ゼオライト(A)	100×100	5.9	1.06
	b⑤	ゼオライト(B)	100×100	6.1	1.06
	b⑥	パーミキュライト(A)	100×100	6.0	0.90
	b⑦	パーミキュライト(B)	100×100	9.6	0.91
	b⑧	パーミキュライト(C)	100×100	9.9	0.97

c①	稚内層珪質頁岩(A)	100×100	8.3	1.40
c②	稚内層珪藻頁岩(B)	100×100	10.1	1.20
c③	ケイ酸カルシウム(A)	75×133	12.5	0.58
c④	石膏(A)	100×100	9.6	0.80
c⑤	ALC粉末	51×51	6.6	0.95
c⑥	珪藻土	100×100	6.0	0.79
c⑦	石膏(B)	100×100	9.5	0.81
c⑧	石膏(C)	100×100	9.3	0.83
c⑨	石膏(D)	100×100	9.4	0.80
c⑩	石膏(E)	100×100	9.8	0.72
c⑪	ケイ酸カルシウム(B)	100×100	6.1	0.95
c⑫	稚内珪藻土(A)	100×100	6.3	1.02
c⑬	ダイライト	100×100	5.9	0.61
c⑭	ロックウール(A)	100×100	9.7	0.44
c⑮	ロックウール(B)	100×99	12.0	0.33
c⑯	稚内珪藻土(B)	100×100	6.1	1.08
c⑰	ロックウール(C)	100×100	12.3	0.35
c⑱	天然石	60×75	7.2	1.20
c⑲	珪藻頁岩	100×100	12.4	0.37
c⑳	石膏(F)	100×100	9.4	0.70

※素材欄の同一素材の括弧付けアルファベットは製品別を意味する。

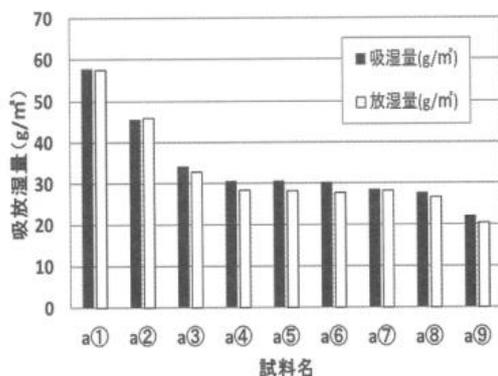


図 1 - 4 木質系の吸放湿量比較

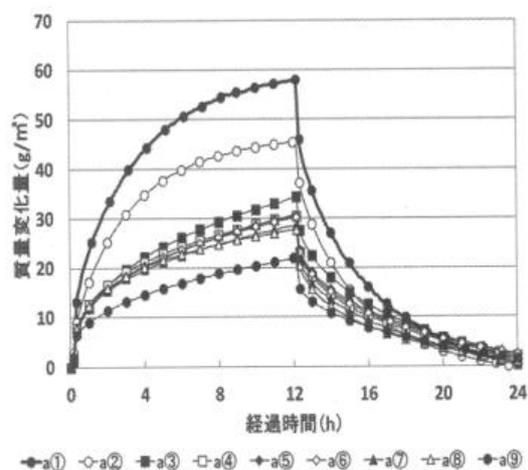


図 1 - 5 木質系の質量変化量

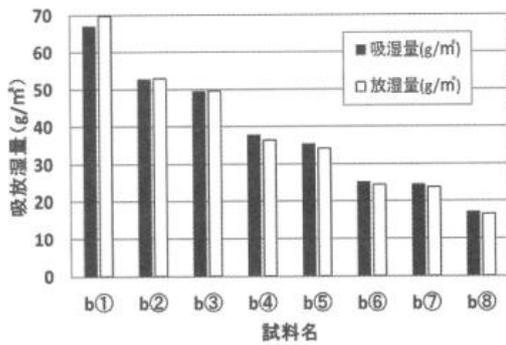


図 1 - 6 土質系の吸放湿量比較

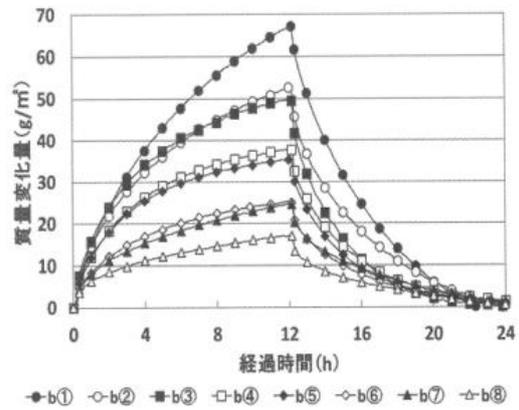


図 1 - 7 土質系の質量変化量

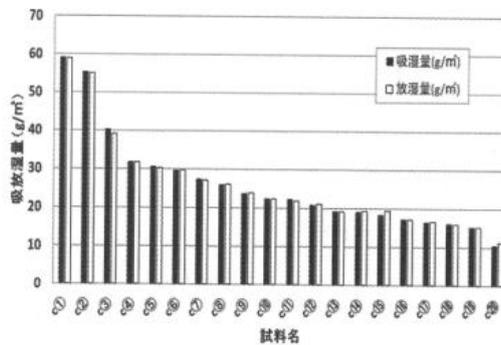


図 1 - 8 無機質系の吸放湿量比較

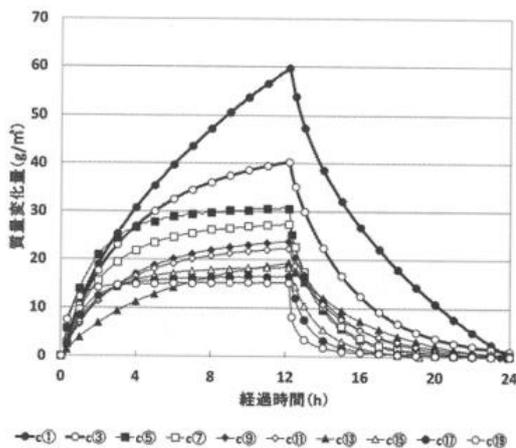


図 1 - 9 無機質系の質量変化量 (1)

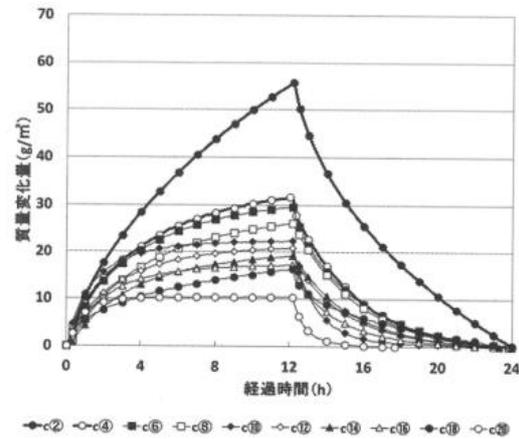


図 1 - 10 無機質系の質量変化量 (2)

1.2.7 珪藻土の活用例

無機系材料を活用した高機能材料の一例として、珪藻土バスマットを挙げる。バスマットの例を図 1 - 11 に示す。

珪藻とは、単細胞の植物性プランクトン（藻類）を指す。珪藻土とは、珪藻の遺体（珪藻殻）が海底や湖に長い年月をかけて堆積し、化石化した天然資源である。バスマットに最適な吸水性能だけではなく、断熱性、吸音性、吸収性も高く、陶芸品や七輪、脱臭剤としても使用され、伝統的に幅広く活用されている。

珪藻土は高い吸水性を示す。普通の土は水を含ませると湿ったままであるが、珪藻土が短時間でサラサラな状態に戻る理由は、珪藻土内がもつ 0.1~1 ミクロンの無数の孔が素早く水分を吸収し、放出するためである。また、高湿度の環境下では湿気を吸収し、乾燥している環境下では湿気を放出する放湿性がある。そのため、吸収した水分は自動的に放出されるため、繰り返し何度も使用することが可能であり、珪藻土はバスマットに最適な素材といえる。珪藻土の細孔を図 1 - 12 に示す^{17), 18)}。

さらに、珪藻土は、部屋の内装を壁紙で仕上げるのではなく、塗り壁にするときの材料として使用される。床などの無垢材をふんだんに使う自然素材にこだわった家でよくみられる内装材である。珪藻土そのものには固まる性質がないため、壁材の場合は泥や化学繊維、漆喰などと合わせて使われる。珪藻土壌を図 1 - 13 に示す。

珪藻土には、室内の余分な湿気を吸着し、逆に室内が乾燥した時は湿気を放出して、部屋



図 1 - 11 珪藻土バスマット

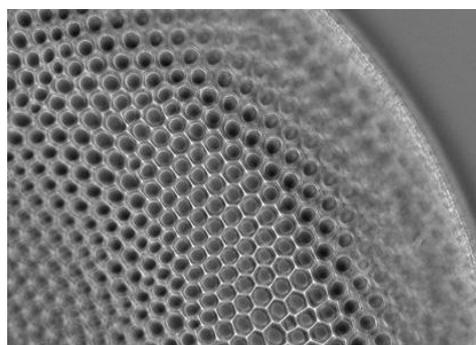


図 1 - 12 珪藻土の細孔

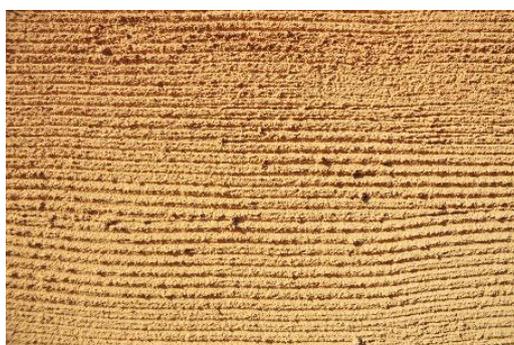


図 1 - 13 珪藻土を使用した内装材

の中の湿度を安定させる調湿効果があり、漆喰よりも珪藻土のほうが高い調湿効果を持つ。壁材に使われる際、珪藻土は粉末状になり、そのままでは固まらないため固化剤が必要になる。固化材に天然素材のものを使うか、化学合成されたものを使うかで珪藻土の持つ性質への影響が異なる。珪藻土は無数の微細孔が開いていることで調湿や消臭の効果があるが、合成樹脂で固めた場合、穴が塞がれて調湿や消臭効果が低下するといわれている¹⁹⁾。

1.2.8 セメントの生産

世界のセメントの生産量は、2015年時点で約82億tである。日本の生産量は約5500万tで、約4500万tが国内で消費され、約1000万tが輸出されている。

日本国内では、セメント工場は全国に分布しているが、特に主原料の石灰石資源の豊富な北九州地区、山口県と国内最大の消費地を抱える関東地区に多く立地している。

セメントの主原料である石灰岩は主に方解石という鉱物からできている岩石であり、石灰岩を興行的に資源として取扱う場合は鉱石名として石灰石と呼ばれる。日本には全国各地に石灰岩が分布しており、300以上の石灰石鉱山が稼働している。また有名な石灰岩地形としては、秋吉台（山口県）、平尾台（福岡県）などのカルスト地形や、狛鼻溪（岩手県）、井倉峡（岡山県）などの溪谷地形がある。

日本の石灰岩は、世界で類を見ないほど純度が高いといわれており、国内で100%自給可能な鉱物資源である^{20), 21)}。

1.2.9 セメント系材料の活用

自由な形のもので作れるというのはコンクリートの最大の長所である。さらに、水と骨材とセメントの比や養生期間を変えることでセメント系材料の品質を自在に調整することができる。セメントや骨材の種類を変えなくとも、材料の比率や養生期間のみを変更することで異なる性能をもったものを作製できる。

この柔軟性に着目し、珪藻土が持つ細孔構造を再現することは可能であると考えた。もし、再現が可能であれば、珪藻土マットや珪藻土の壁材がもつ吸水性能や調湿性能が獲得でき、セメント系材料の転用の幅が広がると考えている。国内自給率100%であり、採掘量が多く、日本全土で採掘される石灰石を使用するセメント系材料で既存製品の代替が実現できれば、コストパフォーマンスに優れた安価な製品を提案することができる。そして、本来珪藻土より我々にとってなじみのあるセメントを材料にした製品であるため普及もしやすいと考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は、全5章で構成されている。以下に2章以降の概要を示す。

第2章 既往研究

細孔による水分移動に関する研究および試験方法を調査した結果を示す。

第3章 材料設計による細孔径分布の制御

多量の細孔を有する材料設計を行い、細孔径分布を取得する。

第4章 調湿にかかる性能評価

作製した試料の調湿性能評価を行い、調湿性能と細孔径の関係を考察する。

第5章 結論

第1章から第4章で得られた知見を要約し、本論文のまとめとする。

第1章の参考文献

- 1) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 毛細管空隙の空間分布特性の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.12006
- 2) 平田潤哉, 宮野則彦: 各種調湿建材の吸放湿性特性, 関東森林研究 66-1, 2015
- 3) 菅井裕一, 佐々木久郎, 高畑重幸, 中秀男: 緑色凝灰岩を利用した機能性塗り壁材の特性, 空気調和・衛生工学会論文集 No.123, 2007年6月
- 4) 山口信, 村上聖, 武田浩二, 穴井慎太郎: 多孔質材料を活用した無機仕上げ材料の基本的吸放湿性能, Cement Science and Concrete Technology Vol.67
- 5) 伊達真吾・氏家勲: 人口ゼオライトを用いたセメント硬化体の調湿特性に関する研究
- 6) 寒河江昭夫, 和美廣喜, 荒井良延, 権藤尚: 調湿性コンクリート, 新年号特別企画/新機能・高性能に挑戦するコンクリート
- 7) 森島慎太郎, 山口信, 張志成: ポーラスモルタル版の基本的吸放湿性能に及ぼす各種要因の影響, Cement Science and Concrete Technology, Vol.71
- 8) 吉野博: 高断熱・高気密住宅の健康性と省エネルギー性, 住宅総合研究財団 研究年報 No.23 1996
- 9) 鈴木産業株式会社: 「農シリカ」 稚内珪藻貢岩砕物製品ー調湿・消臭材機能素材についてー, 平成23年8月版
- 10) 東京工業大学工学部無機材料工学科: 無機材料, http://www.ceram.titech.ac.jp/inorganic_materials/index.html
- 11) アレスシクイ, <https://www.kansai.co.jp/shikkui/characteristics/>
- 12) WURTH, ウートップ® SD ヴァリオ ツヴァイ, <https://eshop.wuerth.co.jp/-/SD-/33051001040133.cyid/3305.cgid/ja/JP/JPY/>
- 13) ダイユーエイト収納ナビ.com, 日本プaster, <https://store.shopping.yahoo.co.jp/syuunounavi/4571157300627.html#>
- 14) DAIKEN, クリアトーン 12S II, <https://www.daiken.jp/product/DispDetail.do?volumeName=00001&itemID=t000100002424>
- 15) 平田潤哉, 宮野則彦: 各種調湿建材の吸放湿性特性, 関東森林研究 66-1, 2015
- 16) JIS A 1470-1: 2008 (2008) 建築材料の吸放湿試験方法 - 第1部: 湿度応答法, 日本規格協会, 東京: 28pp
- 17) モダンデコ, 便利な珪藻土バスマット, <https://www.modern-deco.jp/blog/479>
- 18) アトピッコハウス, 珪藻土の仕組み, <https://www.atopico.com/blog/40231.html>
- 19) SUUMO:珪藻土と漆喰の壁材の違いは?, https://suumo.jp/article/oyakudachi/oyaku/chumon/c_knowhow/kabezai/
- 20) コンクリートメディカルセンター:世界のセメント生産量とセメント産業企業別シェア, <https://concrete-mc.jp/cement-share/>
- 21) 近江鉱業株式会社:石灰石, <http://www.omi-mining.co.jp/business/column/limestone-story/>

第2章 既往研究

2.1 はじめに

本章では、モルタル内部への水分移動、市販の調湿建材、一般的に行われている吸水試験や吸放湿試験について調査した結果を示す。また、本章に述べた内容および手法を参考にして本研究を行った。調湿性能や吸水性能を有する高機能材料を開発するにあたり、空隙径分布、吸放湿性能および吸水性能を評価する指標が必要である。ここでは、従来行われている評価方法や実験の手法を列挙し、空隙と水分移動の関係に対する理解を深める。

2.2 微粒子充填層の空隙分布

充填層の充填物として実際に取り上げられている粒体または粉体は、粒径および粒度分布が複雑なもので、空間率の理論的な取り扱いが困難である。充填層内の空隙径や空隙容積の分布についての研究として、福田ら¹⁾は、0.1 マイクロオーダーの粒径をもつカーボン微粒子充填層の空隙径と空隙分布を水銀ポロシメータによる水銀圧入量により測定し、粒径と空隙径の関係について考察を行った。

福田らは、0.1 μm 程度の微粒子でも、球状粒子の充填層においては空隙容積分布を測定することにより、粒子径を推定することが可能であることを示している。また、水銀ポロシメータにおいて考えている細孔径は、粒間隙に内接する毛細管半径に相当するものであることが確認できている。そして、水銀ポロシメータによって、微粒子充填層の空隙を測定し、充填粒子径を推定することが可能であることがわかっている^{2)~4)}。

2.3 コンクリートの毛管浸透試験方法

コンクリートへの水の浸透は毛細管現象が起こる空隙によって行われる。

毛細管現象とは、細い管状物体（毛細管）の内側の液体が管の中を上昇する（場合によっては下降）物理現象である。毛細管現象の概念図を図 2-1 に示す。

簡単な原理として、次に示す。表面張力によって液面は縮まろうとする方向に力が加わっている。壁面付近の傾きを持った液面が縮まろうとすることによって結果的に水面を持ち

上げる。つまり、液体の上昇する力は壁面付近の表面張力の垂直成分に等しい。上の2つの力と持ち上げた液体の重さが釣り合うまで液面は上昇する。液体の重さは密度×体積（管断面積×高さ）で決まるが、細い管の場合はこの管断面積が微小となる。このため液面の上昇する高さは非常に大きいものとなる。

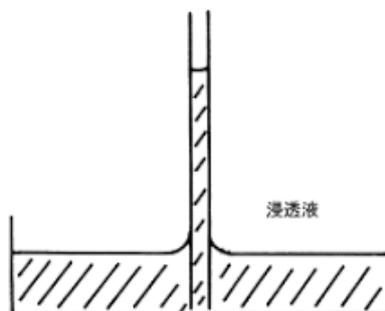


図 2-1 毛細管現象の概念図

越川ら⁵⁾はコンクリートの毛管浸透試験方法の確立を目的として、水の吸い上がり現象を取り上げ、まずコンクリート中の毛管流れを解析的に検討し、コンクリートの水密性を評価するための物性値を明らかにするとともに、これらを簡潔に求める方法を提示している。

コンクリートが多数の鉛直毛細管からなる多孔体と仮定し、もっとも一般的な底面からの液体の吸いあがり現象を取り上げている。

越川らが提案する毛管浸透試験の試験状況を図 2-2 に示す。恒温恒湿機内に自動水位計を装着したステンレス製の水槽を設置し、水面に一致させた棚上に吸水マットを敷き、その上に供試体を鉛直に立てて行った。浸透高さの測定には水の誘電率を使用した高周波水分計を用いた。この水分計は測定震度 3cm、含水率測定範囲 0～10%の性能を有するものである。

この試験は本研究で実施したい試験であったが、水位を自動計測するすべがない。そこで、高周波水分計の代わりにカメラでの録画を検討した。録画した動画をもとにパソコンで正確に浸透高さを測定することで、4章に記載する吸水試験を代用試験として実施した。

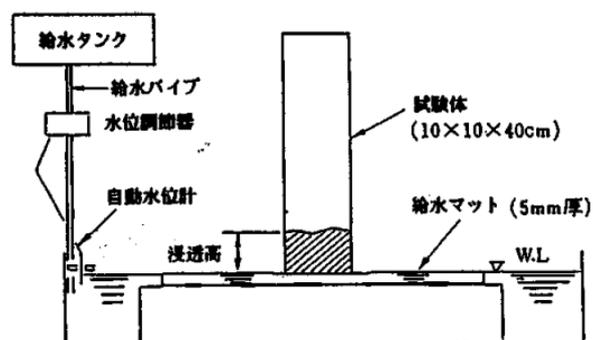


図 2-2 毛管浸透試験の試験状況

2.4 水の浸透方向と浸透特性

沼尾ら⁹⁾は、水の浸透方向の影響を見るため、図 2-3 に示すように(a)水平方向、(b)下方向、(c)上方向より浸透させ、比較を行った。彼らによると、3方向から浸透させたときの時間と浸透深さの関係には差はなく、また、浸透深さは時間の平方根に比例する。これより、水圧のないモルタルへの水の浸透は、主として毛管張力による毛細管浸透によるものだと考えられる。

浸透深さを時間の平方根で除した値を浸透係数とするとき、浸透係数は水セメント比が大きいほど大きく、細孔容量も水セメント比が大きいほど大きいことがわかっている。

この浸透試験の浸透深さの測定方法は、所定の時間に供試体を取り出し、半割にしてノギスで浸透部の中央部分を読み取り、浸透深さとしていた。この方法を行うには、ばらつきの少ない均一な試験体が多量に必要である。また、半割にする際、どうしても壊してしまう恐れがあるためさらに多量の試験体が必要である。ばらつきの少ない均一な試験体を多量に作製することが現段階では難しいため、ほかの浸透深さを測定する方法を模索した。しかし、高周波水分計などの現実的に使用が難しい測定方法が多く、この試験と同様の試験を行うことは難しいと判断した。

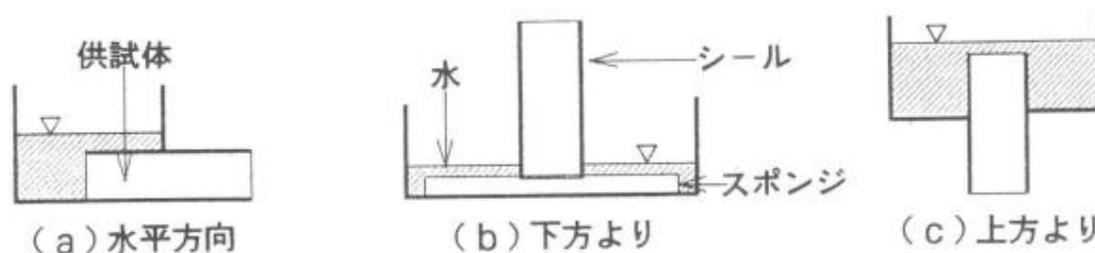


図 2-3 水の浸透方向

2.5 多孔質材料の吸着能力と評価手法

福水ら⁸⁾は、ゼオライト、アロフェン、セピオライト、珪藻土、ハロサイトの5種の多孔質材料の水蒸気吸着等温線を測定し、吸着能力を評価するとともに、比表面積と細孔径分布を評価している。

吸着等温線は、日本たばこ産業製のAM-01を使用し、重量法で測定している。比表面積と細孔径分布は、カルロエルバ社製のソーフトマチック1900を使用し、窒素吸着法で測定している。ここで、窒素吸着法とは、粉体粒子の表面に吸着占有面積の分かった窒素分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求め、窒素分子の凝縮から細孔径分布を測定する方法である。ナノオーダーからセンチオーダーまでの広い範囲におよぶセメント硬化体中の細孔容積や細孔径分布を単一の方法で測定することは不可能である。そこで、成因が異なる空隙ごとに適当な測定方法を用いることが必要である。窒素吸着法は、1 - 40 nmの細孔径が測定可能である。他の細孔径分布を求める方法としては、水銀圧入法があり、3 nm - 30 μmの細孔径が測定可能である。本試験では、水銀圧入法を採用した。

比表面積は、ゼオライトが116 m²/g、アロフェンが198 m²/g、セピオライトが249 m²/g、珪藻土が153 m²/g、ハロサイトが47 m²/gとなり、セピオライトの比表面積が最も大きく、ハロサイトの比表面積が最も小さい。

測定した各原料の水蒸気吸着等温線（図2-4）より、セピオライト、アロフェン、珪藻土が調湿建材の原料として適した特性を有していることが分かった。

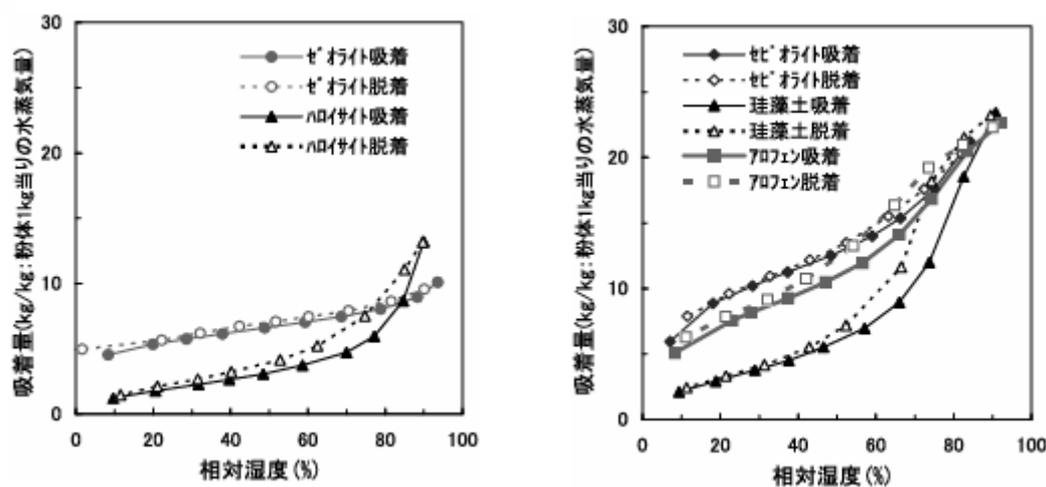


図 2-4 各原料の水蒸気吸着等温線

2.6 ソイルセラミックスとエコカラット

新たな調湿材料を開発するにあたり、既存の調湿材料について調査する必要がある。

ソイルセラミックスとエコカラットとは、土の細孔構造を利用した調湿材料として商品化されている。井須⁹⁾によって述べられている調湿建材についての知見を以下に示す。

ソイルセラミックスは、土が持つ調湿性能を向上させながら水熱反応によって固化する方法、エコカラットは、吸放湿性能が高いアロフェンを含む土を低温で焼成する方法を用いて、開発されている。ソイルセラミックスは原料に石灰と石英が使用され、原料粒子間隔などの水熱反応場の制御を行うことによって、強度発現が可能になった。エコカラットに使用されているアロフェンは、外形 5nm、内径 1~4nm の中空球状粒子であり、高い調湿性能を持つ。鹿沼土、陶磁器用原料粘土、廃ガラスを原料とし、約 900°C で低温焼成することで調湿性能と強度を得ている。

人間にとって快適な湿度範囲は 40–70%RH といわれており、Kelvin の毛細管における水蒸気の凝縮理論により、この湿度範囲において理想的な調湿建材とは半径約 1~4nm の細孔を持っており、半径約 4nm の細孔を多く持つことが重要であることがわかる。図 2-5 にソイルセラミックスとエコカラットの細孔径分布を示す。どちらも 1~10nm に多くの細孔を有している。特に、エコカラットは、2~5nm に多くの細孔を有しており、理想的な調湿材とされている半径約 1~4nm の細孔を多く持つ条件に当てはまっている。

調湿性能試験の結果を図 2-6 示す、ソイルセラミックスは木材や珪藻土壁とほぼ同等であるが、エコカラットは 3 倍以上の吸湿性能を持つことが分かっている。これは、細孔径分布に対応した結果が得られている。

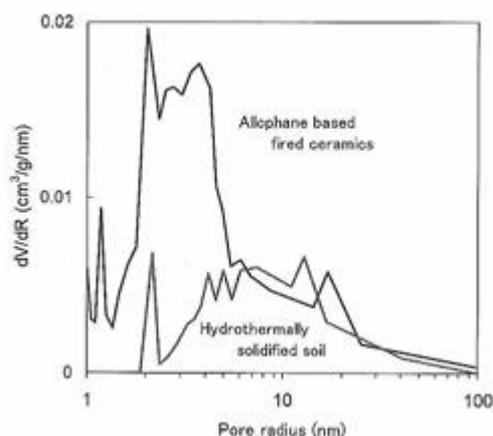


図 2-5 ソイルセラミックスとエコカラットの細孔径分布

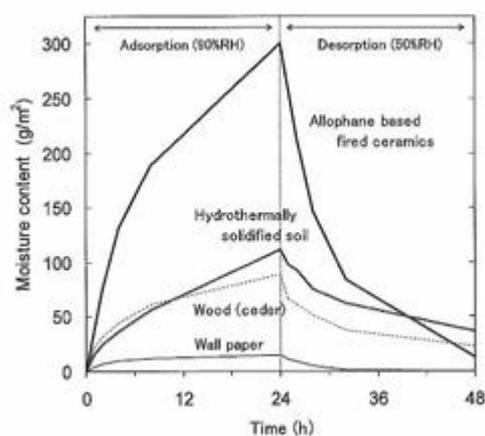


図 2-6 調湿試験結果

2.7 水蒸気脱着試験

空隙や表面構造を知る場合、吸着等温線を得ることが重要である。吸着等温線とは、吸着減少において、圧力または濃度を变化させたときの平衡吸着量をグラフにプロットしたものである。ある場合には、吸着速度を測定することにより空隙構造や表面構造を知ることができる。

吸着の測定方法として、定容法や重量法がある。定容法は吸着測定方法のなかでもっとも使われる標準的な方法である。しかし、図 2-7 に示すような測定装置を使用するため、本研究でこの方法を採用することは難しい。重量法は、吸着量が重量増加から直接測定されるので、面倒な計算は省かれる。科学天秤型という測定方法があり、これは精度の良い天秤で荷重を直接測定するものである。高感度の電気天秤の例を図 2-8 に示す。しかし、天秤材料への吸着、高圧の場合の浮力補正、対流による皿の不安定など不利な点もある。吸着の測定は、簡易的な重量法を参考にした。

この試験を参考に、4章に示す吸放湿容量試験を実施した^{10)~12)}。

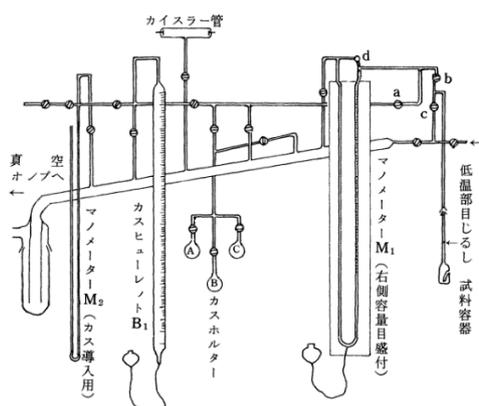


図 2-7 測定装置 (定容法)

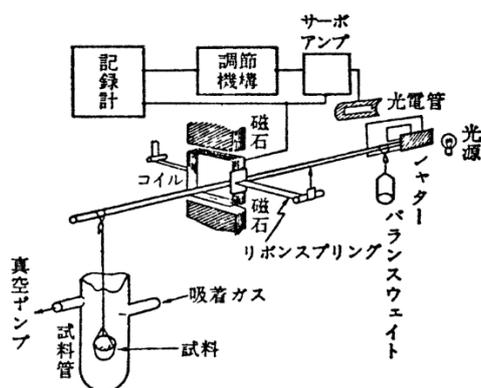


図 2-8 電気天秤

2.8 吸着等温線の種類

材料を一定温度にし，圧力と吸着量の変化を測定したグラフを吸着等温線という。

コンクリートなどの多孔体では，表面吸着と吸着湿分子の間の引力の両方が作用する毛細管凝縮顔起る。空隙への吸着の挙動はその直径によって異なる。

図 2-9 に IUPAC で定義されている典型的な等温線を示す¹³⁾。

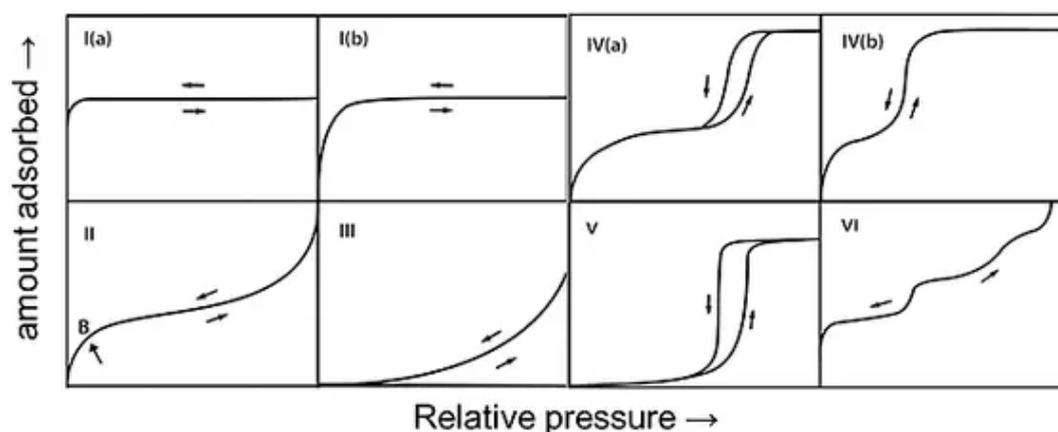


図 2-9 典型的な等温線

モルタルなどのIV(a)型の等温線は，2～50nm のメソポアをもつ個体への吸着でみられる。高圧部で平らな部分が現れるが，これはメソポアへの吸着が終わり，細孔表面と比較してずっと面積が小さい細孔以外の外部表面に吸着するようになるためである。また，IV(a)型の等温線の吸着曲線と脱着曲線が一致せず，ヒステリシスがみられる。本試験で作製した試料の吸着等温線もヒステリシスがみられ，おそらくIV(a)型の等温線であると考えられる。

I(a)型の等温線は，ゼオライトなどのマイクロ孔のみを持つサンプルにみられる。I(b)型の等温線は，活性炭などの広いマイクロ孔を持つサンプルにみられる。II型の等温線は，非多孔性シリカや磁性粉などの無孔性材料にみられる。III型の等温線は，無孔性材料で吸着質と吸着材との相互作用力が弱いサンプルにみられる。IV(a)型の等温線は，シリカやアルミナなどのメソ孔を持つサンプルにみられる。IV(b)型の等温線は，細孔径が4nmより小さいメソ孔を持つサンプルにみられる。V型の等温線は，細孔を持つサンプルで吸着質と吸着材の相互作用力が弱いものにみられる。VI型の等温線は，グラファイトなどの表面エネルギーが均一なサンプルにみられる。

2.9 空隙の連続性とインクボトル効果

吸水や吸湿に関して、毛管現象の生じる径の空隙が連続し、かつその空隙量が重要となる。径が連続であっても、毛管現象が生じない径が連続していたり、毛管空隙と毛管空隙の間を毛管空隙の径より小さい空隙が連結していたりすると、連続空隙であっても十分に性能を発揮することができない。

図 2-10 にインクボトルの模式図を示す。すべての細孔を円形の断面を持つ円筒状と仮定する。インクボトル形態をとるコンクリート中の細孔構造を表現するものとして、径の異なる 2 種類の細孔が 1 次的に連結するというもっとも単純な幾何学的構造を採用した。この時中央に存在する半径 r の細孔中の水分は、理論的には消滅しているはずである。しかし、両端に半径 r_c の細孔が連結しており、両端の細孔中に凝縮された液状水が存在するため、液状水は内部に閉じ込められたまま逸散することができない。

また、インクボトル効果は粗大な空隙がボトルネックと呼ばれる微細な空隙によって連結されている場合に発生するが、ボトルネック空隙は粗大空隙よりも空隙径が小さく、かつ粗大空隙に連結する空隙の中で最も径の大きな空隙が該当する。従って、ボトルネック空隙は必ず粗大な毛細管空隙間を連結していると考えられる。また、ボトルネックとして機能する連続空隙が多量に存在する場合には、移動経路も多数形成されるため、拡散物質がより短い経路で通過できる確率が高まると考えられる。したがって、連続空隙の量が多いほど空隙構造の複雑さは低下するものと考えられる。

本研究で作製した試料は、構造内の空隙は $1\mu\text{m}$ 付近と多孔質材料自身を持つナノオーダー付近に多く分布することが予想される。そのため、須藤らが述べているボトルネック空隙の径は $10\sim 20\text{nm}$ であるため、試料へのインクボトル効果の影響は、小径側に少なからず影響すると考えられる¹⁴⁾。

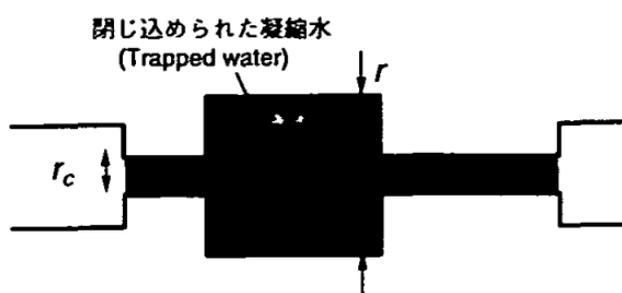


図 2-10 インクボトルの模式図

第2章の参考文献

- 1) 福田義民, 川添邦太朗, 池田憲治, 竹沢進: 微粒子充填層の空隙分布-水銀ポロシメータの基礎的研究-, 生産研究, 1962年11月5日
- 2) 須藤俊幸, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 空隙の連続性に着目したセメント系硬化体の空隙構造の評価, 土木学会論文集 E (材料・コンクリート構造), Vol.73, No.1, 82-92, 2017
- 3) 橋田浩 (技術研究所): 細孔空隙構造からのコンクリートの各種特性の形成機構に関する検討, 清水建設研究報告第 63 号平成 8 年 4 月
- 4) 荒川正文, 水渡英二: 粒子径の異なる微粉体の混合における空隙率の変化
- 5) 越川茂雄, 萩原能男: コンクリートの毛管浸透試験方法に関する研究, 土木学会論文集第 426 号/V-14 1991 年 2 月
- 6) 沼尾達弥: 硬化モルタルの細孔径分布と水の浸透特性の関係, コンクリート工学年次論文報告集, vol.14, No.1, 1992
- 7) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 毛細管空隙の空間分布特性の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.12006
- 8) 福水浩史, 横山茂, 北村和子: アロフェン系調湿建材に関する研究—調湿建材の材料設計—, 環境資源工学 52: 128-135, 2005
- 9) 井須紀文: 住空間材料の表面技術, J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.総説 40(3) 187-194, 2006
- 10) 丸山一平, 五十嵐豪: セメント硬化体の吸着等温線のヒステリシスに関する一考察, Cement Science and Concrete Technology, No.64, 2010
- 11) 岸本嘉彦, 高橋力也, 濱幸雄, 新大軌: セメント硬化体の水蒸気吸脱着等温線測定に及ぼす試料粒径の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, 2010
- 12) 細川健次, 戸田雄三: 吸着測定法, 実験技術講座第 9 回
- 13) 吸着等温線, MICROTRAC MRB, <https://www.microtrac.com/jp/applications/knowledge-base/adsorption-isotherm/>
- 14) 石田哲也, Rajesh P.CHAUBE, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾燥繰り返しを受けるコンクリートの含水状態モデル, 土木学会論文集 No.564/V-35, 199-209, 1997.5

第3章 材料設計による細孔径分布の制御

3.1 はじめに

福田ら¹⁾の研究によると、微粒子充填層の空隙径分布から充填粒子径を推定することが可能であることがわかっている。これを空隙径制御の観点から鑑みると、単一粒径の粒子を使用した充填構造により形成される空隙構造はおおよそ単一の空隙径を有すると考えられる。そこで本研究では、あえて粒径分布の小さい骨材を使用することで、ある細孔径を再現できる可能性があると考えた。

吸水性能を得るためには、毛細管空隙を再現する必要がある。毛細管空隙を多量に持つセメント系材料を開発するにあたり、はじめに 300 μm 以下に粒度調整した石英斑岩砕砂を用いて試料の成形を試みた。しかし、骨材そのものの形状の不均質性や吸水性のばらつきにより十分な施工性を確保することができなかった。

そこで、粒度分布が 0.02mm 以下で約 50%、0.02~0.1mm が 38%程度、0.1mm 以下の粒径が約 88%を占めているといわれるフライアッシュを骨材の代わりに使用することを考えた。フライアッシュの充填により形成される粒子間の空隙をできるだけ確保しつつ、フライアッシュ粒子間同士を結合するための適切なセメント量、水和反応量を見出すことが重要である。

調湿性能（容量，速度）を得るためには、材料の細孔構造の制御が重要である。福水らによると、毛細管凝縮が起こるナノオーダーの細孔が吸放湿容量を決める大きな役割をし、30 nm 以上の細孔容積が少ない材料では拡散係数が小さいため、優れた調湿性能が得られないことが報告されている²⁾。

モルタルに多孔質材料を混和させることで、良好な調湿性能が得られることを明らかにした文献が多くある。より良好な調湿性能を得るためには、細骨材粒径を小さくし、吸・脱着する表面積を増大させることが効果的である。多孔質材料として自身が微細孔な空隙構造を持つ珪藻土とゼオライトの微粉末を細骨材として使用し、空隙の連続性を確保するために粒子間の細孔をできるだけ埋めないように結合することができれば、一般的な調湿建材と同等の調湿機能を有する新材料を開発できる可能性がある。

本章では、吸水性能および調湿性能を有する建築材料の材料設計を実施し、細孔径分布を

取得した。

3.2 単一粒径の粒子の使用による単一の細孔径の獲得

単一粒径の粒子を使用した充填構造により形成される空隙構造はおおよそ単一の空隙径を有すると考えられるため、あえて粒度分布の小さい骨材を使用することで、ある細孔径を再現できる可能性があると考えた。そこで、粒度分布の小さいフライアッシュを骨材として使用することを考え、充填により形成される粒子間の空隙をできるだけ確保しつつ、フライアッシュ粒子間同士を結合するための適切なセメント量、水和反応量を見出すことを目的とし、材料設計を実施した。

3.2.1 使用材料、調合条件、養生条件

本節で作製した試料には、結合材には市販の普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材にはフライアッシュ JIS II 種灰を用いた。

前述のとおり、本節で目標とするモルタルの空隙構造はフライアッシュの充填骨格を基本とするそのため、セメントの水和物が必要以上に空隙に充填しないよう、セメント量は極めて小さくした。水セメント比は 1000%、500%、300%とし、細骨材（フライアッシュ）セメント比は 900%とした。本節で使用した調合を表 3 - 1 に示す。

また、細孔径分布測定のリファレンスとして、一般的な左官モルタルに使用される既調合モルタルを水セメント比 50%で作製した。上記の調合条件で練り混ぜたのち、寸法 40×40×160mm の型枠に成型後、アルミテープで封緘養生を施し 60℃環境で促進養生を行った。

水和の影響を確認するため、60℃養生の期間は 3 日、7 日、14 日の 3 水準を設けた。本節で作製したモルタルは極めて水セメント比が大きいためブリーディングが生じる。実際に水セメント比 1000%の試料では 12mm、水セメント比 500%の試料では 2mm のブリーディングが生じていた。しかし、同一調合間でのブリーディング量はおおむね同一量であり、試料成型時の再現性は保たれていると考えられる。

脱型後、試料を 100℃の恒温槽で 24 時間乾燥させ、絶乾状態とし、各種試験に供した。

表 3 - 1 調合表

調合名	水セメント比 W/C(%)	骨材セメント比 A/C(%)	単用量(kg/m ³)		
			水	セメント	骨材
A	1000	900	737.8	73.9	664.1
B	500		542.5	108.5	976.6
C	300		416.7	138.9	1250
M130	50	250	125	250	625

3.2.2 フライアッシュ系試料の細孔径分布測定概要

水銀圧入法を用いて作製した試料の細孔径分布を取得した。試験には、60℃で7日間養生した水セメント比300%、500%、1000%の試料、材齢3日の既調合モルタル、および市販の珪藻土マットの5種を用いた。

試験方法はJIS R 1655に準拠し、十分に乾燥させた上記の試料を5mm程度に砕いたものを使用した。

3.2.3 フライアッシュ系試料の細孔径分布測定結果

水銀圧入法により求めた各試料の細孔径分布を図3-1、図3-2に示す。図3-1では、一般的に吸水性・放湿性が高いことで知られている珪藻土マット、一般的な左官モルタル（材齢3日）と本節で作製した材齢7日水セメント比500%の試料を比較している。

毛細管張力が働きやすい空隙径は0.01~10 μm とされている。市販の珪藻土マットにはおよそ1 μm と0.05 μm に細孔径のピークが確認できるが、この1 μm の細孔は既調合モルタルと比較しても大きくなっており、この細孔径分布により高い吸水性を発揮できていると考えられる。

一方、本節で作製した試料は、同じく1 μm にピークを有し、その細孔容積量は珪藻土マットと比較しても大きな値を示している。この結果より、本節で提案した、フライアッシュを細骨材として使用し、フライアッシュの充填空隙を埋めない程度に硬化させるという手法は、おおよそ狙い通りに毛細管空隙を制御できることが確認された。なお、本実験で比較対象としている珪藻土マットは、純粋な珪藻土ではなくあくまで珪藻土マットという製品の細孔径分布であり、0.05 μm にある細孔径のピークは製品としての強度を最低限確保するための硬化剤により生成されたものと考えられる。

また、提案の調合により、珪藻土マットを上回る量の毛管空隙を作成できていうことが確認できる。図3-2より、フライアッシュを接着するために混合したセメントペーストの水セメント比が小さくなるにつれて空隙径のピークが細孔側にシフトしていく傾向が確認できる。

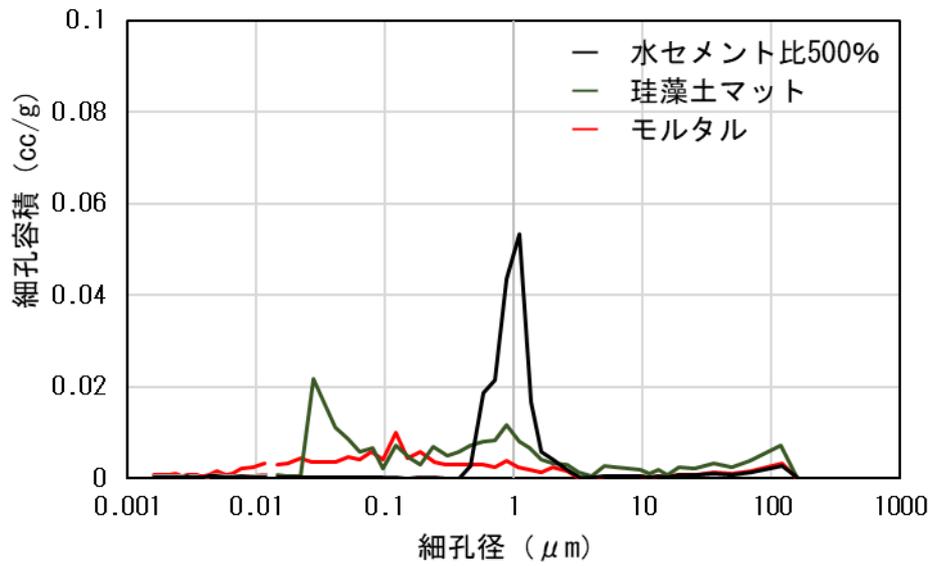


図 3- 1 細孔径分布 A

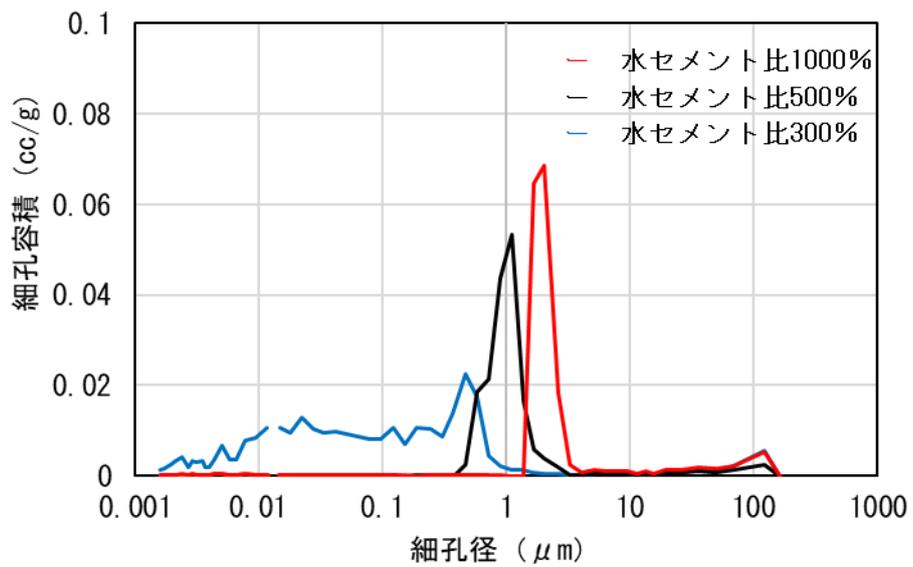


図 3- 2 細孔径分布 B

3.3 多孔質材料を細骨材として使用した材料設計

前節では、粒度分布の小さいフライアッシュを細骨材として、充填空隙を埋めない程度に硬化させるという手法は、おおよそ狙い通りに毛細管空隙を制御できることが確認された。そこで、本節では、吸水性能と吸放湿性能の向上を目的に、自身が微細孔な細孔をもつ多孔質材料を細骨材として使用することを考えた。ナノオーダーからマイクロオーダーの細孔を多く持つ多孔質材料は優れた吸着性能を有しており、実際に吸着性能を活用した商品として流通しているものも多くある。

3.3.1 使用材料，調合条件，養生条件

本節で作製した試料は、結合材には普通ポルトランドセメント及び普通セッコウを使用し、細骨材にはフライアッシュ JIS II 種灰，珪藻土（パウダー原料），および粒径の異なる2種のゼオライト（63 μm 以下，63~250 μm ）を使用した。

調合決定は、施工性の確保を第一に考えて実施した。粒度分布が小さく、単一粒径の骨材を使用した場合は、水量が少ないと非常に流動性が悪く、混ぜることができなかった。そこで、骨材とセメント（セッコウ）の比を固定し、水セメント（セッコウ）比を徐々に増加させる要領で、水量を加えていった。本節で提案する調合では、試料ごとに水セメント（セッコウ）比のパラメータを3つ設けているが、最も小さい水セメント（セッコウ）比のパラメータは、施工性が何とか確保できたものである。また、最も大きい水セメント（セッコウ）比のパラメータは、養生期間中に固化する限界までの水量を加えたものである。

調合は骨材，結合材及び水セメント比を組み合わせた24種類に加え、普通骨材を使用した水セメント比55%のモルタルと、推奨調合の水セッコウ比30%の普通セッコウの合計26種類を作製した。

本節で使用した調合を表3-2に示す。本研究では空隙の連続性（透湿性）を確保するために、空隙構造は細骨材の充填骨格を基本とし、水和物が必要以上に空隙を充填しないよう結合材量を小さく設定した。

以下の本文および図表では、使用する結合材と細骨材の頭文字及び水セメント（セッコウ）比を用いて表記する。例えば、水（w）とセメント（c）を結合材，珪藻土（r）を細骨材として使用した水セメント比100%の試料はwcr1000と表記する。

本研究で作製した試料は極めて水結合材比が大きいためブリーディングが生じる。実際に水セメント比700%の試料では約3mm，水セメント比500%の試料では約2mmのブリーディングが生じていた（図3-3）。水結合材比400%以下の試料のブリーディングは1mm以下と小さく、また、骨材によるブリーディングの量の違いはみられなかった。図3-3中に、wcf1000があるが、ブリーディング量が非常に多いため、本試験には使用しなかった。このことから硬化後の試料は調合どおりの水セメント比とはなっていないと考えられるが、同一調合間でのブリーディング量はおおむね同一量であり、各調合間で試料成型時の再現性は保たれていると考えられる。

7日間60℃で養生した後、脱型し、試料を105℃24時間乾燥させ、絶乾状態で以下の各種試験に供した。

表3-2 調合表

調合名	使用骨材	水セメント 比 W/C (%)	骨材セメン ト比 A/C (%)	単位量 (kg/m ³)			細孔 径分 布取 得
				水	セメント	骨材	
普通モルタル	砂	55	255	295.3	536.9	738.2	○
wcf300	フライアッ	300	900	405.2	135	1215.6	○
wcf500	シュ	500		531.7	106.3	958	○
wcf700	(f)	700		613.8	87.7	789.2	○
wcr800	珪藻土 (r)	800	400	780.9	97.6	390.4	○
wcr1000		1000		816.7	81.7	326.7	○
wcr1200		1200		842.4	70.2	280.8	○
wcz1-200	ゼオライト	200	500	450.4	225.2	1126.1	-
wcz1-300	65~250μm	300		367.6	183.8	919.1	○
wcz1-400	(z1)	400		310.6	155.3	776.4	-
wcz2-200	ゼオライト	200	500	450.4	225.2	1126.1	-
wcz2-300	65μm 以下	300		367.6	183.8	919.1	-
wcz2-400	(z2)	400		310.6	155.3	776.4	○
普通セッコウ	-	30	-	413.5	1378.3	-	○
wgf280	フライアッ	280	800	406.7	145.2	1162	○
wgf340	シュ	340		454.3	133.6	1068.8	○
wgf400	(f)	400		494.8	123.7	989.5	○
wgr233	珪藻土 (r)	233	133	681.1	291.9	389.2	○
wgr266		266		709.4	266	354.7	-
wgr300		300		570.1	244.3	325.8	-
wgz1-100	ゼオライト	100	250	398	398	995.1	○
wgz1-150	65~250μm	150		332	332	830	○
wgz1-200	(z1)	200		284.7	284.7	711.8	○
wgz2-100	ゼオライト	100	250	398	398	995.1	-
wgz2-150	65μm 以下	150		332	332	830	○
wgz2-200	(z2)	200		284.7	284.7	711.8	-



図 3-3 ブリーディング量の違い
左から、普通モルタル, wcf300, wcf500, wcf1000

3.3.2 使用骨材の詳細

本節では、細骨材としてフライアッシュ JIS II種灰, 珪藻土 (パウダー原料), および粒径の異なる2種のゼオライト ($63\ \mu\text{m}$ 以下, $63\sim 250\ \mu\text{m}$) を使用した。

フライアッシュとは、石炭火力発電所で、微粉炭を燃焼したとき際に発生する石炭灰のうち、集塵器で採取された灰のことである。一般的に、コンクリートに混和する場合は、フライアッシュの持つ水和熱抑制効果によって熱応力に微割れを抑制するために使用される。本研究では、フライアッシュが単一粒径を持つ粒子であることに着目し、空隙の充填構造の形成のために使用した。粒度分布は、 0.02mm 以下で約 50%, $0.02\sim 0.1\text{mm}$ が 38%程度、 0.1mm 以下の粒径が約 88%を占めている。

珪藻土とは、藻類の一種である珪藻の殻の化石よりなる堆積物 (堆積岩) である。ダイアトマイトともいい、珪藻の殻は二酸化ケイ素 (SiO_2) でできている。珪藻土の粒径は大体 $100\ \mu\text{m}$ から 1mm であり、珪藻の殻には小孔が多数開いているため、珪藻土は体積あたりの重さが非常に小さい。乱さない珪藻土の試料を走査型電子顕微鏡で撮影したもの(図 3-4, 図 3-5 を示す³⁾)。多孔性による調湿性, 吸着性などの特性から、建築材料として壁材や床材などに使用されている。

本節では、珪藻土自身の持つ調湿性に着目し、珪藻土のパウダー原料を細骨材として使用

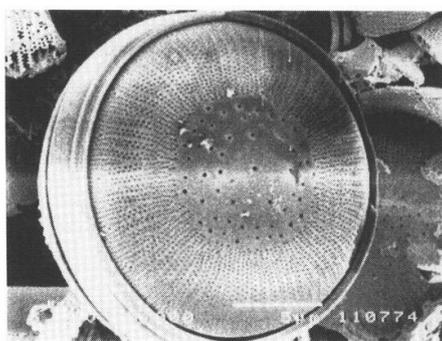


図 3-4 珪藻土を構成している単一遺骸

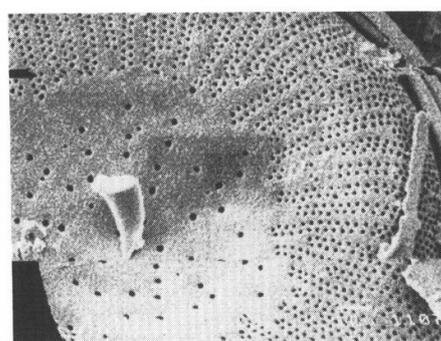


図 3-5 珪藻土自身の微細孔

した。

ゼオライトは沸石とも呼ばれ、粘土鉱物の一種として1756年に発見されたマイクロ多孔性の結晶性アルミノケイ酸である。ゼオライトの結晶は多孔質で、細孔の直径が通常0.2から1.0 nm程度である。天然ゼオライトの例を図3-6に示す⁴⁾。ゼオライトの用途として、粉末洗剤、排水処理・水質浄化、土壌改良、畜産での畜産用添加剤・脱臭、工場での廃油処理、悪臭除去がある。この他にも、乾燥剤、工業触媒、吸着剤、床下調湿材、塗り壁材など幅広く活用されている⁵⁾。建材へゼオライトを混入する文献もみられ、伊達らは、人口ゼオライトを混入することによりモルタルの調湿性能を改善することができ、木材より優れた吸放湿特性を有すると報告している⁶⁾。

本研究では、ゼオライトの微細孔による吸着性に着目し、粒径の異なる2種のゼオライト(63 μm以下, 63~250 μm)を骨材として使用した。粒径の違いによって、細孔径分布にどのような違いがみられ、吸放湿性能にどのような影響を与えるのか、比較検討を実施する。

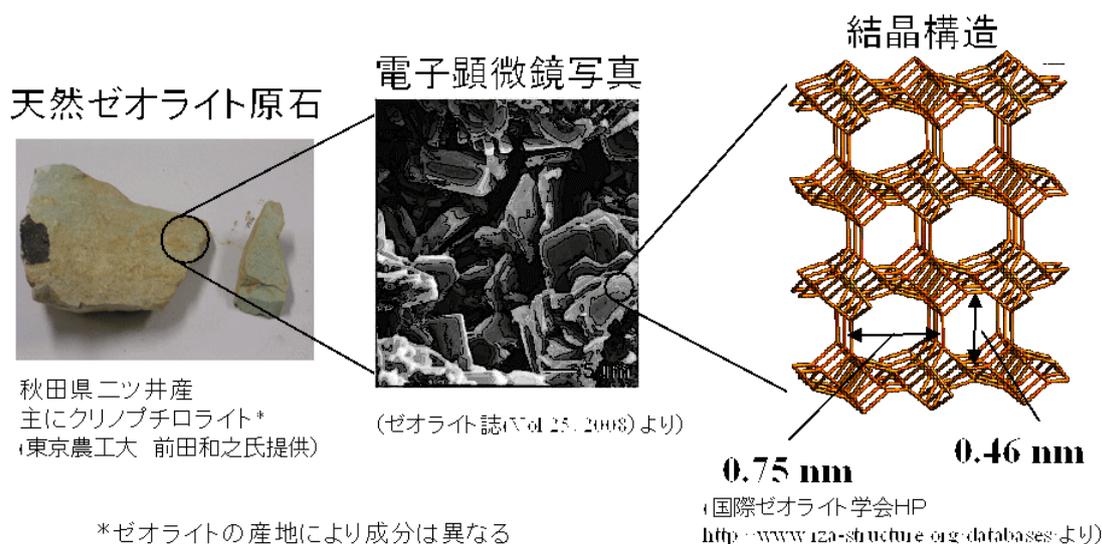


図 3-6 天然ゼオライトの例 (クリノプチロライト)

3.3.3 細孔径分布測定概要

作製した試料の一部に対して水銀圧入法により細孔径分布を取得した。試験に用いた試料は表3-2に示している。

試験方法はJIS R 1655に準拠し、十分に乾燥させた試料を5 mm程度に砕いたものを使用した。試験概要図を図3-7に示す。

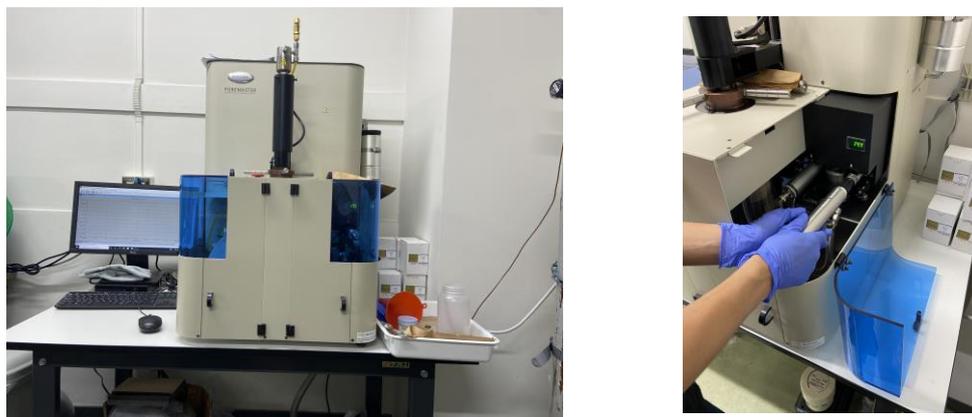


図 3- 7 水銀圧入法試験の様子

3.3.4 細孔径分布測定結果

水銀圧入法により求めた各試料の細孔径分布を図 3- 8, 図 3- 9, 図 3- 10, 図 3- 11, 図 3- 12, 図 3- 13 に示す。ナノオーダーに細孔径のピークをもつ試料はなく、マイクロオーダーの細孔径にピークをもつ試料が多い。

図 3- 8 より、普通セッコウは普通モルタルと比較して、細孔容積が大きいことが分かり、 $8\mu\text{m}$ あたりにピークを有することが確認された。z1 (粒径 $65\sim 250\mu\text{m}$) と z2 (粒径 $65\mu\text{m}$ 以下) のゼオライトを骨材として使用し、水とセメントを結合材として固化させた wcz1-300 と wcz2-400 は、主に $0.01\sim 1\mu\text{m}$ に細孔を有していた。また、wcz2-400 は、 $0.7\sim 0.8\mu\text{m}$ あたりにわずかにピークがみられるが、wcz1-300 はピークがみられなかった。

図 3- 9 より、使用材料は等しく、水セメント比が異なる wcf300, 500, 700 は、水セメント比が小さくなるにつれて細孔径のピークが小径側にシフトしていく傾向が確認できる。wcf300 は、細孔径のピークが唯一 $1\mu\text{m}$ 以下であり、細孔容積も小さかった。

図 3- 10 より、使用材料は等しく、水セメント比が異なる wcr800, 1000, 1200 は、水セメント比が小さくなるにつれて細孔径のピークが小径側にシフトしていく傾向が確認できる。ナノオーダーの細孔径とマイクロオーダーの細孔径にそれぞれピークを有している。マイクロオーダーの細孔径のピークのほうが大きく、他の試料と比較しても細孔容積が非常に大きいことが確認された。ナノオーダーの細孔容積は、珪藻土自身の持つ微細孔によるもので、マイクロオーダーの細孔容積は、結合材による充填構造によって生成された細孔であると考えられる。

図 3- 11 より、使用材料は等しく、水セメント比が異なる wgf280, 340, 400 は水セメント比が小さくなるにつれて細孔径のピークが小径側にシフトしていく傾向が確認できる。細孔径のピークがはっきりしている。細孔容積は、他の試料と比較するとそこまで大きくない。

図 3- 12 より、wgz1-100, 150, 200 は、使用材料が等しく、水セメント比が異なる試料であるが、図 3- 9, 図 3- 10, 図 3- 11 と異なり、細孔径のピークが wgz1-150, 200, 100

の順に大きい。水セメント比が小さくなるにつれて細孔径のピークが小径側にシフトして
いない理由として、wgz1-150 の空隙構造が十分に充填しなかったのではないかと考える。
また、フライアッシュを骨材として使用した試料と比較すると、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の細孔がわずかに
多いことが確認された。これは、ゼオライトの持つ微細孔による違いであると考えられる。

図 3- 13 より、珪藻土を水とセメントで固めた wgr233 の細孔容積が大きいことが確認さ
れた。しかし、骨材として珪藻土、結合材として水とセメントを使用した図 3- 10 に示す
wcr800, 1000, 1200 と比較すると細孔容積は小さい。また、wcr800, 1000, 1200 にみられ
たナノオーダーの細孔が失われていることが確認できる。wgr233 は使用した水の量が少な
く、結合材の比率が大きいため、粒子間の細孔を多く埋めることが原因であると考えられる。

本研究で作製した、多孔質材料を骨材として使用し、骨材間の充填空隙を埋めない程度に
硬化させるという手法は、マイクロオーダーの細孔径を多く生成できることが確認された。

多孔質材料の吸湿量は細孔への毛細管凝縮を主体としており、空隙の形状を仮定するこ
とで、ある相対湿度で水蒸気の凝縮が生じる細孔径は Kelvin 方程式により求められる。こ
のとき相対湿度を 40 - 70 %RH の範囲に保つために有効な細孔径は 3.7nm (70%RH 時) か
ら 1.6nm (40%RH 時) である。

本実験で作製した試料は、吸着箇所より、透湿性の確保に寄与していると考えられる。

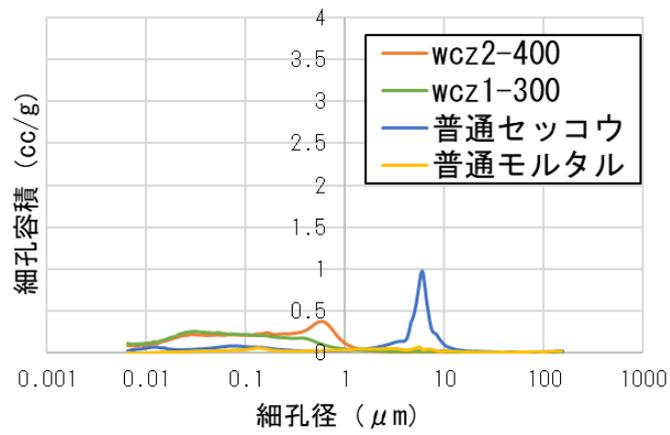


図 3- 8 細孔径分布 C

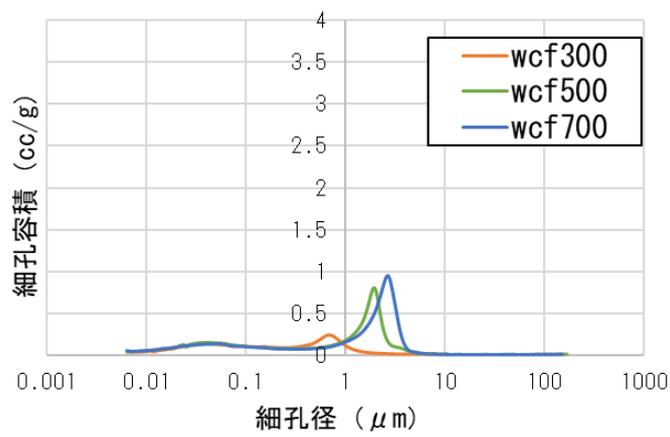


図 3- 9 細孔径分布 D

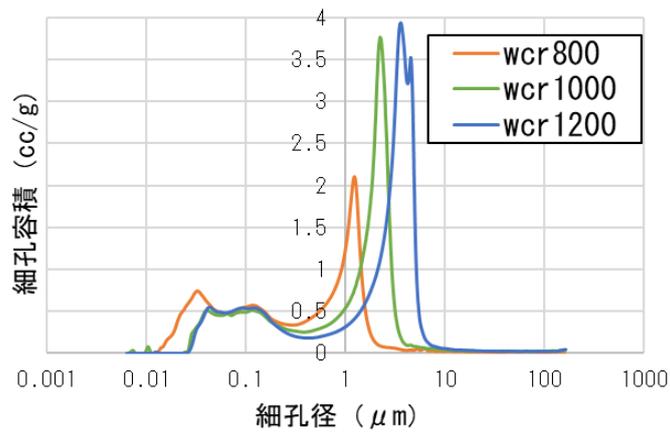


図 3- 10 細孔径分布 E

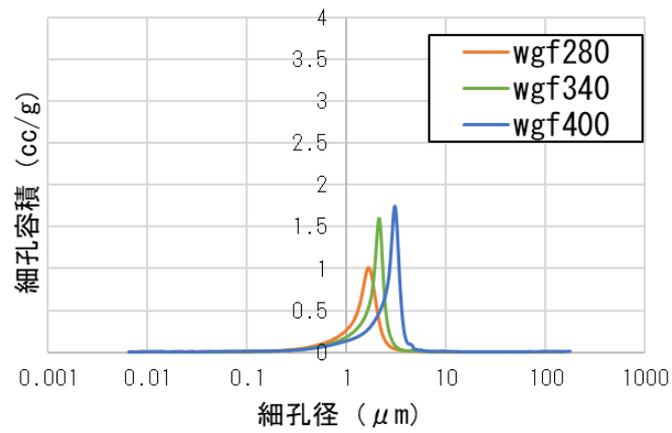


図 3- 11 細孔径分布 F

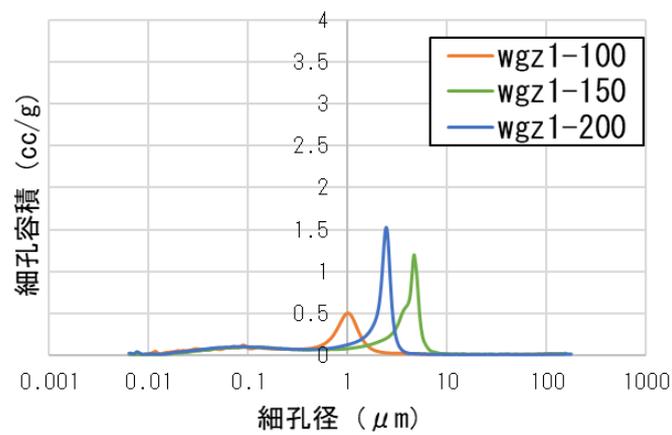


図 3- 12 細孔径分布 G

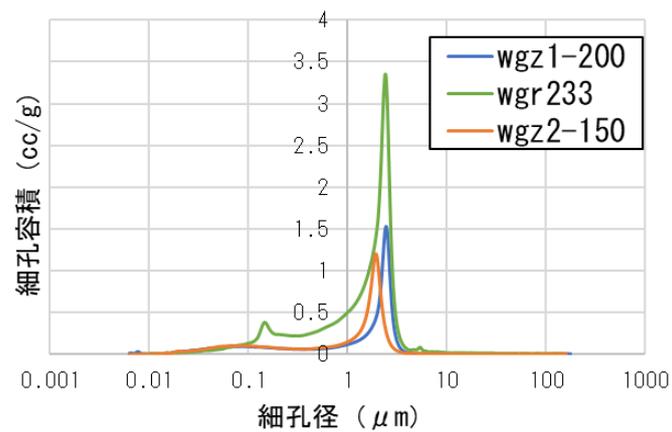


図 3- 13 細孔径分布 H

第3章の参考文献

- 1) 福田義民, 川添邦太朗, 池田憲治, 竹沢進: 微粒子充填層の空隙分布—水銀ポロシメータの基礎的研究—, 生産研究, 1962年11月5日
- 2) 福水浩史, 横山茂, 北村和子: アロフェン系調湿建材に関する研究—調湿建材の材料設計—, 環境資源工学 52: 128-135, 2005
- 3) 立石義孝, 鬼塚克忠, 廣澤茂, 根上武仁: 珪藻土の微視的構造と力学特性, 土木学会論文集 No.610 / III-45, 19-29, 1998.12
- 4) 一般社団法人 JZA 日本ゼオライト学会, <https://jza-online.org/about/q1/>
- 5) <https://okahata.co.jp/blog/functional-material/what-zeolite>
- 6) 伊達真吾, 氏家勲: 人口ゼオライトを用いたセメント硬化体も調湿特性に関する研究
- 7) 井須紀文: 住空間材料の表面技術, J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.総説 40(3) 187-194, 2006

第4章 調湿にかかる性能評価

4.1 はじめに

本章では、前章で得られた細孔径分布をもとに建築材料の調湿性能について考察を行う。調湿性能（容量，速度）を得るためには，材料の細孔構造の制御が重要である。福水ら¹⁾によると，毛細管凝縮が起こるナノオーダーの細孔が吸放湿容量を決める大きな役割をし，30 nm以上の細孔容積が少ない材料では拡散係数が小さいため，優れた調湿性能が得られないことが報告されている。

本研究では，調湿性能を有する高機能材料の開発を目的とし，本章では提案した調合の試料の細孔構造が調湿性能の向上に与える影響を確認し，細孔構造と調湿性能の関係を考察する。その際，普通モルタルを比較対象として使用し，建築材料の調湿性能について考察する。

また，前章で得られた細孔径分布には，多くの毛細管空隙が確認されたため，吸水性能を評価する試験を実施した。

4.2 吸放湿容量試験

4.2.1 吸放湿容量試験概要

測定は JIS A 1470 - 1：湿度応答法に準じた方法により，吸放湿量を測定した。試料の測定面積は 100×100 mm とし，試料の厚さは 10 mm とした。本試験で使用した試料の一部を図 4- 1 に示す。本試験で使用した装置を図 4- 3，図 4- 4 に示す。

実験手順を以下に示す。

- ① 図 4- 2 のように，試料の吸放湿面を除いた 5 面にアルミテープを張り付けて断湿する。
- ② 断湿した試料を 105°C に保った乾燥炉内で絶乾状態とする。
- ③ 乾燥させた試料を， K_2CO_3 の飽和塩水溶液で 43%RH に調湿したデシケータ内に 48 時間以上静置する。
- ④ 試料をデシケータ内の電子天秤に置き質量を測定する。

- ⑤ デシケータ内の K_2CO_3 の飽和塩水溶液と KCl の飽和塩水溶液を入れ替え、吸湿過程（温度：約 $20^{\circ}C$ ，相対湿度：約 85%，24 時間保持）の質量変化を測定する。
- ⑥ デシケータ内の KCl の飽和塩水溶液と K_2CO_3 の飽和塩水溶液を入れ替え、放湿過程（温度：約 $20^{\circ}C$ ，相対湿度：約 43%，24 時間保持）の質量変化を測定する。
- ⑦ 試料の質量変化から吸放湿量，吸放湿速度を算出する。



図 4- 1 吸放湿試験で使用した試料の一部

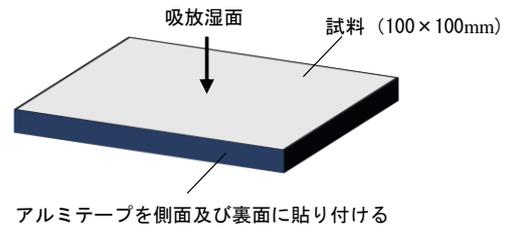


図 4- 2 試料の断湿の様子



図 4- 3 吸放湿容量試験装置



図 4- 4 重量測定の様子

4.2.2 吸放湿容量試験結果

吸放湿量試験の結果を普通モルタル，wcf300, 500, 700 は図 4- 5，普通セッコウ，wgf280, 340, 400 は図 4- 6，wcr800, 1000, 1200 は図 4- 7，wgr233, 266, 300 は図 4- 8，wcz1-100, 200, 300 は図 4- 9，wcz2-100, 200, 300 は図 4- 10，wgz1-100, 150, 200 は図 4- 11，wgz2-100, 150, 200 は図 4- 12 に示す。

図 4- 5 より，wcf500 と wcf700 は，普通モルタルより吸湿量が大きく，wcf300 は普通モルタルと同程度の吸湿量であることが確認できる。また，wcf300, 500, 700 は，普通モルタ

ルより放湿量が大きいことが確認された。普通モルタルの密実な空隙構造は、ある程度の吸湿はするが、放湿はほとんどしないことが確認された。水セメント比が大きい順に、吸放湿量は大きくなると予想していたが、wcf500はwcf700より吸湿量が大きく、放湿量は同程度であった。ナノオーダーの細孔径が多いほど吸湿性能に効果的であるとされているが、**図 3- 8**より、wcf500とwcf700の細孔径分布からは、 $1\mu\text{m}$ 以下の分布について差異がみられない。wcf500はwcf700より、わずかに細孔径のピークが小径側にあるため、吸湿量の違いは、数 μm 程度の細孔径のピークの違いによるものと推察できる。

図 4- 6より、普通セッコウはおよそ 45 g/m^2 吸湿し、 35 g/m^2 放湿することが確認された。吸湿した水分の77%程度を放湿している。しかし、普通モルタルの吸湿量は 66 g/m^2 であり、普通セッコウの吸湿量は少ないといえる。また、水とセッコウとフライアッシュを使用したwgf280, 340, 400は、普通セッコウより吸湿量、放湿量ともに劣っていることが確認された。吸湿量と放湿量はどちらも、wgf280, 340, 400と水セメント比が小さい順に、大きい結果となった。

図 4- 7より、吸湿量はwcr1000, 800, 1200の順に大きく、放湿量は、wcr1000, 1200, 800の順に大きいことが確認された。wcr1000は、吸湿量、放湿量ともに優れているといえる。wcr800は、 147 g/m^2 程度吸湿するが、放湿量は 27 g/m^2 程度のみで、吸湿した水分の18%程度しか放湿していない。**図 3- 10**より、wcr800はwcr1000, 1200より、 $0.01\sim 0.4\mu\text{m}$ の範囲に多くの細孔径を有しており、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲の細孔径は少ない。ゆえに、ナノオーダーの細孔は、吸着しやすいが、脱着はしにくく、マイクロオーダーの細孔は、吸着はしにくい、脱着はしやすいのではないかと考える。

図 4- 8より、wgr233, 300, 266の順に吸湿量、放湿量ともに大きい結果となった。吸放湿量の大小は、水セメント比の順にならなかった。また、wgr266とwgr300は吸湿量、放湿量ともに同程度であった。**図 4- 7**と比較すると、セメントと水を結合材として使用した方が吸放湿性能に優れることが確認された。珪藻土の単位量はwgr系試料の方が多く、wcr系試料は珪藻土の単位量が少ないにもかかわらず、優れた吸放湿性能を示した。水量の増加によって細孔容積が増加したことが原因であると考えられる。

図 4- 9より、wcz1-200, 300, 400は、吸湿量は同程度であるが、放湿量に差がみられ、wcz1-400, 300, 200の順に大きい結果となった。これは、水セメント比が大きい順に放湿量が大きいという結果になり、細孔径分布は測定していないが、おそらく $1\mu\text{m}$ 付近でwcz1-400, 300, 200の順に細孔径のピークが小径側にシフトしているのではないかと予想できる。また、wcz1-200の吸湿量は 176 g/m^2 程度である一方、放湿量は 14 g/m^2 程度であり、吸湿した水分の8%程度しか放湿していない。これは、マイクロオーダーの細孔が少なく、ナノオーダーの細孔が多いため、脱着しにくい細孔構造であったのではないかと考えられる。また、比較的吸湿性は高いため、脱臭剤などの吸着性能のみに特化したものへの適応は可能なのではないかと考える。

図 4- 10より、wcz2-200とwcz2-300の吸放湿量は同程度であるが、wcz2-200の吸放湿

量は wcz2-200 と wcz2-300 より大きい。しかし、 $65\mu\text{m}$ 以下のゼオライトを用いた wcz2 系の試料は、 $65\sim 250\mu\text{m}$ のゼオライトを用いた wcz1 系の試料より吸着量が小さい結果となった。一方、放湿量はわずかに wcz2 系の試料が大きい結果となった。

図 4- 11 より、wgz1-100, 200, 150 の順に吸湿量が大きいことが確認された。wgz1-150 と wgz1-200 の放湿量は 65 g/m^2 程度であり、wgz1-100 の放湿量は 37 g/m^2 程度であった。今回作製した試料の中で、wgz1-100 の吸湿量は 2 番目に大きく、優れた吸湿性能を有することが確認された。しかし、図 3- 12 より、wgz1-100 の細孔容積は小さく、細孔径のピークが $1\mu\text{m}$ にあり、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ にわずかに細孔を有するという特徴からは、吸湿量が多いことが読み取れなかった。ゼオライトの吸着性能を活躍させるには、wgz1-100 が示した細孔径分布の形がよい可能性が考えられる。また、すべての試料において、水セメント比の違いが最も吸湿量に影響を与えており、差が大きく表れた。

図 4- 12 より、wgz2-150, 100, 200 の順に吸湿性が大きいことが確認された。wgz2-150 と wgz2-200 の放湿量は 48 g/m^2 程度であり、wgz1-100 の放湿量は 34 g/m^2 程度であった。今回作製した試料の中で、wgz2-150 の吸湿量は最も大きく、優れた吸湿性能を有することが確認された。また、吸湿初期のグラフの立ち上がりが大きく、吸湿速度も優れていることが確認された。図 3- 13 より、wgz2-150 の細孔容積は大きくなく、wgr233 の細孔径分布と比較すると、 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲では同程度、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔径では小さいことがわかる。図 3- 13 より、wgr233 の方が優れた吸放湿性能を有していると考えていたが、細孔容積が小さい wgz2-150 が優れた吸放湿性能を有していることがわかった。細孔容積が大きければ、吸放湿性能に優れるわけではないことが確認された。

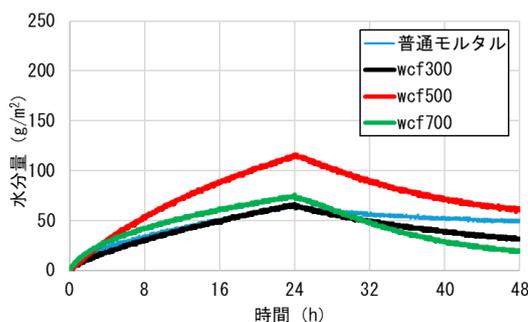


図 4- 5 吸放湿量試験結果 A

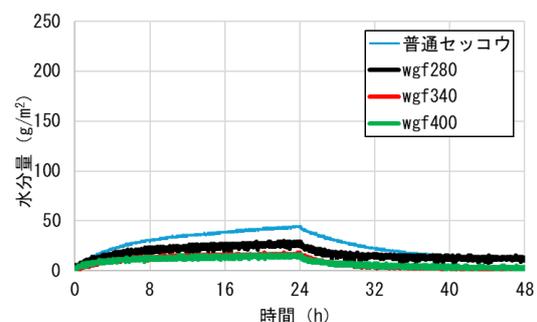


図 4- 6 吸放湿量試験結果 B

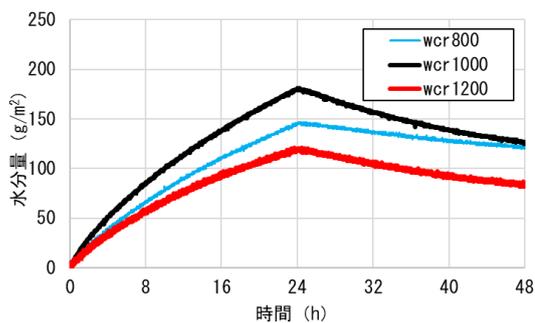


図 4- 7 吸放湿量試験結果 C

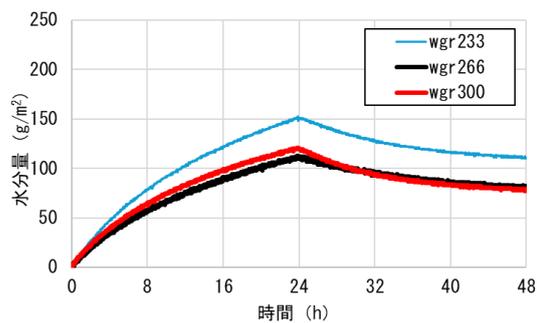


図 4- 8 吸放湿量試験結果 D

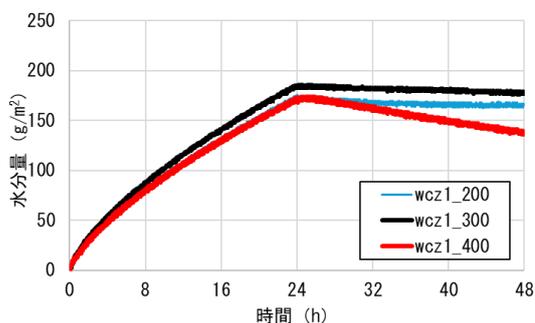


図 4- 9 吸放湿量試験結果 E

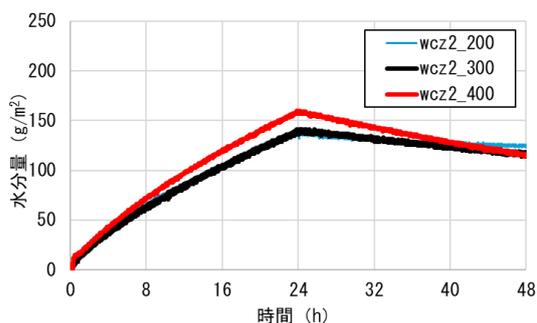


図 4- 10 吸放湿量試験結果 F

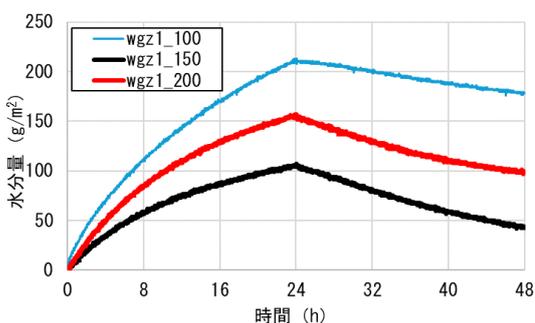


図 4- 11 吸放湿量試験結果 G

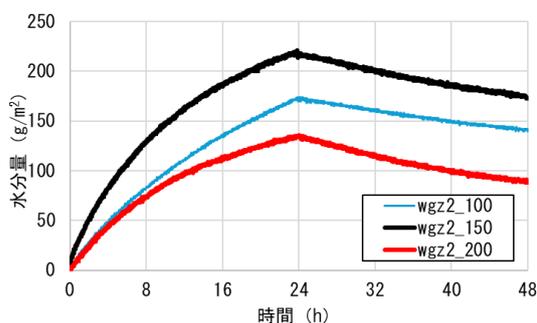


図 4- 12 吸放湿量試験結果 H

ここで、すべての試料の吸放湿量を相対比較し、調合による傾向を確認するため、各試料の吸放湿量を図 4- 13 に示す。図 4- 13 より、wgf280, 340, 400 を除く提案した調合は、大幅に吸湿性能を獲得できたといえる。一方、放湿性能は、わずかではあるが向上したといえる。吸湿量が 150 g/m² を超え、吸湿量が大きいといえる試料は wgz2-150, wgz1-100, wcz1-300, wgz1-100, wcr1000, wcz1-400, wcz1-200, wgr233, wcz2-400 である。一方、放湿量が 50 g/m² を超え、放湿量が大きいといえる試料は wgz1-150, wgz1-200, wcf500, wcf700, wcr1000 である。吸湿量、放湿量ともに大きい試料は、wgz1-200, wcr1000 である。

森島ら²⁾は、細骨材として天然ゼオライトを用いたポーラスコンクリートを作製しており、JISA 1470-1「調湿建材の吸放湿性 試験方法—第 1 部：湿度応答法—」³⁾に規定される中湿域 (50~75%RH) に準じた吸放湿試験で、ゼオライトの使用により良好な吸放湿性能が得

られることを明らかにしている。細骨材は、0.6~1.2mm（以下粒径 S）、1.2~2.5mm（以下粒径 M）および 2.5~5mm（以下粒径 L）の異なるゼオライトを使用しており、最も吸湿量が大きい試料は M であった。森島らは、この理由について、明確なことは言い難いが例えば細骨材粒径が小さくなると表面積が増大するため吸着可能な水蒸気量も増大すると考えられるが、空隙径がある一定値以上になると水蒸気の入りが生じ易くなるなど、細骨材粒径に応じて吸放湿メカニズムが変化している可能性があるとしている。図 4- 13 より、吸湿量は、水セメント比 100%では Z1、水セメント比 150%では Z2、水セメント比 200%では Z1 が大きく、森島らのゼオライトを使用した試料と同様に吸湿量は骨材粒径に依存しない結果となった。また、空隙率の増加にしたがって吸着面積の増大や空隙径が大きくなるために水蒸気の入りが容易になると考えられるため、骨材粒径にかかわらず、空隙率が増加する（10%–20%–30%）ほど 12 時間吸湿量が増大する性状を明らかにしている。

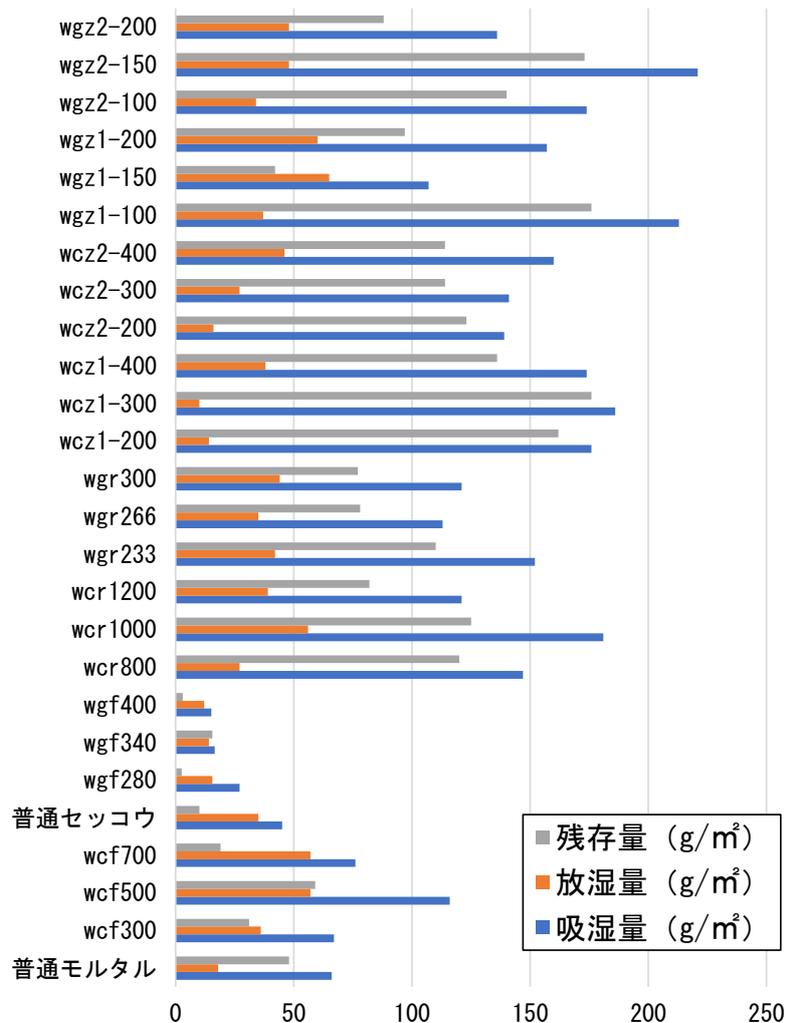


図 4- 13 各試料の吸放湿量

4.2.3 吸湿量と細孔径

ここでは、ナノオーダーの細孔が吸湿容量に影響を与えるという福水らの研究¹⁾を参考に、吸湿量と細孔径の関係を調査した。

結果を図 4-14～図 4-22 に示す。

図 4-14 より、1 cc/g あたりに集合している部分と 3 cc/g 以上に広く分布している部分とで分布が分かれており、0.01 μm 以下の細孔容積と吸湿量には相関がないことが確認された。図 4-15, 図 4-16, 図 4-17, 図 4-18 より、0.025 μm 以下, 0.05 μm 以下, 0.075 μm 以下, 0.1 μm 以下と細孔容積の範囲を広げると、より強い相関がみられるようになる。図 4-19, 図 4-20, 図 4-21, 図 4-22 より、0.25 μm 以下, 0.5 μm 以下, 0.75 μm 以下, 1 μm 以下と細孔容積の範囲を広げると、細孔容積が大きくなるが 0.1 μm 以下より大きい細孔容積を横軸にしている図では、試料の分布は同じような形状をしていることが確認できる。しかし、最も強い相関を示している図は、図 4-17 であるため、0.075 μm 以下の細孔容積と吸湿量の関係から考察を行った。

図 4-17 より、結合材種類によらず 0.075 μm 以下の細孔容積の増加にしたがって吸湿量は増加する傾向が確認された。しかし、セッコウ系の方がセメント系試料と比較して勾配が大きいことが分かる。セッコウ（二水石膏）の化学組成式は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表され、この化合物は水分子と結びつき、結晶格子の中に水分子を保持する。水分子は結晶構造の中に取り込まれ、セッコウの分子構造を安定させる役割をしている。つまり、硫酸カルシウムの分子は水分子と結びつきやすく、親水性が高い。一方、セメント系試料は、C-S-H などの水和物を生成し、化学的な結合を主体として固化する。セッコウは水分子を取り込んで物理的に結晶化するため、固体生成後も水分子を引きつけ、吸湿性に優れると考えられる。セッコウ系試料の勾配が大きく、細孔容積が小さいわりに吸湿量が大きい原因として、二水石膏として安定しているはずがわずかな部分だけでも半水石膏になっていると考えられる。一般的に石膏ボードの主成分とされる二水石膏は、通常過熱によって半水石膏へ変化する⁴⁾が、過熱以外の要因でも半水石膏へ変化する可能性がある。石膏が長時間乾燥した環境にさらされると、結晶格子内の水分が離脱するためである。実験手順②で、105 $^{\circ}\text{C}$ に保った乾燥炉内で絶乾状態としているため、半水石膏化する可能性は十分にありうる。また、43%RH に調湿したデシケーター内に 48 時間以上静置しているため、半水石膏化する可能性は十分にありうる。つまり、二水石膏より吸着力の高い半水石膏の状態の試料で、吸着過程を試験したため、細孔容積が小さいわりに吸湿量が大きい結果となったと考えられる。さらに、セッコウ系試料は比較的骨材比が大きく、セメント系材料より骨材の吸湿性能に依存していると考えられる。

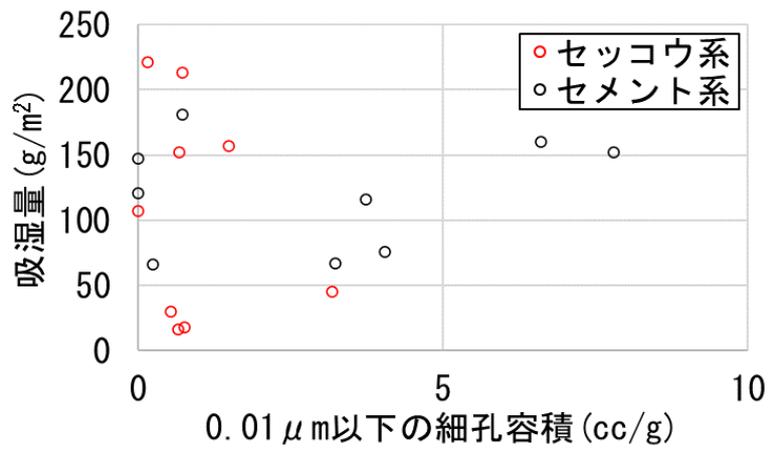


図 4- 14 吸湿量と細孔径の関係 A

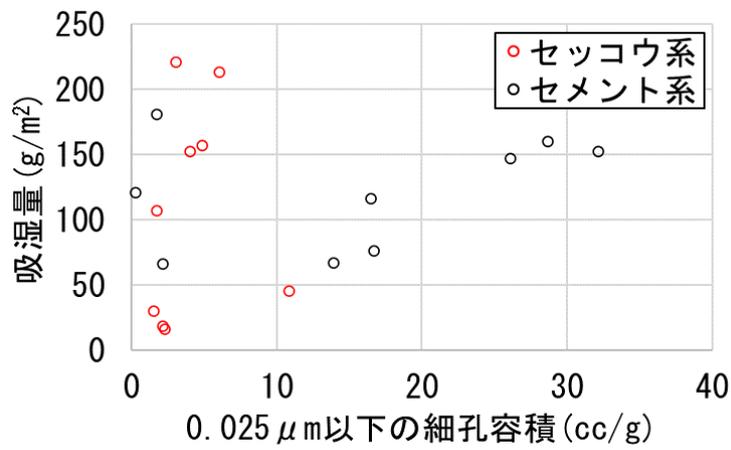


図 4- 15 吸湿量と細孔径の関係 B

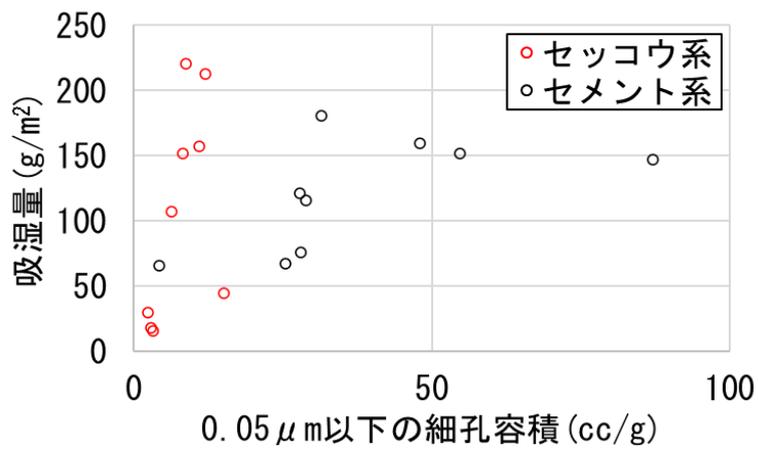


図 4- 16 吸湿量と細孔径の関係 C

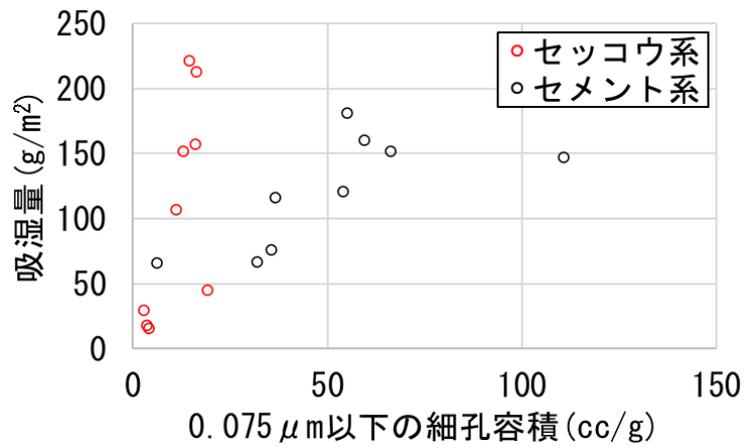


図 4- 17 吸湿量と細孔径の関係 D

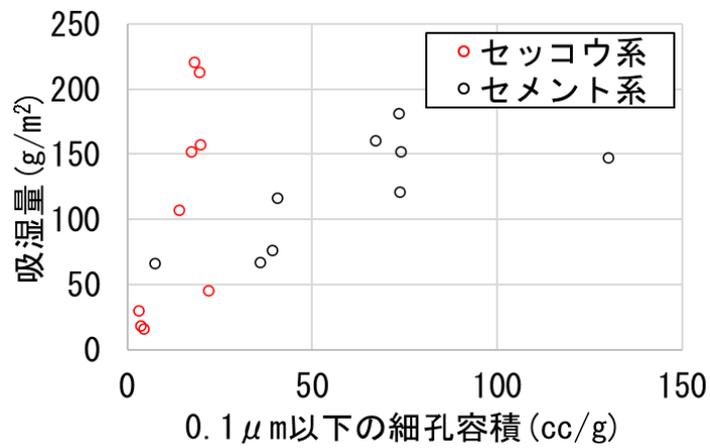


図 4- 18 吸湿量と細孔径の関係 E

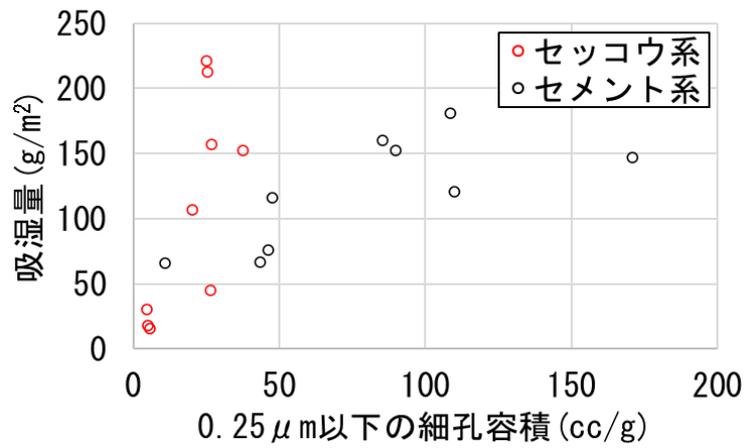


図 4- 19 吸湿量と細孔径の関係 F

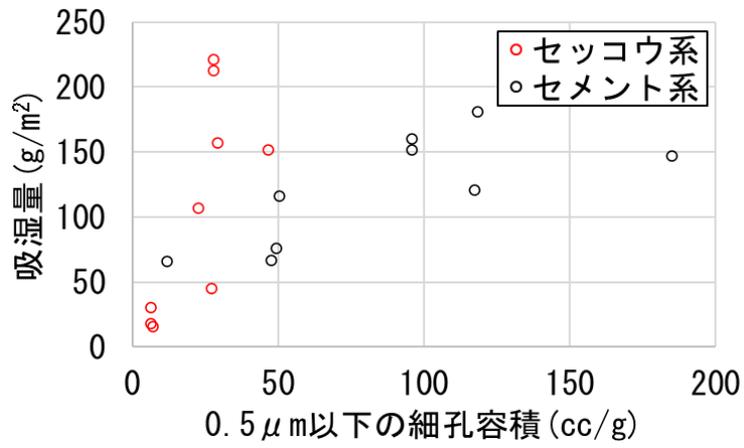


図 4- 20 吸湿量と細孔径の関係 G

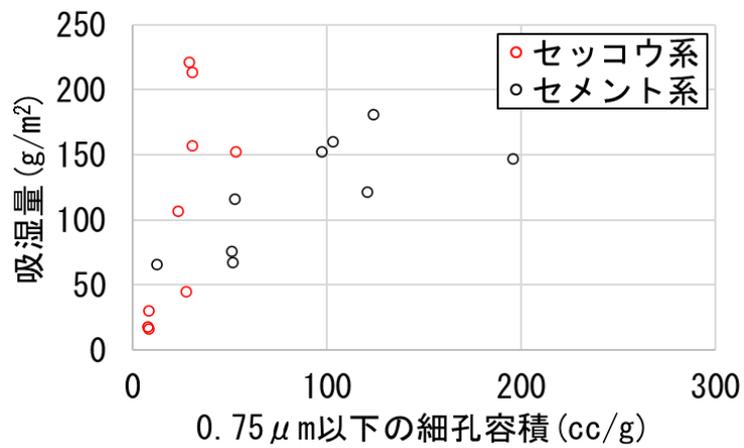


図 4- 21 吸湿量と細孔径の関係 H

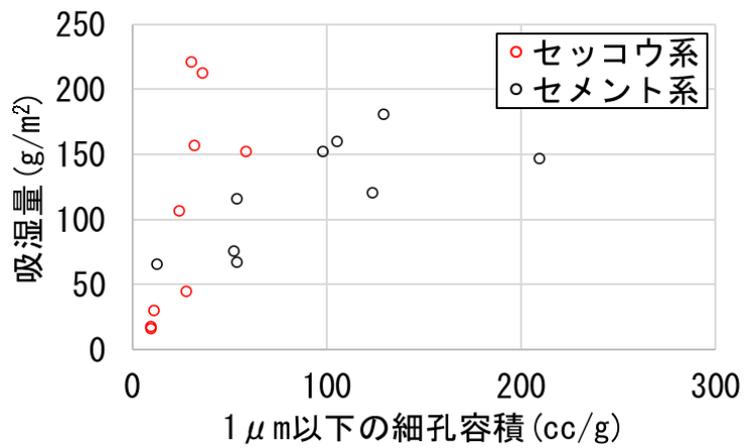


図 4- 22 吸湿量と細孔径の関係 I

4.2.4 放湿量と細孔径

ここでは、マクロ領域の細孔容積が大きいほど拡散係数が大きくなるという福水ら¹⁾の研究を参考に、対象細孔範囲を狭めていった。

結果を図 4-23～図 4-32 に示す。

図 4-23～図 4-25 より、ナノオーダーを多く含む細孔容積と放湿量には、強い相関はみられなかった。図 4-23, 図 4-24 は、細孔容積が増加するにつれて、わずかに放湿量が増加する傾向がみられるが、図 4-25 は、点がばらばらに分布していて、同様の傾向はみられない。図 4-26～図 4-29 より、0.05 μm 以上の細孔容積と放湿量には相関が確認できる。ただし、wgf280, 340, 400 を除いた場合に限る。図 4-31, 図 4-32 より、0.5 以上の細孔径と放湿量には強い相関はみられない。

0.1～10 μm の細孔容積と放湿量との間に最も相関がみられたため、考察を行った。

セメント系試料は 0.1～10 μm の細孔容積の増加に伴い、放湿量の増加が確認できる一方、セッコウ系試料では相関が小さい。この原因としてセッコウ系試料では吸湿量が少ないことが考えられる。セッコウ系試料の吸放湿量を図 4-33 に示す。図 4-33 より、放湿量が小さい試料は、他の試料より吸湿量も小さく、放湿開始時の水分容量が少ないことが、放湿量が小さい原因であると考えられる。図 4-33 より、wgr280, wgr340, wgr400 の吸放湿量は非常に小さく、普通セッコウの吸放湿量は大きくはない。しかし、吸湿した水分を放湿する割合が大きい。この原因として、吸湿能力が低いいため試料内部へ水分が浸透せず、試料表面付近のみで水分の吸放湿を行っているのではないかと考えられる。また、0.1～10 μm の細孔容積が中程度はあるにもかかわらず、吸放湿量が小さい原因として、比表面積が小さい、あるいは毛細管凝縮に関係するナノオーダーの細孔とマイクロオーダーの細孔の分布のバランスがよくないという可能性が考えられる。

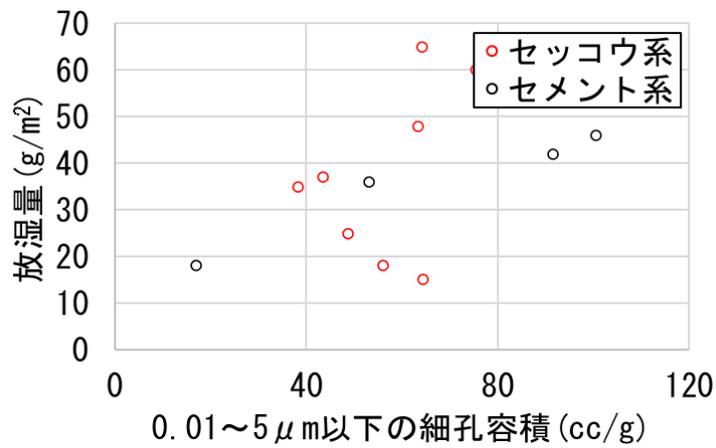


図 4- 23 放湿量と細孔径の関係 A

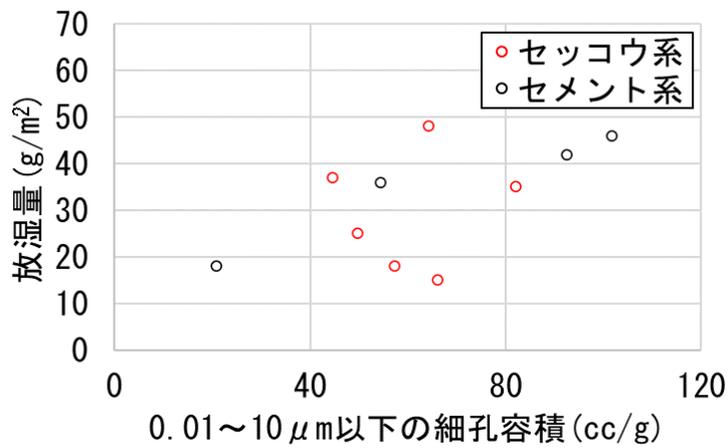


図 4- 24 放湿量と細孔径の関係 B

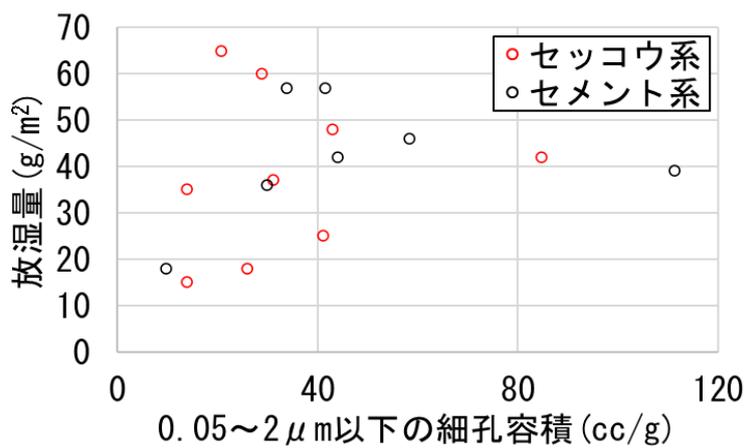


図 4- 25 放湿量と細孔径の関係 C

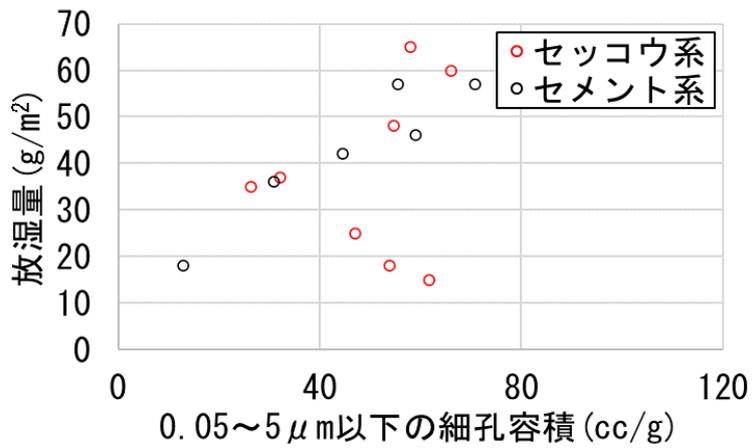


図 4- 26 放湿量と細孔径の関係 D

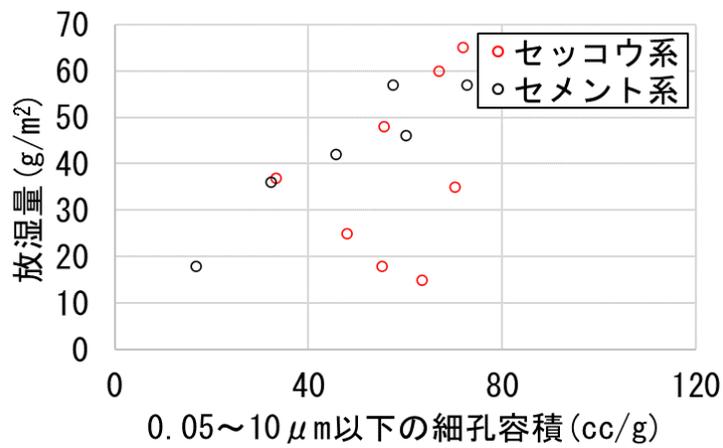


図 4- 27 放湿量と細孔径の関係 E

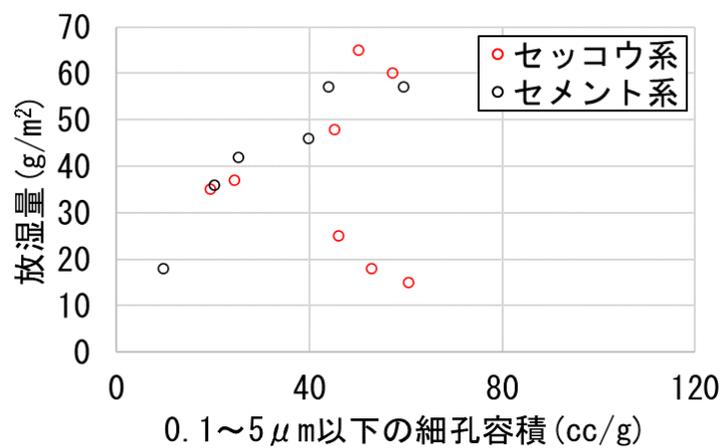


図 4- 28 放湿量と細孔径の関係 F

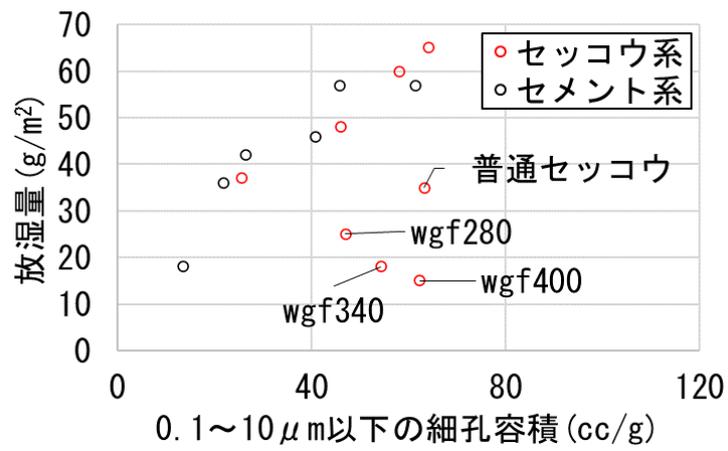


図 4- 29 放湿量と細孔径の関係 G

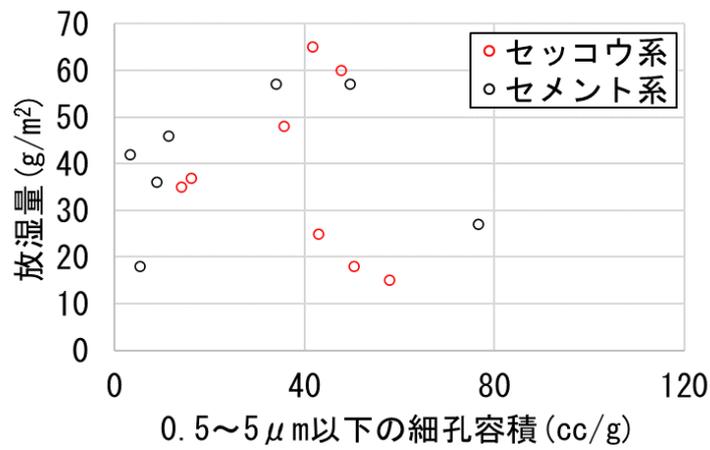


図 4- 30 放湿量と細孔径の関係 H

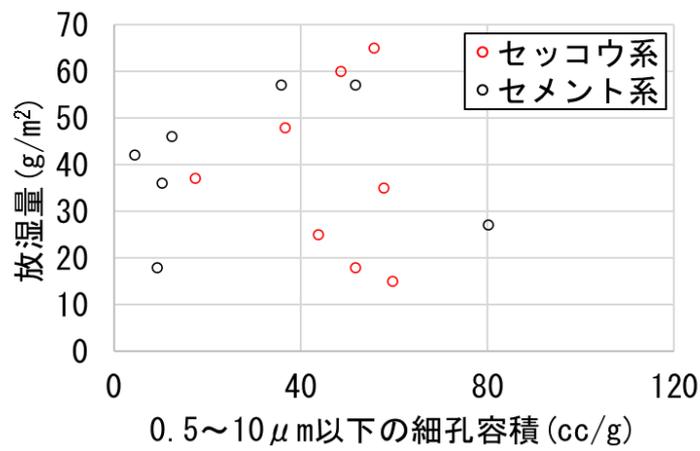


図 4- 31 放湿量と細孔径の関係 I

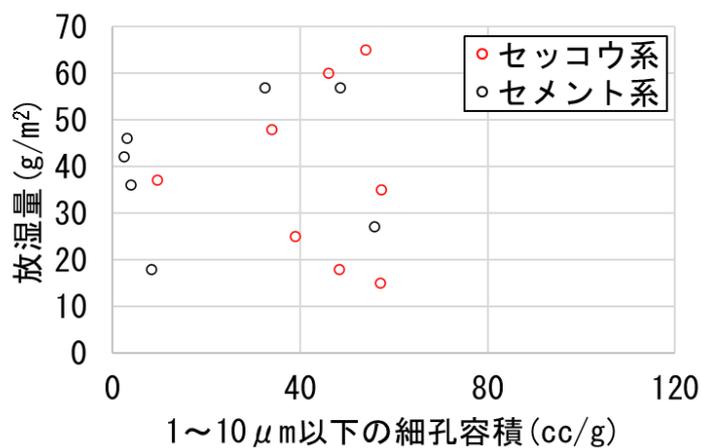


図 4- 32 放湿量と細孔径の関係 J

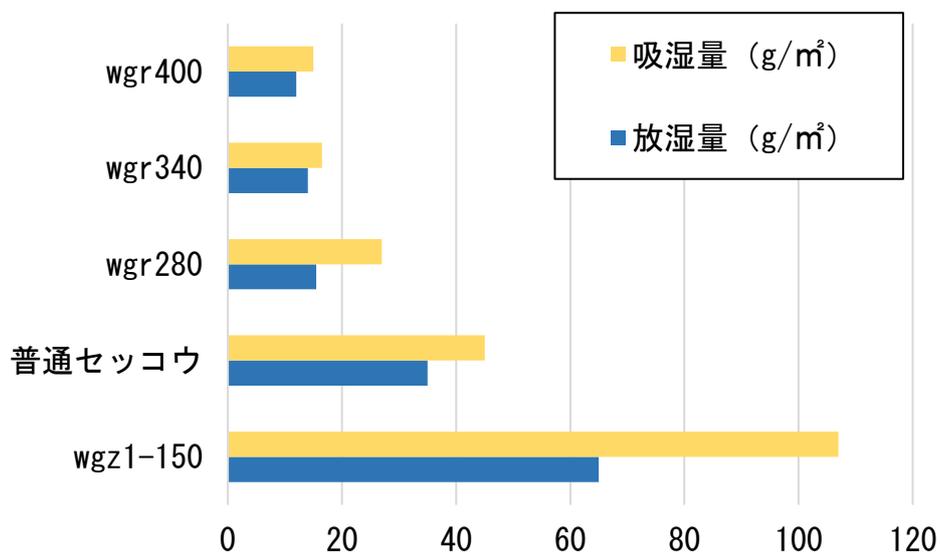


図 4- 33 セッコウ系試料の吸放湿量

4.2.5 吸放湿速度比較

調湿性能（容量，速度）を得るためには，材料の細孔構造の制御が重要である。吸放湿容量が大きくても，吸放湿速度が小さければ，季節ごとの湿度変動には対応できるが，天候や朝晩などの日変動には対応できない。そこで，本項では速度に着目して考察を行った。

吸湿開始 1 時間後の増加重量を吸湿速度，放湿開始 1 時間後の減少重量を放湿速度とした。各試料の吸放湿速度を図 4- 34 に示す。

最も吸湿速度が大きい試料は wgz2-150 であり，wgz1-100，wcz1-300 も吸湿速度が大きいことが確認された。最も放湿速度が大きい試料は普通セッコウであり，wgz2-150，wgz1-200，wcz1-150，wgr300，wcf700 も放湿速度が大きいことが確認された。wgz2-150 は，すねての試料の中で最も吸湿量が大きく，放湿量も 6 番目に大きく，比較的大きいため，優れた調湿性能を有する試料であるといえる。

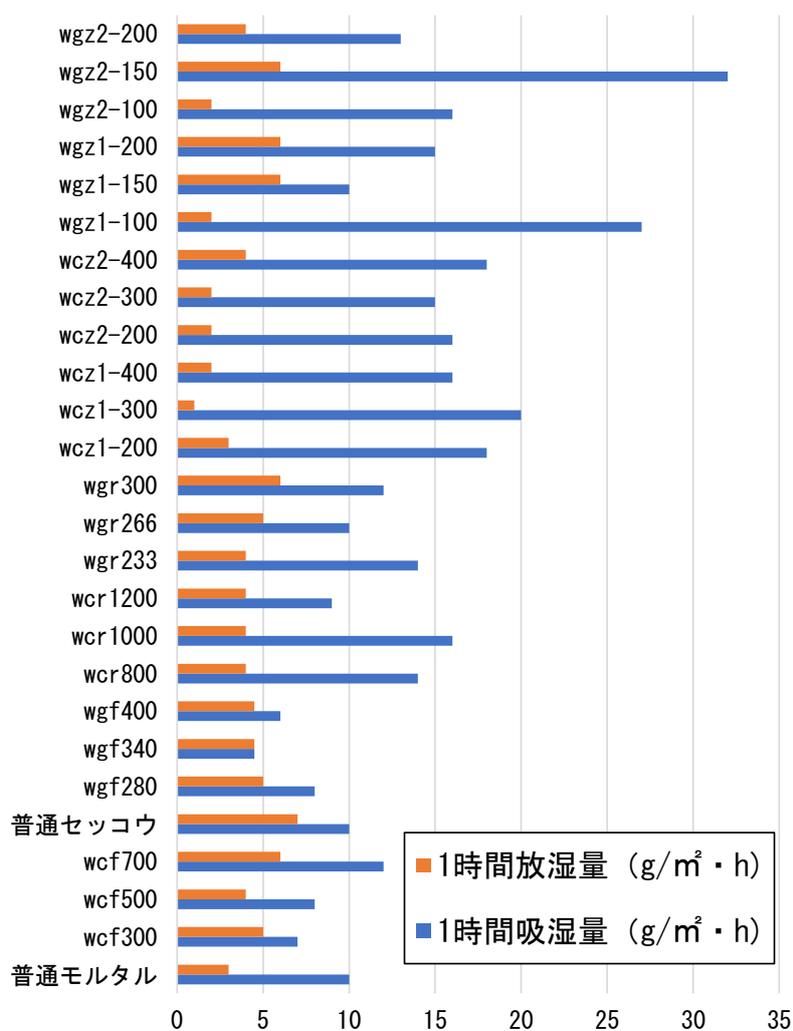


図 4- 34 各試料の吸放湿速度

4.2.6 吸湿速度と細孔径

吸放湿の速度的な特性は材料中の水蒸気の拡散現象として捉えることができる。ここでは、吸放湿速度を制御するためには、主にマクロ領域の細孔の制御が重要であるという福水らの研究¹⁾を参考に、対象細孔範囲を限定しながら吸湿速度と細孔家の関係を調査した。

結果を図 4-35～図 4-55 に示す。

図 4-35～図 4-44 より、細孔径の範囲を 0.01, 0.025, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 μm 以下と広げていった。しかし、細孔容積が増加するにつれて、1 時間吸湿量が増加したり、減少したりする傾向はみられなかった。図より、セッコウ系の試料は細孔径が小さく、小径側に集合しており、セメント系の試料は細孔径が小さいものもあれば、大きいものもあり、広い範囲に分布していることが確認できる。

図 4-45 より、0.03 μm 以上の細孔容積と 1 時間吸湿量との間には相関的な関係はみられなかった。福水ら¹⁾によると、比表面積が小さい、あるいは半径 30nm 以上の細孔容積が少ない材料では優れた調湿性能が得られないと報告されており、30nm 以上の細孔容積が大きく、比表面積が大きい珪藻土を使用した wcr800, 1000, 1200 の 1 時間吸湿量が最も大きくなると予想していた。しかし、30nm 以上の細孔容積は大きいですが、1 時間吸湿量は大きくなり、全試料の平均値程度の値を示していた。

図 4-46～図 4-55 より、細孔径の範囲を 10 パターン指定し、吸湿速度と細孔径の関係を調査した。しかし、目立った相関はみられなかった。細孔径の範囲を 0.01 μm 以下, 0.025 μm 以下, 0.05 μm 以下のように範囲指定した図 4-35～図 4-44 とは異なり、セッコウ系試料とセメント系試料の分布はばらついていた。

総じて、本項では吸湿速度と細孔径の关系到相関的な関係を見つけ出すことはできなかった。

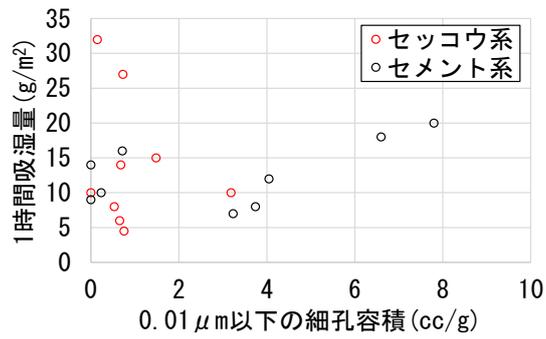


図 4- 35 吸湿速度と細孔径の関係 A

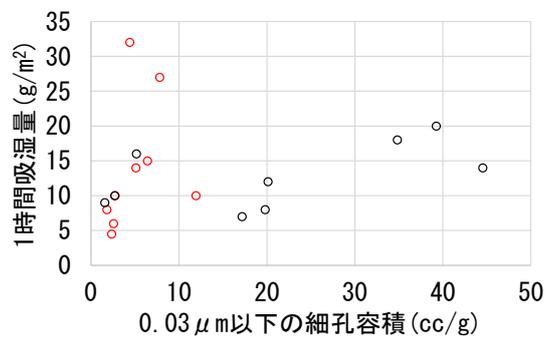


図 4- 36 吸湿速度と細孔径の関係 B

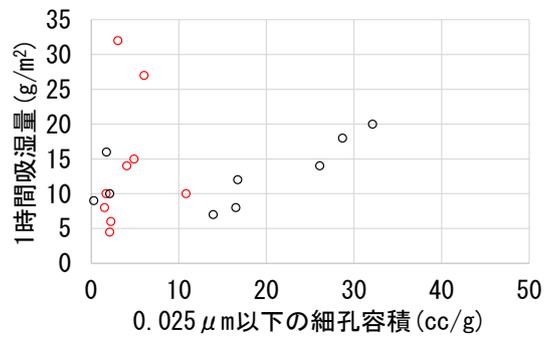


図 4- 37 吸湿速度と細孔径の関係 C

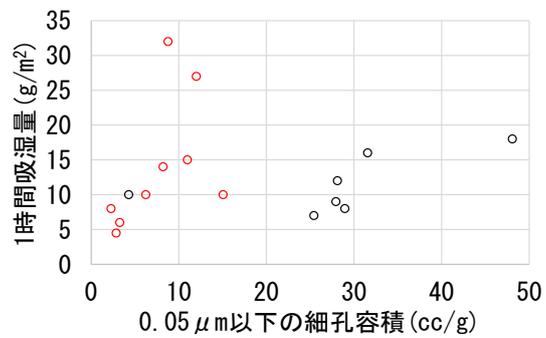


図 4- 38 吸湿速度と細孔径の関係 D

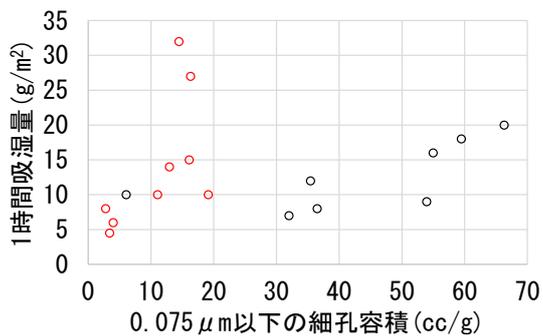


図 4- 39 吸湿速度と細孔径の関係 E

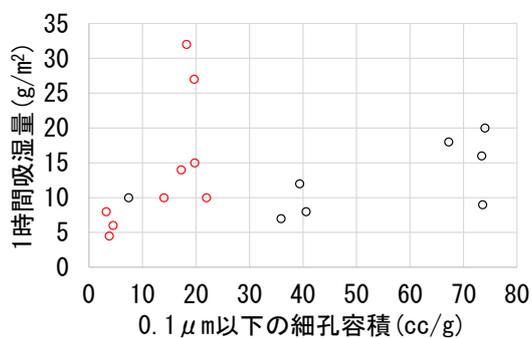


図 4- 40 吸湿速度と細孔径の関係 F

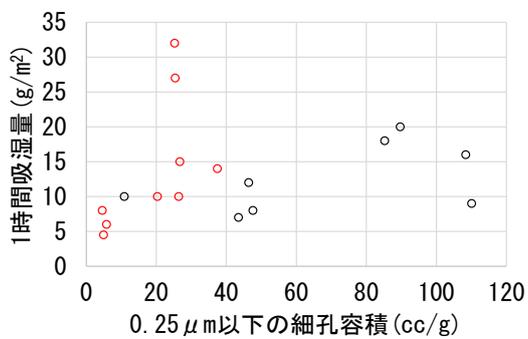


図 4- 41 吸湿速度と細孔径の関係 G

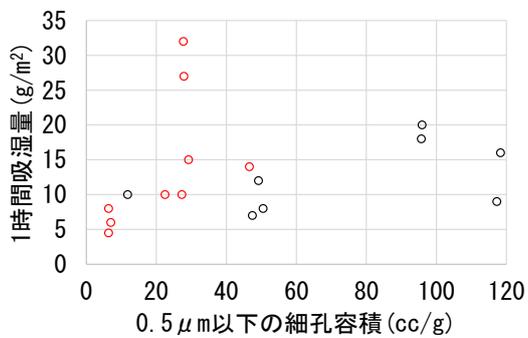


図 4- 42 吸湿速度と細孔径の関係 H

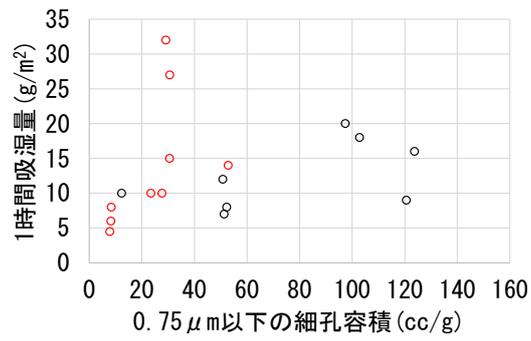


図 4-43 吸湿速度と細孔径の関係 I

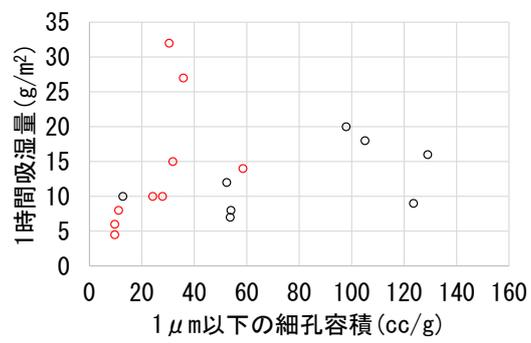


図 4-44 吸湿速度と細孔径の関係 J

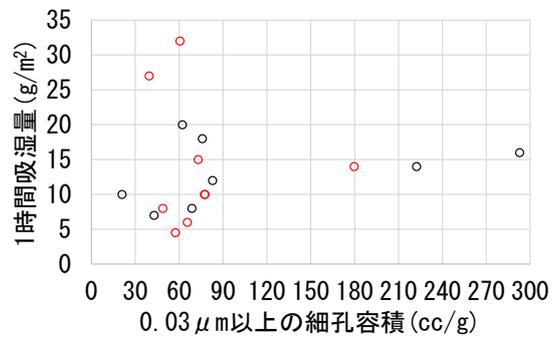


図 4-45 吸湿速度と細孔径の関係 K

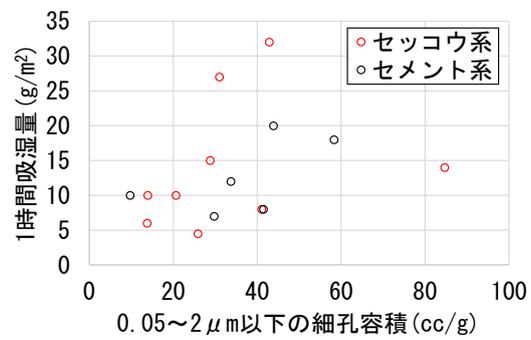


図 4-46 吸湿速度と細孔径の関係 L

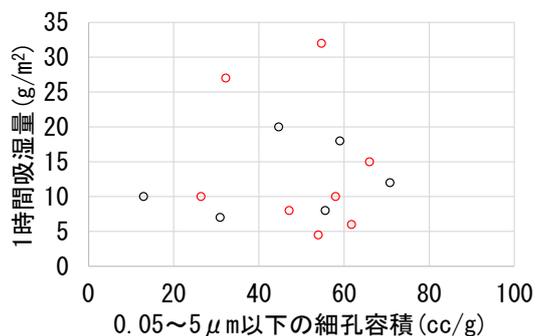


図 4- 47 吸湿速度と細孔径の関係 M

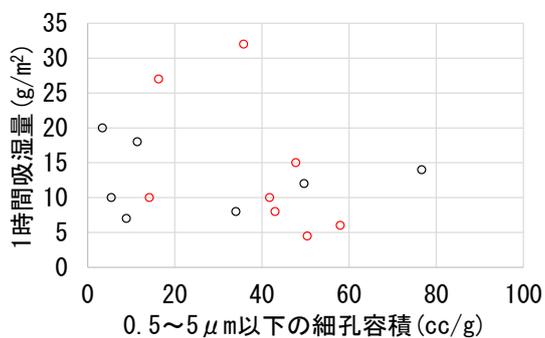


図 4- 48 吸湿速度と細孔径の関係 N

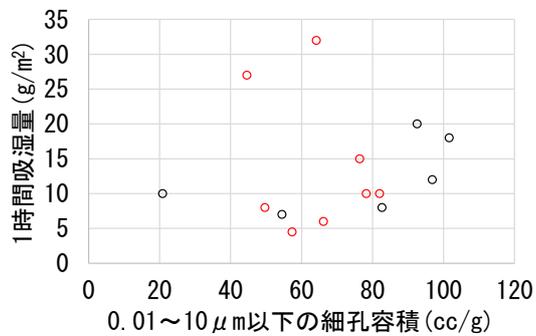


図 4- 49 吸湿速度と細孔径の関係 O

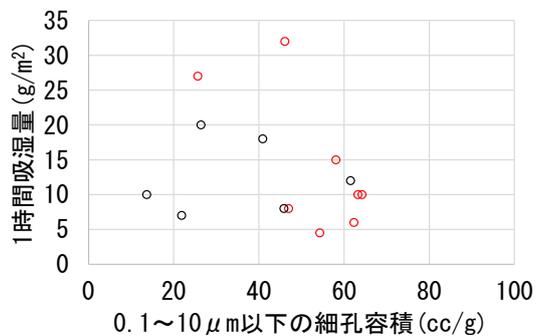


図 4- 50 吸湿速度と細孔径の関係 P

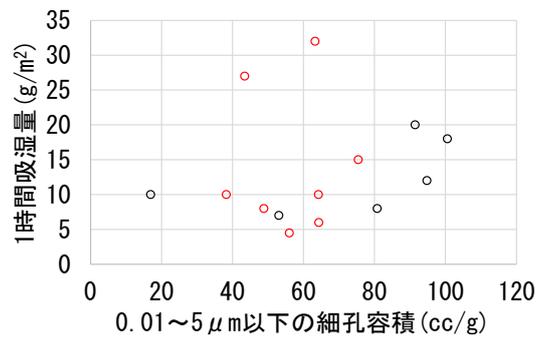


図 4- 51 吸湿速度と細孔径の関係 Q

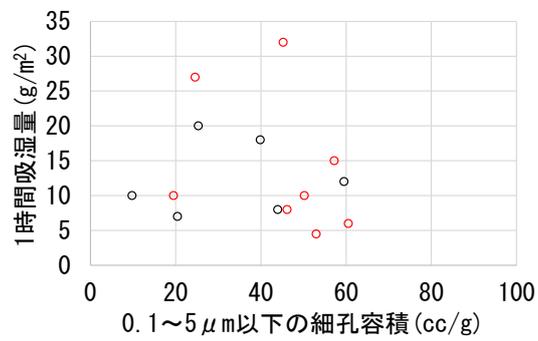


図 4- 52 吸湿速度と細孔径の関係 R

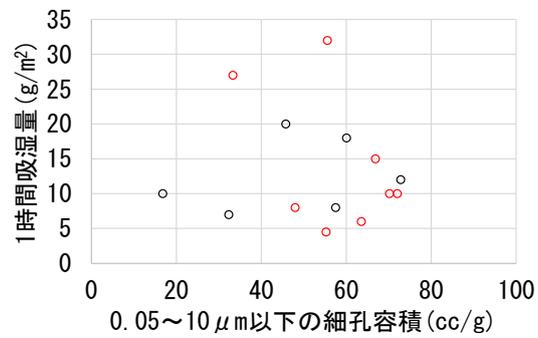


図 4- 53 吸湿速度と細孔径の関係 S

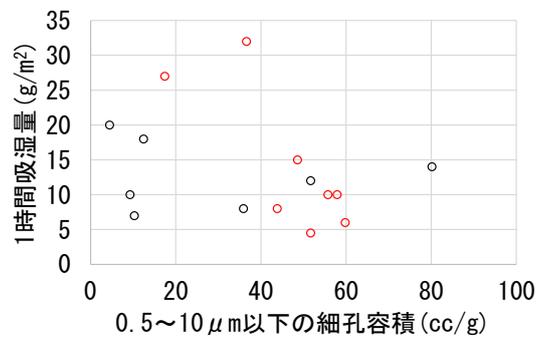


図 4- 54 吸湿速度と細孔径の関係 T

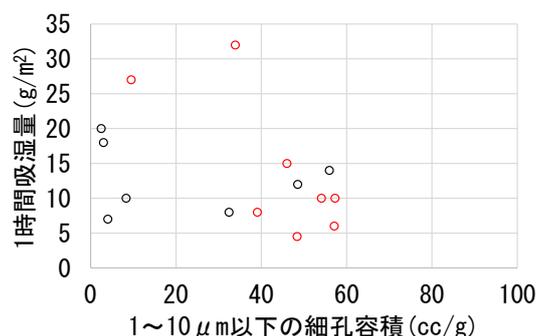


図 4- 55 吸湿速度と細孔径の関係 U

4.2.7 放湿速度と細孔径

放湿の速度的な特性は材料中の水蒸気の拡散現象として捉えることができる。ここでは、吸放湿速度を制御するためには、主にマクロ領域の細孔の制御が重要であるという福水ら¹⁾の研究を参考に、対象細孔範囲を限定しながら吸湿速度と細孔家の関係を調査した。

結果を図 4- 56～図 4- 76 に示す。

図 4- 56～図 4- 65 より、細孔径の範囲を 0.01, 0.025, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1μm 以下と広げていった。しかし、細孔容積が増加するにつれて、1 時間吸湿量が増加したり、減少したりする傾向はみられなかった。図より、セッコウ系の試料は細孔径が小さく、小径側に集合しており、セメント系の試料は細孔径が小さいものもあれば、大きいものもあり、広い細孔径範囲に分布していることが確認できる。

図 4- 66 より、wcz1-300 を除く試料には、0.03μm 以上の細孔容積が増加するにつれて 1 時間放湿量が増加する傾向がみられる。0.03μm 以上の細孔容積と 1 時間吸湿量との間には、相関関係はみられなかったが、1 時間放湿量との間のみ、相関関係がみられた。本項で確認された相関関係は、福水らによる知見とおおむね同一な傾向が確認された。また、粒径 65～250μm のゼオライトを使用した wgz1-150 と粒径 65μm 以下のゼオライトを使用した wgz2-150 は細孔径分布の違いにより、1 時間放湿量は wgz2-150 の方が大きい結果となった。

図 4- 67～図 4- 76 より、細孔径の範囲を 10 パターン指定し、放湿速度と細孔径の関係を調査した。図 4- 71, 図 4- 74, 図 4- 75 では、図 4- 66 と似た相関が確認されたが、図 4- 67, 図 4- 68, 図 4- 69, 図 4- 70, 図 4- 72, 図 4- 73, 図 4- 76 では、目立った相関はみられなかった。

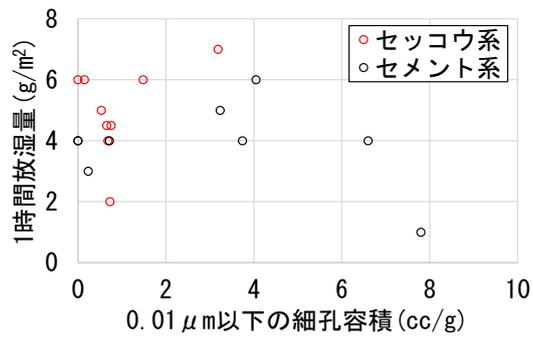


図 4- 56 放湿速度と細孔径の関係 A

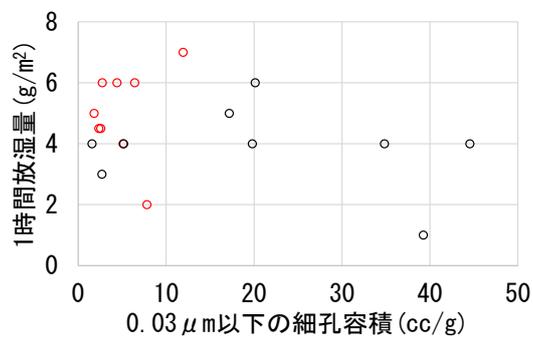


図 4- 57 放湿速度と細孔径の関係 B

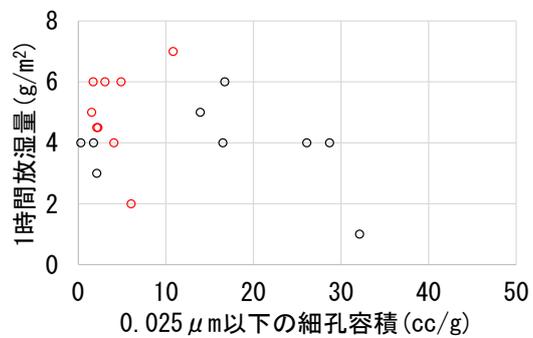


図 4- 58 放湿速度と細孔径の関係 C

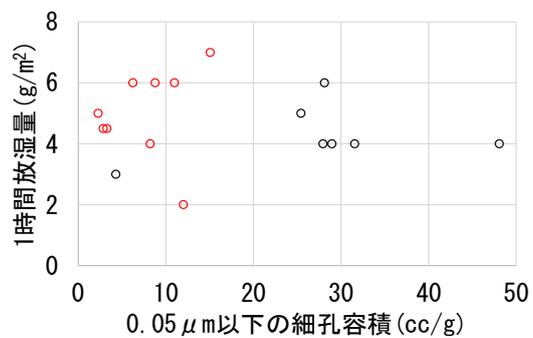


図 4- 59 放湿速度と細孔径の関係 D

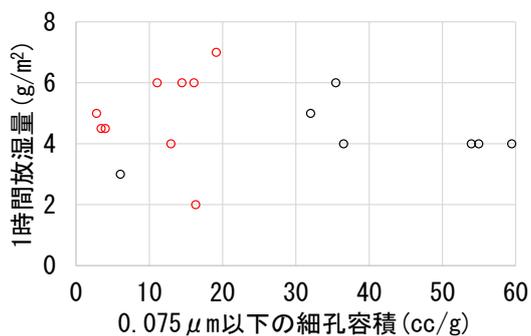


図 4- 60 放湿速度と細孔径の関係 E

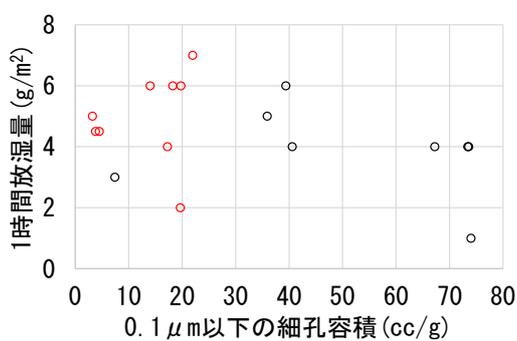


図 4- 61 放湿速度と細孔径の関係 F

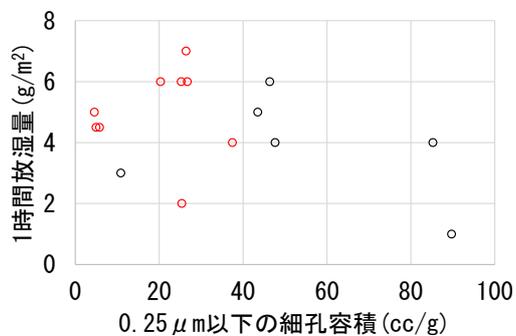


図 4- 62 放湿速度と細孔径の関係 G

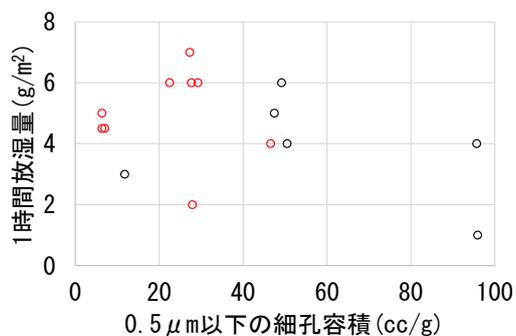


図 4- 63 放湿速度と細孔径の関係 H

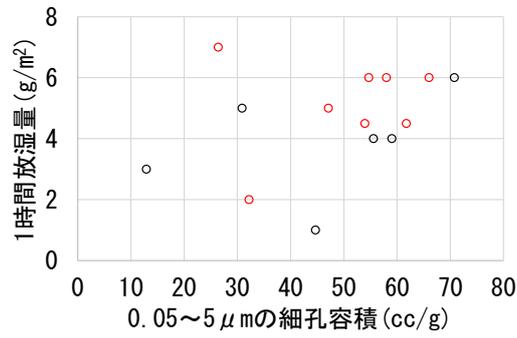


図 4- 68 放湿速度と細孔径の関係 M

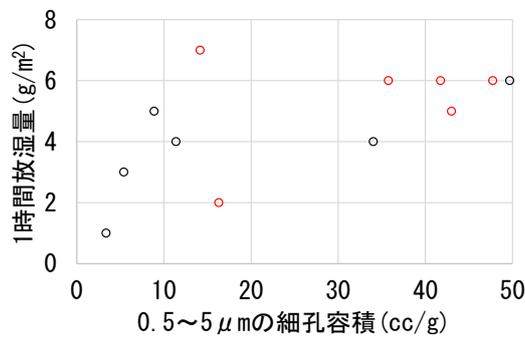


図 4- 69 放湿速度と細孔径の関係 N

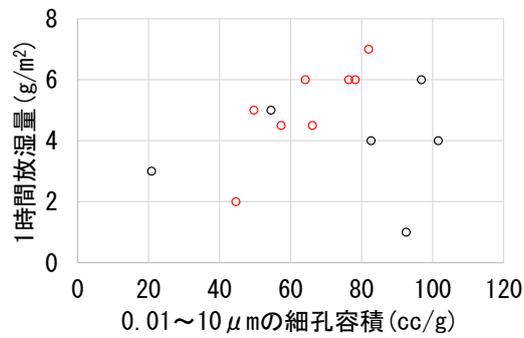


図 4- 70 放湿速度と細孔径の関係 O

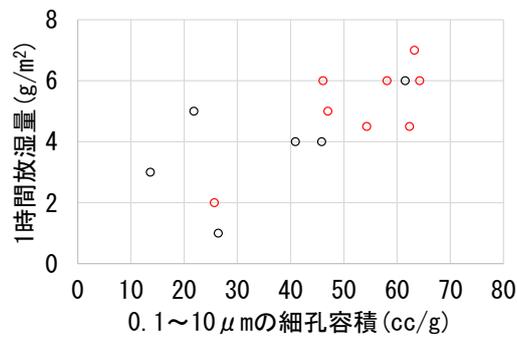


図 4- 71 放湿速度と細孔径の関係 P

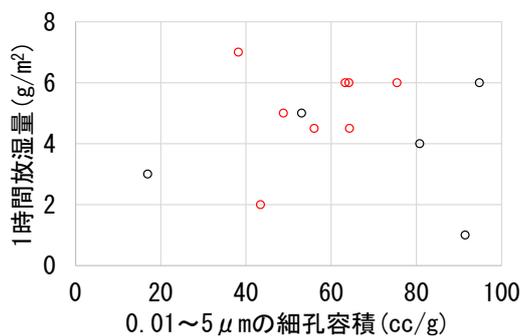


図 4- 72 放湿速度と細孔径の関係 Q

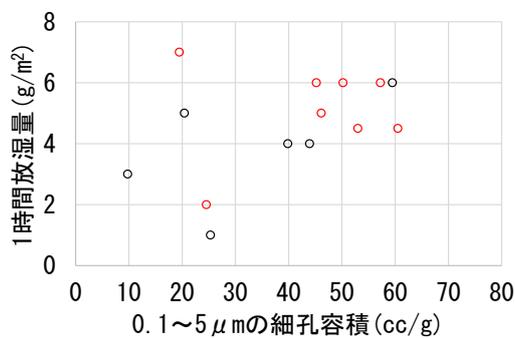


図 4- 73 放湿速度と細孔径の関係 R

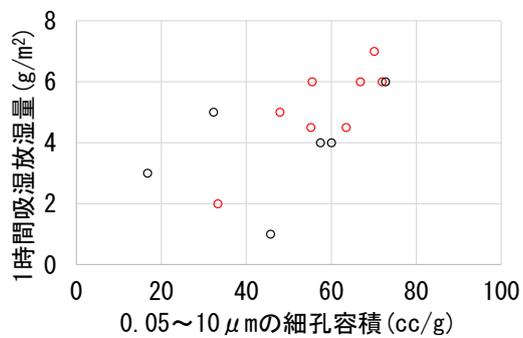


図 4- 74 放湿速度と細孔径の関係 S

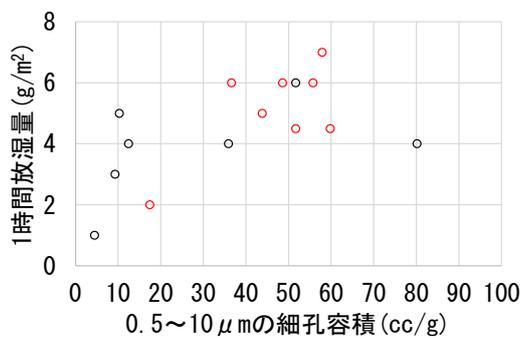


図 4- 75 放湿速度と細孔径の関係 T

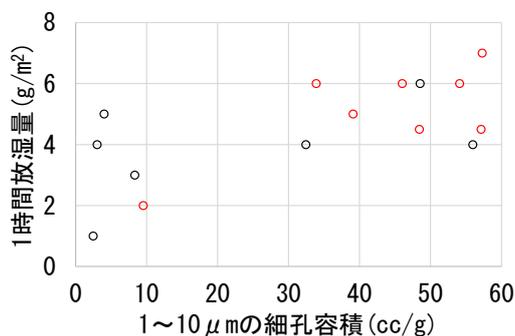


図 4- 76 放湿速度と細孔径の関係 U

4.3 吸放湿性能と吸着等温線

4.3.1 平衡含水率測定

厚みを有する試料を対象に，相対湿度 100，75，53，33%における吸放湿過程の平衡含水率を測定し，吸着等温線を取得した。飽和塩溶液の平衡状態にある相対湿度を表 4 - 1 に示す。試験時の様子を図 4- 77 に示す。

実験手順を以下に示す。

吸湿時

約 40mm×40mm×20mm のブロック状の試料を 105℃乾燥で絶乾状態にし，試料を乾燥炉から取り出した直後に試料の質量を測定する。NaCl，Mg (NO₃)₂，MgCl₂ の各飽和水溶液および蒸留水を用い，各相対湿度に調湿した密閉容器内で試料を吸湿させる。吸湿後の平衡質量を測定する。

放湿時

約 40×40×20 mm のブロック状の試料を蒸留水に含侵させる。48 時間後，試料表面の水分をペーパータオルで拭き取り，試料の質量を測定する。吸湿時と同様の塩を用いた密閉容器内で試料を放湿させ，放湿後の平衡質量を測定する。

本実験での平衡質量とは，一日の質量変化量比が 1.5%未満になった点を用いている。

4.3.2 粉末状試料とブロック状試料の吸着等温線

本来，吸着等温線の取得は粉末状試料の使用が一般的であるが，より建材に近い状態であるブロック状の試料を用いて測定を実施した。粉末試料はブロック状試料を粉碎し，75μm 以下にふるいわけしたものを使用した。

wcf300，500，1000 の粉末状試料とブロック状試料の吸着等温線を図 4- 78，図 4- 79，

図 4- 80 に示す。図 4- 78, 図 4- 79, 図 4- 80 より, ブロック状試料の含水率が, 測定した4点の相対湿度において, 粉末状試料の含水率より大きい値となることが分かった。特に, 脱着過程では, その差が顕著であった。粉末試料の脱着開始時の試料状態は, およそ96%RHで平衡に達している状態である。一方, ブロック状試料の脱着開始時の試料状態は, 蒸留水に含侵させているため, 内部が液状水で満たされている状態である。つまり, 脱着開始時に試料が保有していた水分量の違いによって, 含水率に差が生じていると考えられる。

吸着過程において, ブロック状試料が粉末試料より含水率が大きい原因として, 対象試料内の細孔が影響していると考えられる。粉末試料は75 μ m以下に粉砕されているため, 本来ブロック状試料が有していた内部細孔を破壊されている可能性がある。一方, ブロック状試料は細孔がそのまま残っているため, 細孔容積に差が生じる。つまり, ブロック状試料は細孔が多いため, 多くの水分を吸着できたのではないかと考えられる。

図より, 吸着過程において, 0-33%RHでは含水率の差が小さいが, いずれの試料も相対湿度が増加するにつれて, 含水率の差が大きくなる傾向がみられる。

表 4 - 1 飽和塩溶液の平衡状態にある相対湿度

相対湿度 (%RH)					
温度 (°C)	炭酸カリウム	硝酸マグネシウム	塩化ナトリウム	塩化カリウム	硝酸カリウム
0	43.13 ± 0.66	60.35 ± 0.55	75.51 ± 0.34	88.61 ± 0.53	96.33 ± 2.9
5	43.13 ± 0.50	58.86 ± 0.43	75.65 ± 0.27	87.67 ± 0.45	96.27 ± 2.1
10	43.14 ± 0.39	57.36 ± 0.33	75.67 ± 0.22	86.77 ± 0.39	95.96 ± 1.4
15	43.15 ± 0.33	55.87 ± 0.27	75.61 ± 0.18	85.92 ± 0.33	95.41 ± 0.96
20	43.16 ± 0.33	54.38 ± 0.23	75.47 ± 0.14	85.11 ± 0.29	94.62 ± 0.66
25	43.16 ± 0.39	52.89 ± 0.22	75.29 ± 0.12	84.34 ± 0.26	93.58 ± 0.55



図 4- 77 平衡含水率測定の様子

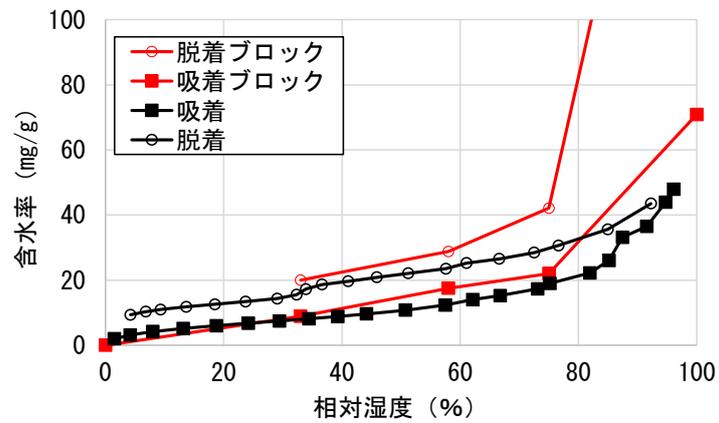


図 4- 78 wcf300 の吸着等温線

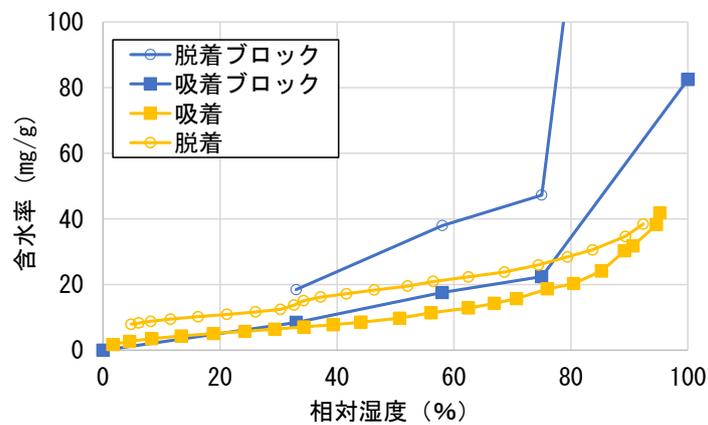


図 4- 79 wcf500 の吸着等温線

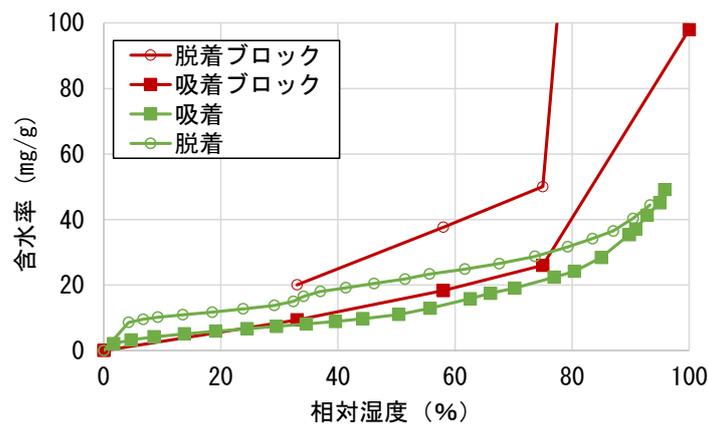


図 4- 80 wcf1000 の吸着等温線

4.3.3 各ブロック状試料の吸着等温線

前項では、ブロック状試料が粉末状試料より含水率が大きいことが確認された。

事業者は、空気調和設備を設けている場合、相対湿度範囲を40-70%RHに保つ必要がある⁶⁾。室内空間の水蒸気量の変化に伴う相対湿度の変化を抑制するためには、この相対湿度の範囲内の吸放湿容量が多い室内建材が望ましい。そこで、本項では各ブロック状試料の吸着等温線を取得し、吸放湿性能の向上がみられた試料において、40-70%相対湿度範囲で立ち上がりから吸着等温線と吸放湿性能の関係性を考察した。

結合材として水とセッコウを使用した wgf280, , 340, 400, wgr233, 266, 300, wgz1-100, 150, 200, wgz2-100, 150, 200 は、試料を蒸留水に含浸させた際に、水中に溶解する部分があり、形が崩れたため、放湿過程の計測を実施しなかった。

図4-81より、wcf300, 500, 700の吸着等温線の傾きは、0-75%RHではほとんど同じ傾きであり、75-100%RHでは、wcf700, 500, 300の順に傾きが大きいことが確認された。また、吸着過程の普通モルタルの含水率は、0-75%Rhではwcf300, 500, 700より大きく、75-100%RHでは小さくなった。40-70%Rhでは、wcf300, 500, 700、普通モルタルは同程度の立ち上がりであった。脱着過程において、40-70%Rhでの傾きはwcf500, , 700, 300、普通モルタルの順に大きいことが確認された。普通モルタルは100%RH時の含水率が小さく、構造内部の水分を放湿しにくいことが分かった。

図4-82より、wgf280, , 340, 400の吸着過程の含水率は非常に小さく、40-70%Rhでの傾きも小さいことが確認された。普通セッコウの40-70%Rhでの傾きは、比較的急に立ち上がっており、吸放湿容量が大きいことが確認された。脱着過程において、100%RH時の普通セッコウの含水率は大きくはなく、40-70%RHでの傾きは非常になだらかであり、放湿しにくいことが確認された。

図4-83より、吸着過程において、wcr800, 1000, 1200は含水率が非常に大きく、40-70%RHでの傾きが非常に大きいことが確認された。含水率はwcr1200がわずかに大きいですが、試料間に大きな違いはみられなかった。40-70%RHでの傾きも試料間で大きな差はみられなかった。脱着過程において、wcr800, 1000, 1200は、40-70%Rhでの傾きは非常に大きく、吸着過程の傾きと同等あるいはそれ以上の大きさであった。珪藻土自身の吸放湿性能を損なわず、結合材で固化できたため、40-70%RHでの傾きの立ち上がりが大きい吸着等温線を得られたと考えられる。

図4-84より、吸着過程において、wgr233, 266, 300の含水率は大きく、40-70%RHでの傾きは、wcr800, 1000, 1200には及ばないが、立ち上がりが大きいことが確認された。また、試料間に大きな傾きの差はみられなかった。珪藻土自身の吸放湿性能を損なわず、結合材で固化できたため、40-70%RHでの傾きの立ち上がりが比較的大きい吸着等温線を得られたと考えられる。

図4-85より、吸着過程において、wcz1-200, 300, 400の含水率は、wgr233, 266, 300の含水率と同程度であり、40-70%RHでの傾きも同程度の大きさであった。しかし、

含水率及び傾きは、wcr400, 300, 200の順にわずかに大きいことが確認された。脱着過程において、含水率は吸着過程の含水率より大きく、傾きは吸着過程の傾きと同程度の大きさであることがわかる。100%RH時の含水率は、wcz1-400, 300, 200の順に大きい、75%RH時の含水率は同程度になっており、75-100%RHでの放湿性能はwcz1-400が優れていることが確認できる。

図4-86より、吸着過程において、wcz2-200, 300, 400の含水率は、wcz2-400, 300, 200の順に大きいことが確認された。傾きはwcz2-300, 200, 400の順にわずかに大きいことが確認された。また、すべての試料の中で、水セメント比の違いにより生じる含水率の差が最も大きかった。wcz1-200, 300, 400と比較すると、低湿度での含水率は小さく、高湿度での含水率が大きいため、40-70%RHでの傾きが大きく、吸放湿容量が大きいことが確認された脱着過程において、吸着過程の含水率に近い含水率を示していた。つまり、放湿しやすい試料だといえる。40-70%RHでの傾きは比較的小さく、wcz2-400がわずかに大きかった。

図4-87より、吸着過程において、wgz1-100, 150, 200の含水率は、試料間に大きな差はなく、wcz1-200, 300, 400よりわずかに小さい結果となった。また、40-70%RHでの傾きは大きくはなく、試料間に大きな差はなかった。100%RH時の含水率は、wgz1-200, 100, 150の順に大きくなっていった。

図4-88より、吸着過程において、wgz2-100, 200, 300の含水率は、試料間に大きな差はなく、wgz1-100, 150, 200の含水率と同程度であった。また、40-70%RHでの傾きは大きくはなく、試料間に大きな差はなかった。100%RH時の含水率は、wgz2-200, 150, 100の順に大きくなっていった。wgz1系の試料とwgz2系の試料で吸着等温線に差がみられると予想していたが、ほとんど差はみられず、同程度の含水率と傾きを示した。

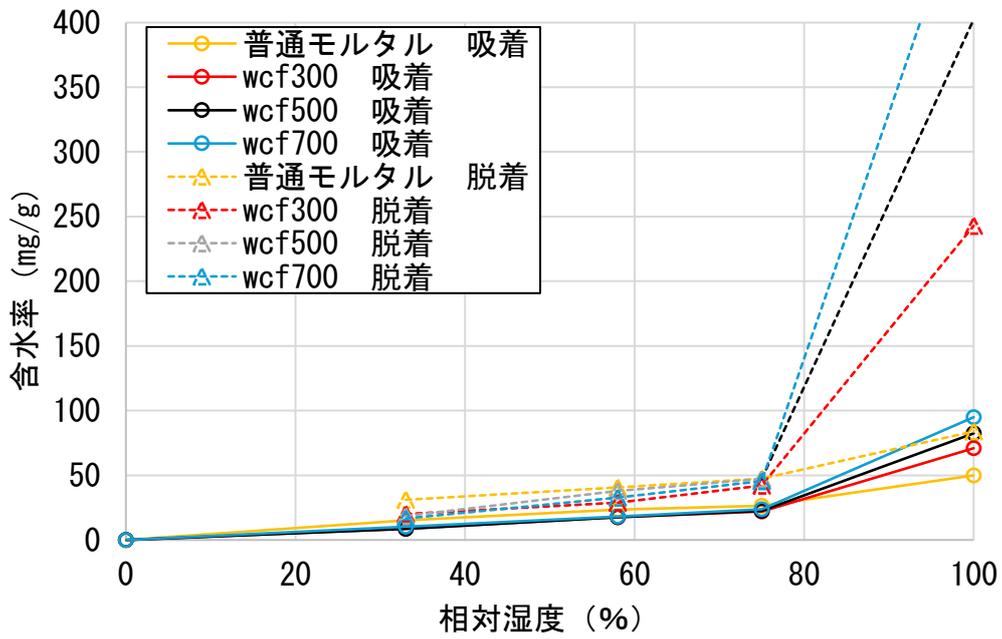


図 4- 81 吸着等温線 A

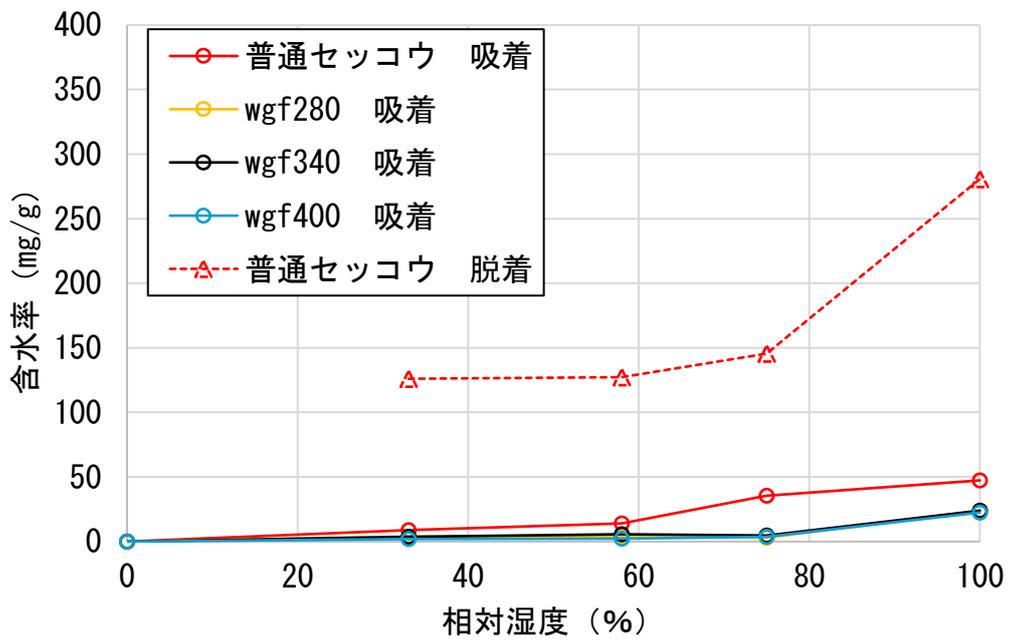


図 4- 82 吸着等温線 B

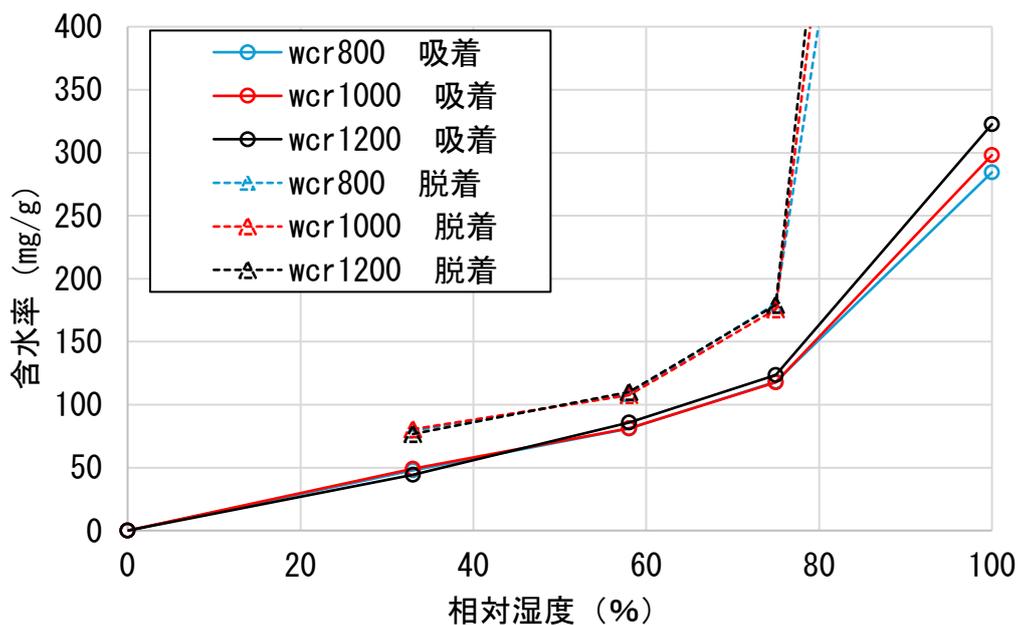


図 4- 83 吸着等温線 C

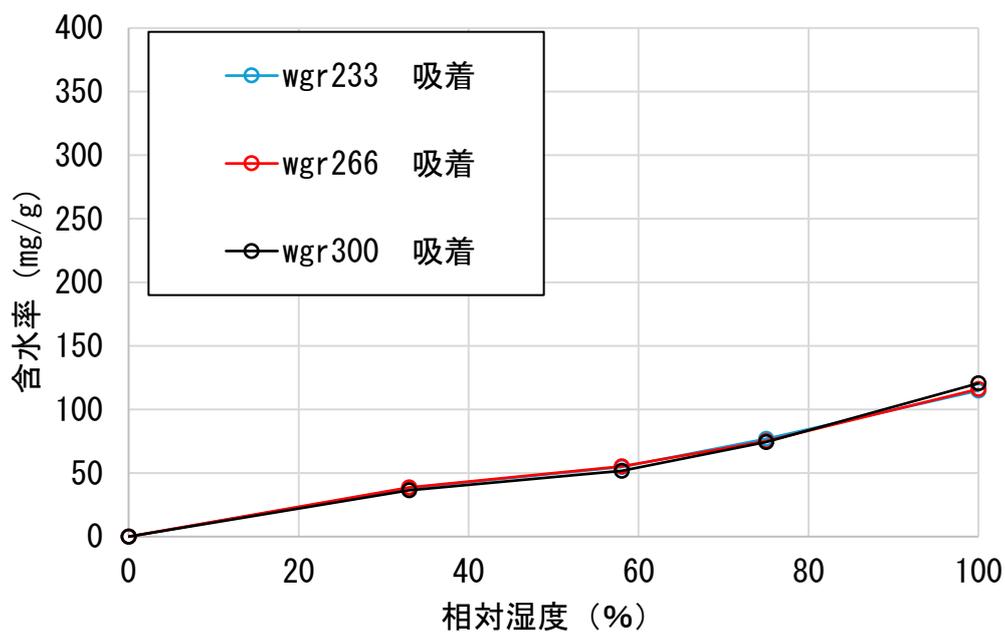


図 4- 84 吸着等温線 D

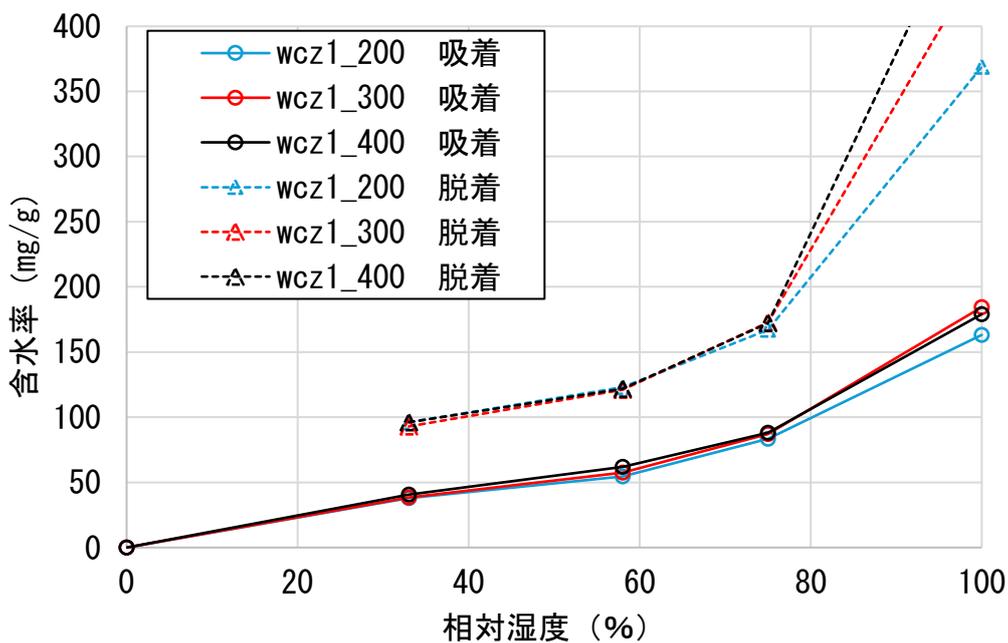


图 4- 85 吸着等温線 E

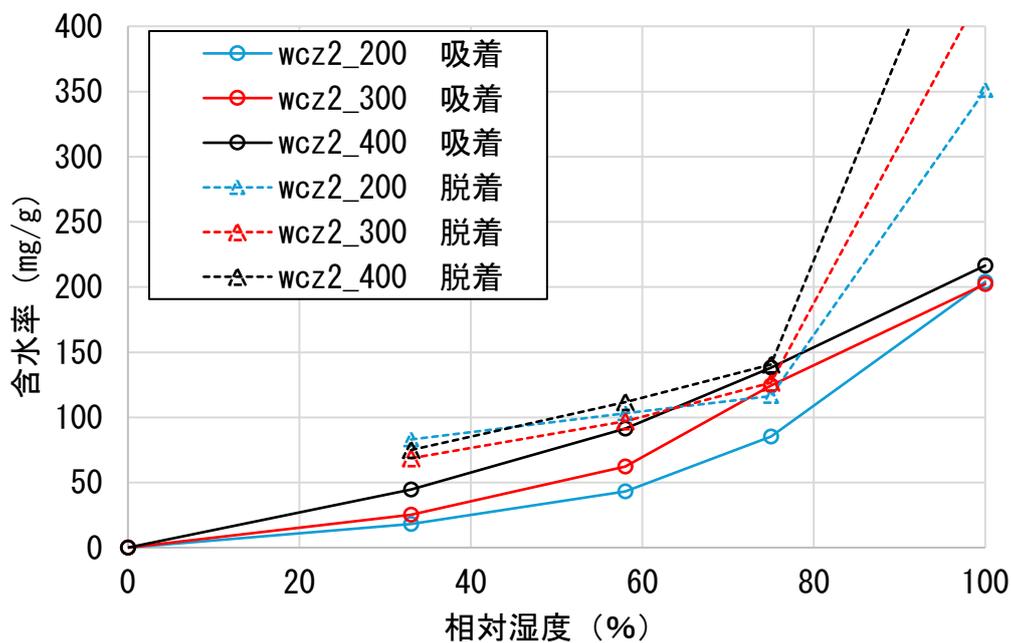


图 4- 86 吸着等温線 F

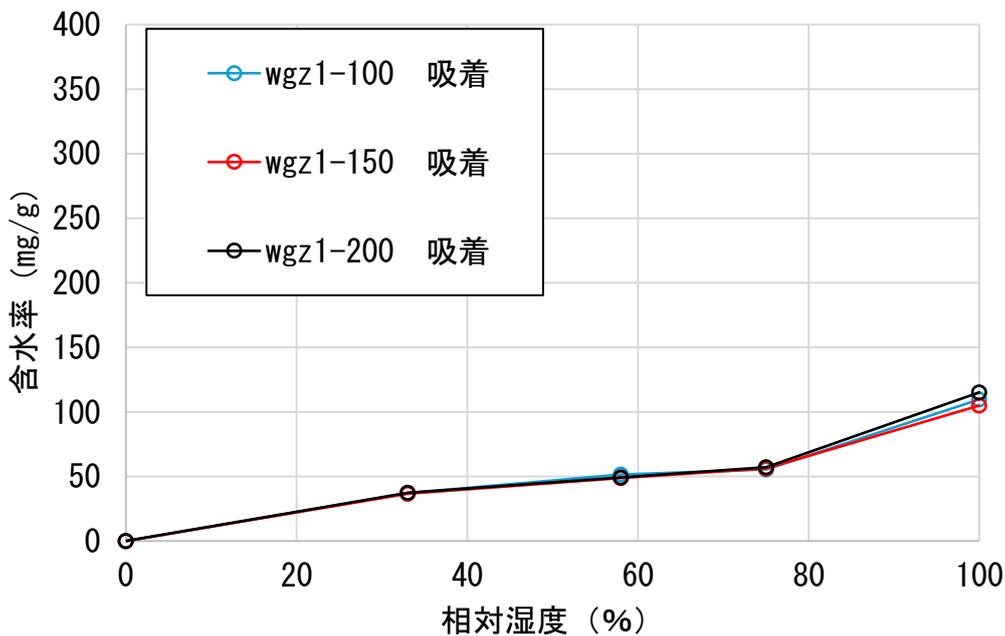


図 4- 87 吸着等温線 G

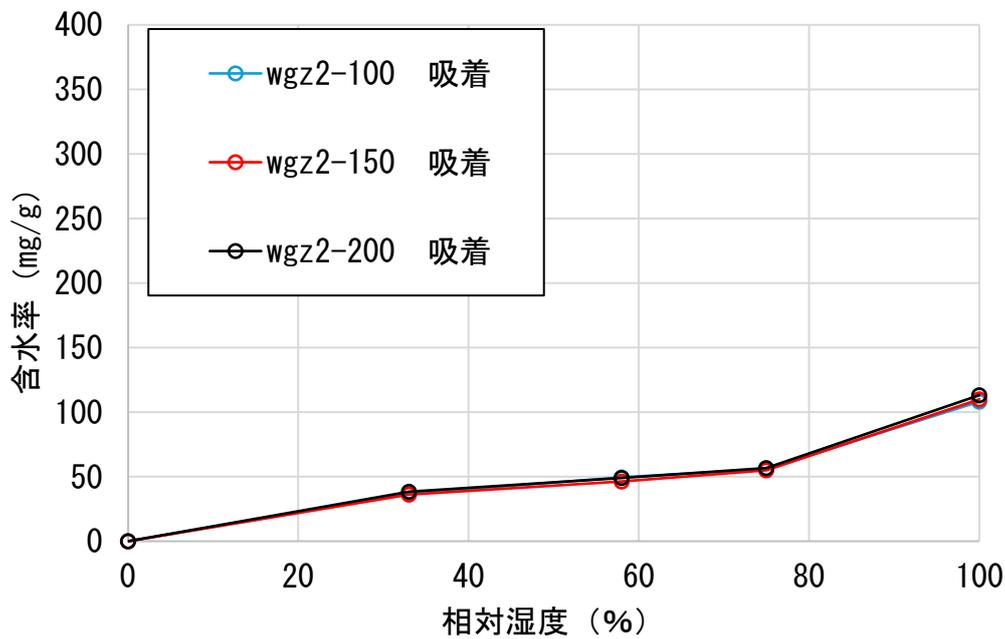


図 4- 88 吸着等温線 H

4.3.4 各試料の平衡到達速度

前項では、ブロック状試料の吸着等温線を取得し、40-70%RHの範囲のグラフの立ち上がりによる吸放湿性能について考察を行った。しかし、優れた吸放湿性能をもつはずの試料の立ち上がりが小さかったり、含水率が小さかったりした。また、水セメント比による平衡含水率に違いがみられない場合もみられた。そこで、各試料の含水率が平衡状態に達するまでの時間を計測した。

試料は4.2.1 吸放湿容量試験で使用したものをを使用した。吸放湿容量試験後の試料を105°Cに保った乾燥炉によって絶乾状態にし、質量を計測した。その後、85%RHに調湿したデシケータ内に静置し、数日ごとに質量を計測した。

結果を図4-89、図4-90、図4-91に示す。

図4-89より、普通セッコウは6日で平衡に達し、平衡到達速度が速いことが確認できる。wgf280, 340, 400は8日で平衡に達し、普通セッコウの次に平衡に達する時間が速い。また、吸湿量も非常に小さい。wcr800, 1000, 1200, wgr233, 266, 300は32日で平衡に達し、平衡到達速度は比較的遅いことが確認された。wcr800は、平衡到達速度は遅いが、普通セッコウと同等またはそれ以上の水分量を吸湿することが確認された。

吸着等温線を得湯得するために行ったブロック状試料の平衡含水率測定での平衡質量とは、一日の質量変化量比が1.5%未満になった点を用いており、日数にすると14から28日であった。そのため、本来の平衡到達までに要する時間より早く、質量測定を終了し、平衡質量とした可能性が考えられる。

図4-90より、wcf300, 500, 700は6日で平衡状態に達し、平衡到達速度が速いことが確認された。6日以降吸湿量が低下しているが、質量測定時のデシケータの開閉によって、デシケータ内部の調湿が乱れたため、吸湿量が低下したのではないかと考えられる。

図4-91より、wcz1-200, 300, 400, wcz2-200, 300, 400は41日で平衡状態に達し、平衡到達速度が遅いことが確認された。wgz1-100, 150, 200, wgz2-100, 150, 200は61日で平衡状態に達し、平衡到達速度が非常に遅いことが確認された。図4-89と同様に、平衡含水率取得の際は、日数にすると14から28日であった。そのため、本来の平衡到達までに要する時間より早く、質量測定を終了し、平衡質量とした可能性が考えられる。

結果として、wcr800, 1000, 1200, wgr233, 266, 300, wcz1-200, 300, 400, wcz2-200, 300, 400, wgz1-100, 150, 200, wgz2-100, 150, 200は、本来より小さい平衡含水率が吸着等温線に使用された可能性が考えられる。

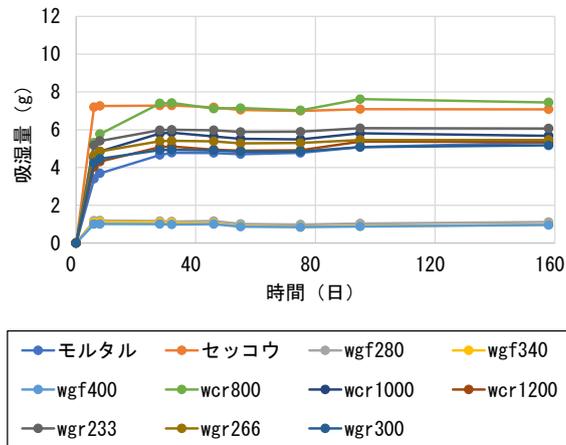


図 4- 89 平衡到達速度 A

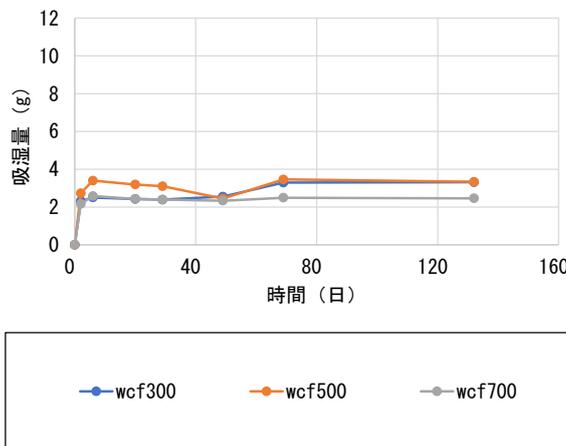


図 4- 90 平衡到達速度 B

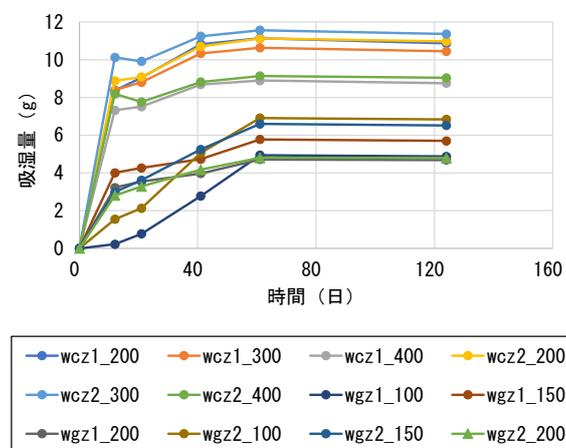


図 4- 91 平衡到達速度 C

4.3.5 吸放湿性能と吸着等温線

吸湿性能の高い $wgz1-100$, $wgz2-150$, $wcr1000$, 放湿性能の高い $wgz1-150$, $wcf500$, $wcr1000$, 試験のリファレンスとして普通モルタルの吸放湿性能を図 4-92 に示す。ブロック状の $wgz1-100$, $wgz2-150$, $wgz1-150$ の吸着等温線及び $wcr1000$, $wcf500$, 普通モルタルの吸脱着等温線を図 4-93 に示す。

$wgz2-150$ は、本試験で作製した中で最も吸湿量が多く、放湿量も比較的多い。 $wgz1-150$ の吸湿量は少ないが、放湿量は本試験で作製した中で最も多い。 $wcr1000$ は比較的吸放湿量が多い。

事業者が保つべき相対湿度は 40-70%RH の範囲であり、この範囲(本試験では 43-85%RH) の勾配が大きいほど吸放湿性能に優れた素材となる。本来、吸着等温線の取得は粉末状試料の使用が一般的であるが、より建材に近い状態であるブロック状の試料を用いて測定を実施した。図 4-93 より、 $wcr1000$ は吸放湿勾配が大きいため、吸放湿量が大きく、 $wcf500$ も放湿勾配が大きいため、放湿量が大きい結果となった。しかし、 $wgz1-100$, $wgz2-150$, $wgz1-150$ の吸湿勾配は小さく、試料間での差がほとんどみられない。これらの試料の勾配は小さいが、吸湿量や放湿量が大きい理由として吸放湿速度が大きいことが考えられる。24 時間という限定された時間の中で、例えば別の試料が 43 %RH から 50 %RH の吸着を行う一方で、 $wgz2-150$ は 43 %RH から 85 %RH の吸着を行えたのではないかと考えられる。

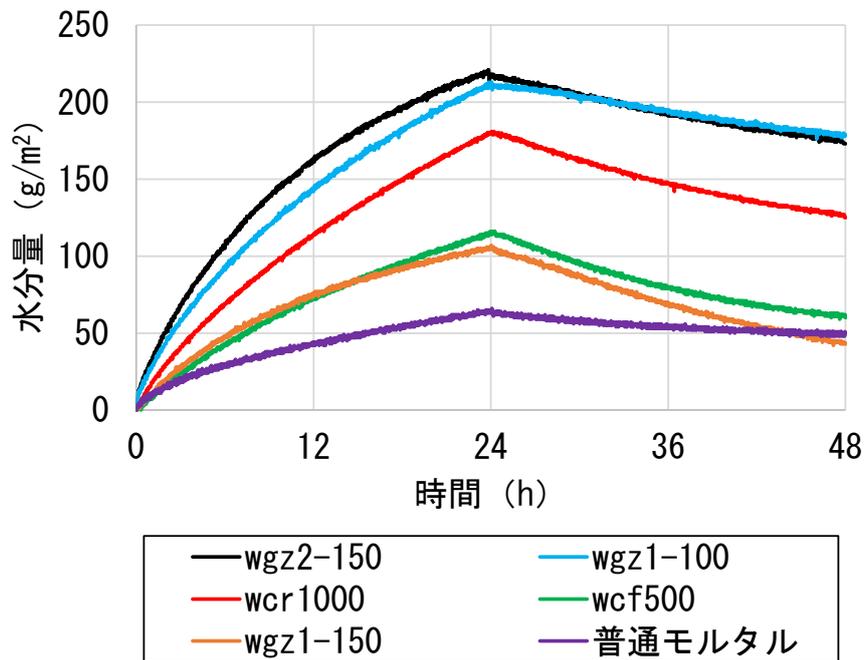


図 4- 92 各試料の吸放湿性能

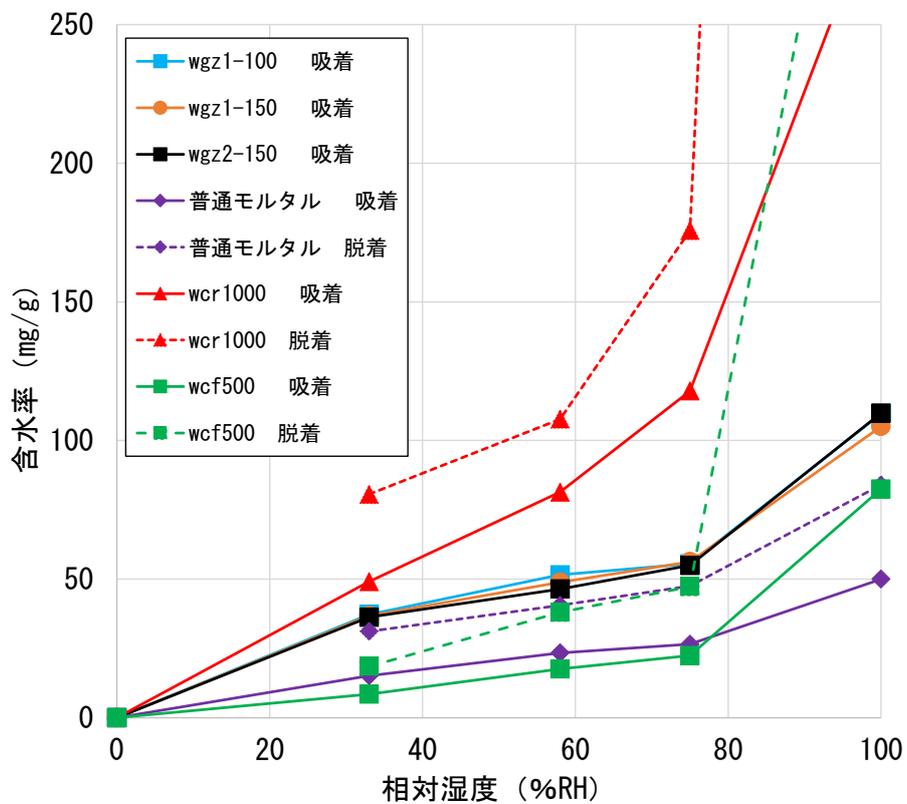


図 4- 93 各試料の吸脱着等温線

4.4 吸水速度

本研究で作製した試料は多量の毛细管空隙を有するため、吸水性能に着目した。そこで、試料への吸水速度の相対比較を行った。

4.4.1 吸水速度試験概要

40×40×160 mmの型枠に打ち込んだ試料を幅9mmに切断し40×40×9 mmに成型したあと、105℃の乾燥炉で24時間乾燥させ、その後恒温室（温度：約20℃，相対湿度：約60%）に24時間静置した状態の試料を用いた。

試料を容器に設置し（図4-94）、30mlの液状水を限りなく波が立たないように滴下した。吸水による濡れ色が試料底面から20mmまでに達する時間を測定し、吸水速度を算出した。

吸水時間の計測の様子を図4-95、使用した試料を図4-96に示す。

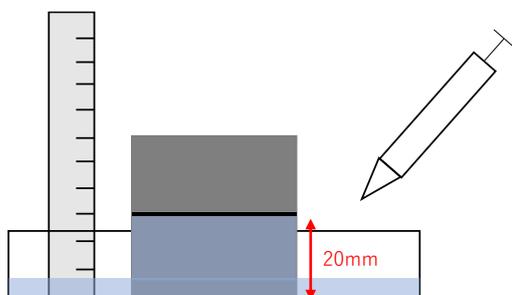


図4-94 吸水速度試験概要図



図4-95 吸水時間の計測



図4-96 吸水速度試験に使用した試料

4.4.2 吸水速度試験結果

各試料の吸水速度試験の結果を図4-97に示す。

密実な細孔構造を有する普通モルタルは、吸水速度試験を実施した20分間で、ほとんど吸水せず、吸水速度は 0.5×10^2 mm/sとなった。その他の試料は、普通モルタルと比較すると、大きい吸水速度を示した。また、最も吸水速度が大きい試料は、wgf400であり、次点

で、wgz1-150, wgz1-200, wgf340, wgz2-200 であった。普通モルタル、普通セッコウ、wgz1 - 100, 150, 200 を除くすべての試料は、水セメント比が大きくなるにつれて、吸水速度が大きくなる傾向が確認された。骨材として自身が吸着性を持つ珪藻土を使用し、水セメント比を大きくしたことで多量の毛細管空隙を獲得した wcr800, 100, 1200 の吸水速度に期待していたが、水セメント比の小さい wgr300 と同程度、あるいは以下の吸水速度となった。また、結合材として水とセッコウを使用した wgf280, 340, 400, wgz1-150, 200, wgz2-200 より吸水速度が小さい結果となった。本試験では、結合材として水とセメントを使用するより、水とセッコウを使用した方が吸水速度は大きくなる結果となった。

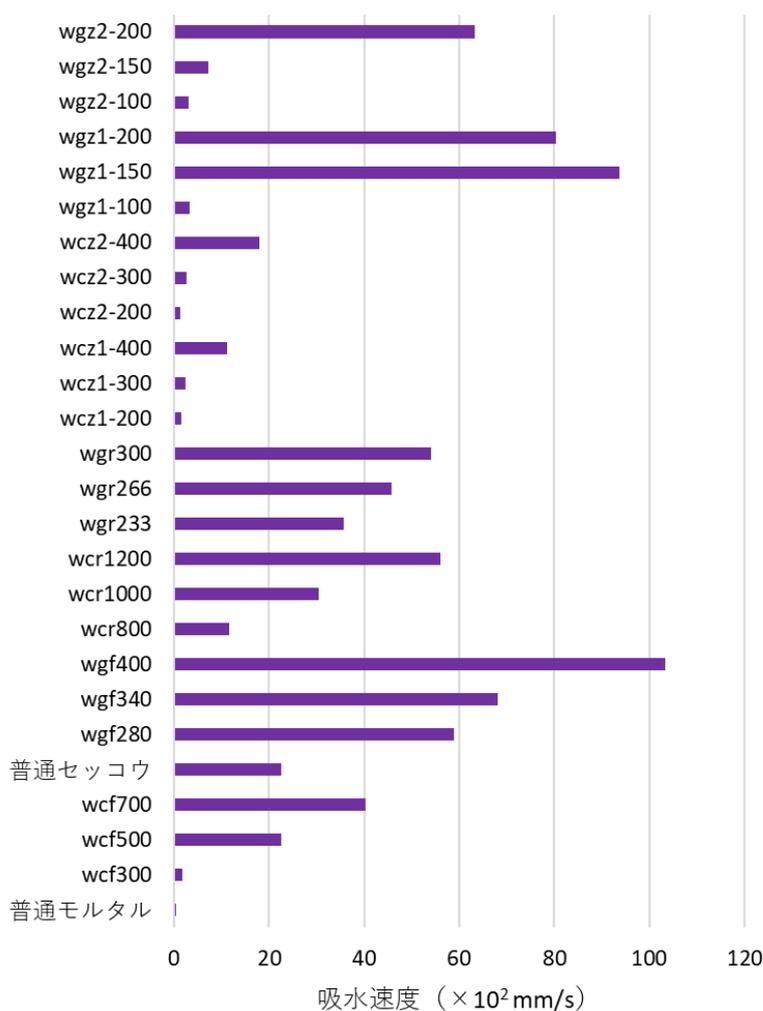


図 4- 97 吸水速度試験結果

4.4.3 吸水速度と細孔径

吸水速度試験の結果から、調合による吸水速度の差が顕著であることがわかったため、同じく調合による差が顕著であった細孔径分布との関係性があるのではないかと考えた。

コンクリートやモルタルへの水の浸透は毛細管現象が起こる空隙によって行われる。毛細管現象が起こる空隙は毛細管空隙と呼ばれ、大きさはおよそ 0.01~10 μm である。毛細管空隙の範囲を参考に吸水速度と細孔径の関係を調査した。

結果を図 4- 98~図 4- 105 に示す。

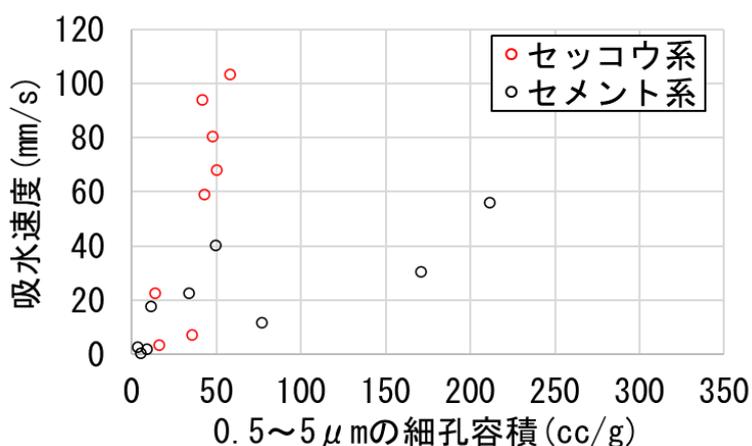


図 4- 98 吸水速度と細孔径の関係 A

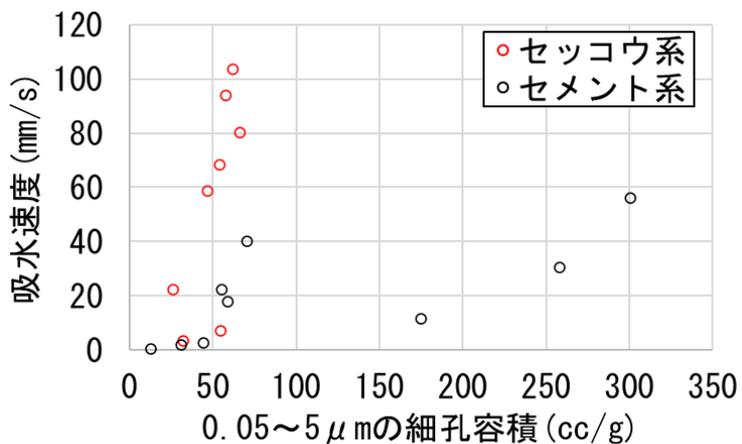


図 4- 99 吸水速度と細孔径の関係 B

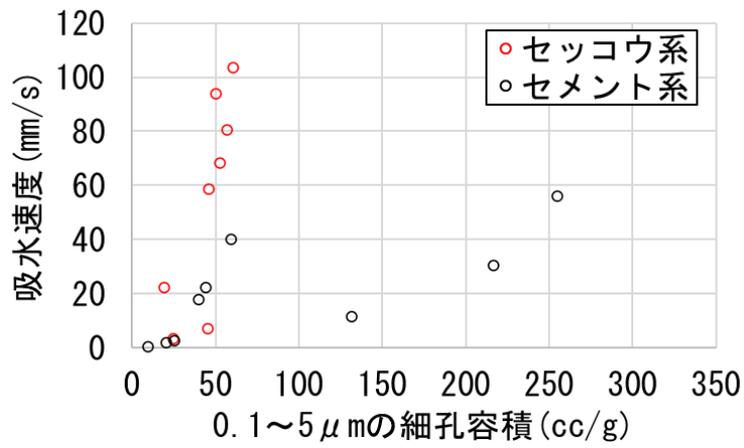


図 4- 100 吸水速度と細孔径の関係 C

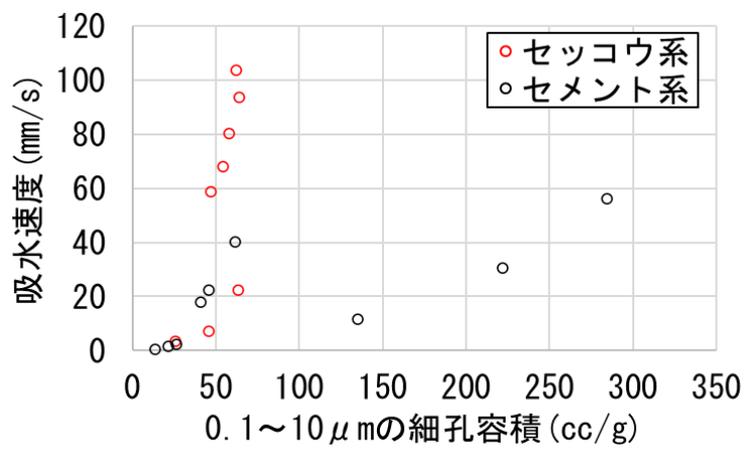


図 4- 101 吸水速度と細孔径の関係 D

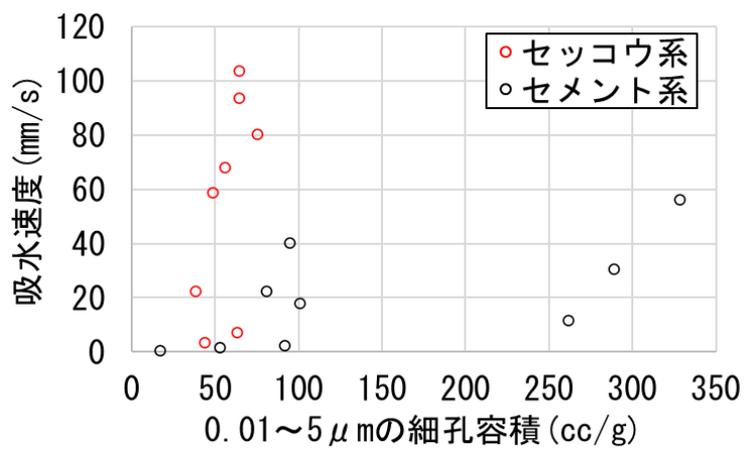


図 4- 102 吸水速度と細孔径の関係 E

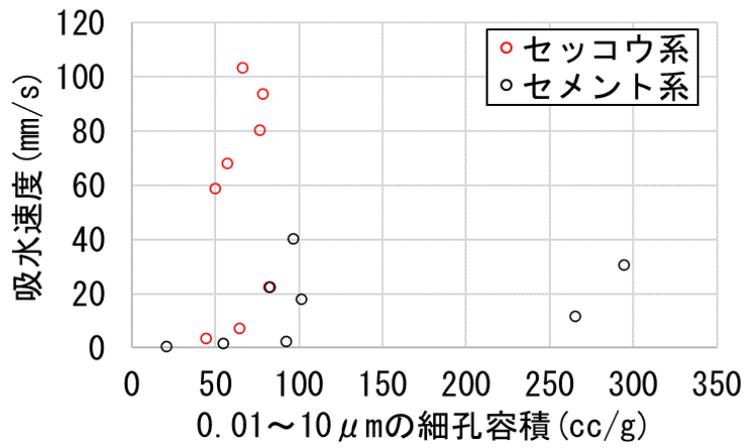


図 4- 103 吸水速度と細孔径の関係 F

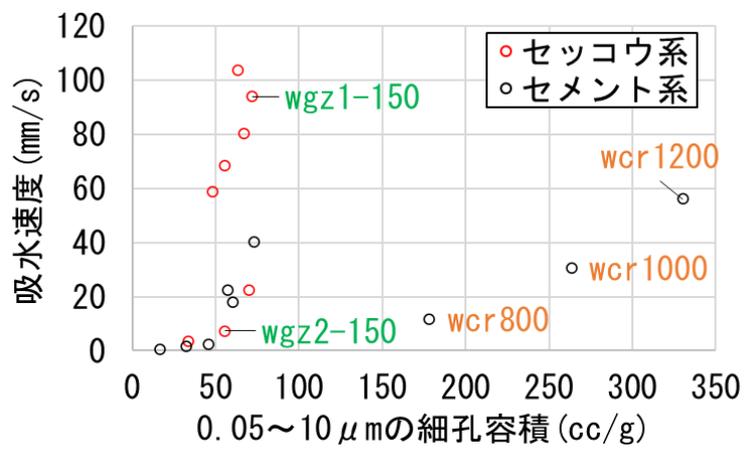


図 4- 104 吸水速度と細孔径の関係 G

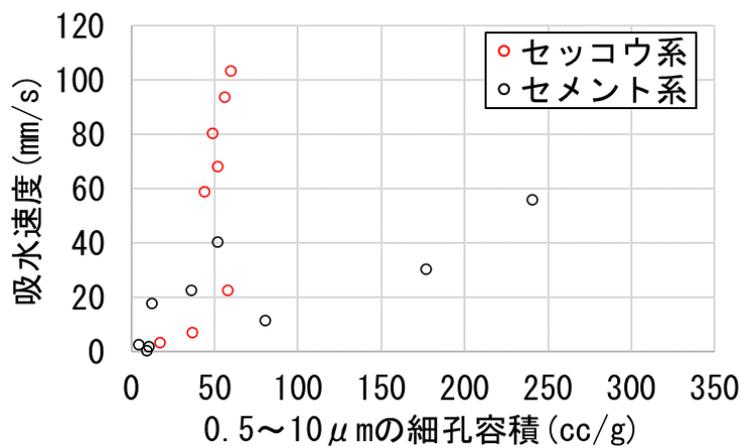


図 4- 105 吸水速度と細孔径の関係 H

図 4- 98～図 4- 105 より、ばらつきはあるが、細孔容積が大きくなるにつれて吸水速度は大きくなる傾向がみられる。すべての図中において、細孔径が小さい側に集合している部分と細孔径が大きい側に 2 点あるいは 3 点ほど独立している部分がみられる。独立した部分の試料は、wcr800, 1000, 1200 であり、図 3- 10 より、細孔容積が非常に大きいことがわかる。wcr800, 1000, 1200 を除き、最も相関がみられるのは 0.05～10 μ m の細孔容積と吸水速度の関係を示す図 4- 104 である。0.01～10 μ m の細孔容積と吸水速度の関係を示す図 4- 103 は、図 4- 104 と比較すると、0.01～0.05 μ m 分の毛細管空隙の容積が増加しているが、相関にばらつきがみられる。

最も相関がみられる図 4- 104 より、0.05～10 μ m の細孔容積が 150 μ m 以上の wcr800, 1000, 1200 は、水セメント比が大きいほど細孔容積が大きくなり、吸水速度が大きくなる。それ以外の各試料は、細孔容積が 100 μ m 以下と小さいが、細孔容積が大きくなるにつれて吸水速度が大きくなる。特に、セッコウ系試料において、細孔容積による吸水速度の増減値が大きい傾向がみられる。wcr800, 1000, 1200 について、0.05～10 μ m の細孔容積が大きいわりに吸水速度が大きくない理由としては、珪藻土自身の持つ微細構造が 0.05～10 μ m の細孔容積に十分に反映されたが、結合材によって水が通る孔路構造を阻害してしまったためだと考えられる。

また、wgz1-150 と wgz2-150 は粒径が異なるゼオライトを骨材として用いた同一調合割合の試料であるが、wgz1-150 は wgz2-150 より、0.05～10 μ m の細孔容積がおおよそ 16 cc/g 大きく、吸水速度はおおよそ 86 mm/s 大きい。z2 (ゼオライト: 粒径 65 μ m 以下) を使用した wgz2-150 は、粒子間の空隙が小さくなるため充填構造がより緻密になる一方で、z1 (ゼオライト: 粒径 65～250 μ m) を使用した wgz1-150 は、構造の緻密さは劣るが細孔容積が大きいため、吸水速度が大きくなったと考えられる。

野田ら⁵⁾によると、既往の研究において、吸水現象は高含水率領域においては毛管水移動、低含水率領域では水蒸気拡散が主であるとされている。大きい径の細孔の増加により透湿率が大きくなり、小さい径の増加により毛管力は大きくなるが、管壁からの摩擦抵抗が増加するため、水分移動は抑制されるとされている。そのため、細孔容量が大きいと体積が大きくなるために拡散した水分子が管壁に衝突する回数が小さくなるために管壁からの引力を受けにくく吸着が生じにくくなる考えられる。つまり、細孔容量が大きいと、吸着が起きにくいという考えから、水分移動の駆動力が発生しがたい状況になり、吸水速度が減少すると考えられる。以上の考察から、wcr800, 1000, 1200 の吸水速度がそこまで大きくならなかった原因として、細孔容量が非常に大きいため、吸着が生じにくく、水分移動が活性化しなかったのではないかと考えられる。

4.4.4 吸水量試験概要

吸水速度試験は、試料を容器に設置し、30ml の液状水を限りなく波が立たないように滴下し、吸水による濡れ色が試料底面から 20mm までに達する時間を測定した。吸水量試験は、

その後、液状水の滴下から 20 分後に試料を容器から取り出し、試料表面の水滴をペーパータオルで拭き取り、質量を測定した。試験後の試料の質量と絶乾状態の試料の質量から 20 分間での吸水量を算出した。20 分間での吸水量を 20 分間吸水量とする。また、ほとんどすべてのセメント系試料が、20 分以内に試料表面すべてが濡れ色に覆われたため、試験時間を 20 分とした。

4.4.5 吸水量試験結果

各試料の吸水量試験の結果を図 4- 106 に示す。

普通セッコウを除くセッコウ系試料は、20 分間の間に容器内の液状水に溶け出て形が崩れてしまったため、データが得られなかった。形が崩れた時の様子を図 4- 107 に示す。

セッコウの化学組成式は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表され、結晶格子の中に水分子を保持し、親水性が高い。セッコウ系試料は、普通セッコウほど分子同士の結合力が強くない。そのため、水分子を受け取った際に、アルカリ性金属であるセッコウは水と反応して水酸化ナトリウムを生成する反応によって、水に溶解したのではないかと考えられる。

データを得られたセメント系試料の中で、骨材として珪藻土、結合材として水とセメントを使用した wcr1200 が最も 20 分間吸水量が大きく、次いで wcr1000, wcr800 が大きい結果となった。図 3- 10 より、wcr800, 1000, 1200 の細孔容積は、他の試料と比較して最も大きく、試料の細孔に水を吸収するため、この結果は妥当といえる。また、wcf, wcr, wcz1, wcz2 系の試料において、水セメント比が増加するにつれて、20 分間吸水量も増加することが確認された。図 3- 10 より、細孔容積も wcr800, 1000, 1200 の順に大きいことが確認できるため、細孔容積が増加するほど、20 分間吸水量は大きくなるといえる。

wcz1 と wcz2 系の試料は水セメント比と骨材セメント比が同一で、骨材として使用した粒子の大きさのみ異なる試料である。wcz1 は z1 (ゼオライト：粒径 65~250 μm)、wcz2 は z2 (ゼオライト：粒径 65 μm 以下) を骨材として使用している。そのため、wcz1 と wcz2 の 20 分間吸水量は、使用骨材の大きさにより異なっている。wcz1-200 は wcz2-200 よりおよそ $6.5 \times 10^5 \text{ g/mm}^3$ ほど大きい。wcz1-300 は wcz2-300 よりおよそ $3.7 \times 10^5 \text{ g/mm}^3$ ほど小さい。wcz1-400 は wcz2-400 よりおよそ $6.4 \times 10^5 \text{ g/mm}^3$ ほど小さい。水セメント比 200%と小さいときは、wcz1-200 の 20 分間吸水量が大きく、水セメント比が 300%, 400%と大きいときは、wcz2-300, wcz2-400 の 20 分間吸水量が大きくなっている。また、wcz2 は水セメント比の増加に対する 20 分間吸水量の増加量が大きい。

wcr800, 1000, 1200 は、他の試料と比較すると、水セメント比の増加に対する 20 分間吸水量の増加量が小さい。これは、wcr 系の試料の吸水性能は骨材として使用した珪藻土の細孔による影響が大きく、水とセメントの結合材によって生成した充填構造による影響は小さいためだと考えられる。

wcf500 と wcf700 は、水セメント比が異なるが、20 分間吸水量はわずかに wcf700 が大きいと同程度である。図 3- 8 より、wcf700 の細孔径のピークが wcf500 の細孔径のピーク

より大径側にあるが、細孔容積は同程度である。

wcr系の試料やwcf700は、20分間吸水量と細孔容積との間に関係性がみられる。そこで、20分間吸水量と各試料の全空隙量の関係を図4-108に示す。図4-108より、20分間吸水量と全空隙量は相関関係がみられる。総空隙量が増加するにつれて、20分間吸水量は増加する傾向が確認された。

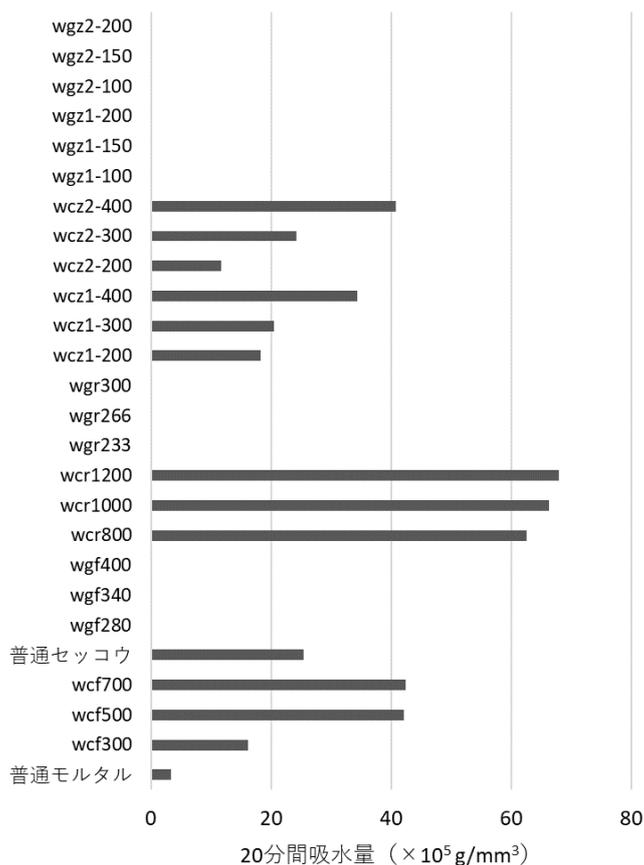


図 4- 106 吸水量試験結果



図 4- 107 吸水量試験でのセッコウ系試料の様子

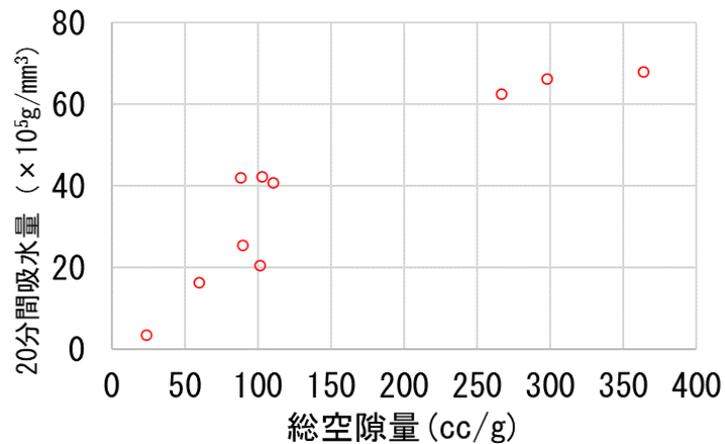


図 4- 108 20 分間吸水量と全空隙量の関係

4.5 圧縮強度

4.5.1 圧縮強度試験概要

40×40×16 mm の型枠に打設した試料（ブリーディングにより試料高さはそれぞれの調合で異なる）を幅 40 mm に切断し 40×40×H mm に成型したあと、40×40 mm の面に加圧版を設置し、0.125 N/mm²/s の速度で載荷した。本試験に使用した試料を図 4- 109 に示す。

4.5.2 圧縮強度試験結果

作製した各試料の圧縮強度を図 4- 110 に示す。普通モルタルの圧縮強度がおよそ 25 N/mm² であるが、提案した調合で作製した試料の圧縮強度は普通モルタルに及ばなかった。普通セッコウの圧縮強度はおよそ 10 N/mm² であり、wcf300, wcz1-200, wcz2-200 が同程度の圧縮強度を有していた。wcf300 の細孔径分布（図 3- 8）より、細孔容積が小さく、0.8～



図 4- 109 圧縮強度試験に用いた試料

0.9 μm あたりにわずかにピークがみられる一方、普通セッコウは 8 μm あたりにピークがみられる。細孔容積は、普通セッコウの方が多い。

使用材料は等しく、水セメント比が異なる試料間で圧縮強度を比較すると、すべての試料で、骨材を接着するために混合した結合材の水セメント比が小さくなるにつれて、増加している。これは、水結合材比の増加により細孔容積が増加したことによるものだと考えられる。z1（粒径 65~250 μm ）と z2（粒径 65 μm 以下）のゼオライトを骨材として使用した試料である wgz1 と wgz2 は、水セメント比が低下するにつれて圧縮強度は増加している。しかし、wgz1 に対して、wgz2 の方が圧縮強度の増加量が大きい。また、z1（粒径 65~250 μm ）と z2（粒径 65 μm 以下）のゼオライトを骨材として使用した試料である wcz1 と wcz2 は、水セメント比が低下するにつれて圧縮強度は増加している。しかし、wcz1 に対して、wcz2 の方が圧縮強度の増加量が大きい。このことから、粒径の小さい z2（粒径 65 μm 以下）のゼオライトを骨材として使用すると、z1（粒径 65~250 μm ）を使用した場合より、圧縮強度が大きくなることが確認された。

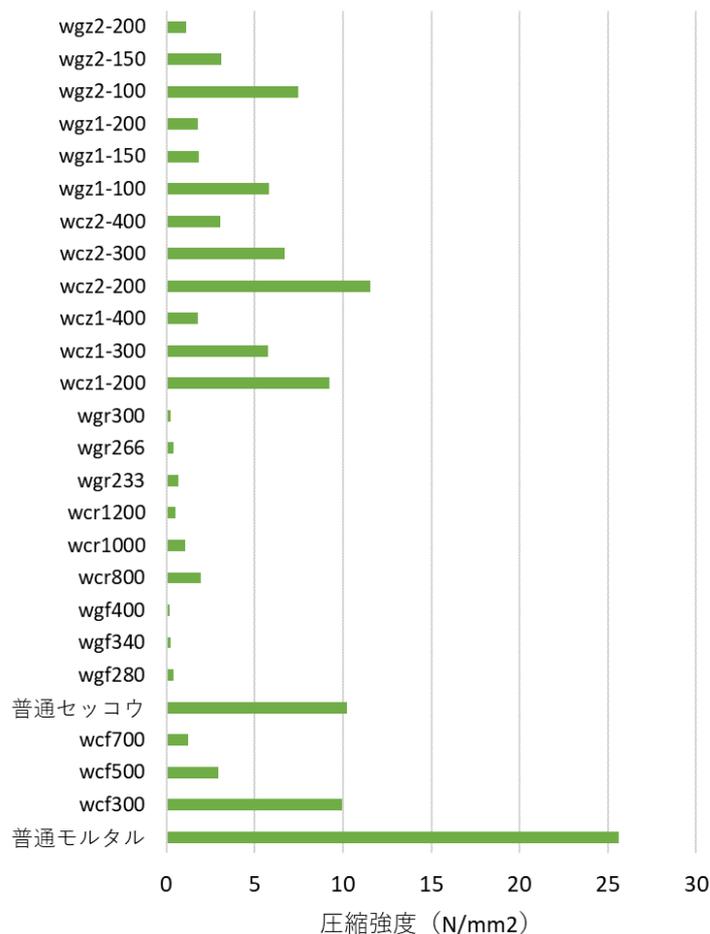


図 4-110 各試料の圧縮強度試験

4.5.3 圧縮強度と細孔径

圧縮強度試験の結果から、調合による圧縮強度の差が顕著であることがわかったため、同じく調合による差が顕著であった細孔径分布との関係を調査した。

羽原らはモルタルの $50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ の毛細管空隙量と圧縮強度に相関があると報告している⁶⁾。羽原らの報告を参考に、異なる細孔範囲で圧縮強度と細孔径の関係を調査した。結果を図 4-111～図 4-119 に示す。

すべての図において、細孔容積が増加するにつれて圧縮強度が減少する傾向がみられたが、図 4-111 から図 4-119 の中で、際立った相関がみられるのは、図 4-116 と図 4-119 である。さらに、図 4-119 の方が強い相関がみられる。図 4-119 より、結合材の種類によらず $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の細孔容積が増加するにつれて圧縮強度が減少する傾向がみられる。セッコウ系試料は $30\sim 70\text{ cc/g}$ あたりに集合している一方、セメント系試料は $0\sim 300\text{ cc/g}$ の範囲に幅広く分布している。しかし、 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の細孔容積が増加するにつれて圧縮強度が減少する傾向がみられるという知見は、セメントだけでなくセッコウに対しても適用できることが確認された。また、 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の細孔容積が増加するにつれて圧縮強度が減少する傾向は羽原らの報告とおおむね合致していることが確認された。また、普通強度コンクリートは、直径 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の細孔のうち、主に骨材-セメントペースト界面の遷移帯を形成する空隙量に依存するという橋田浩の報告⁷⁾とも合致していることが確認された。

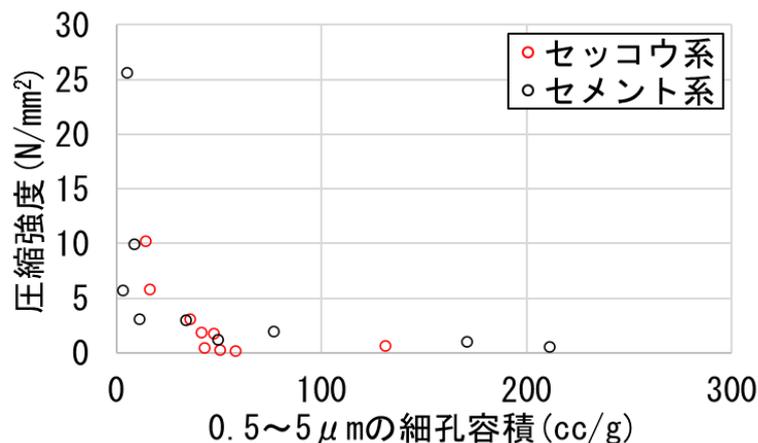


図 4-111 圧縮強度と細孔径の関係 A

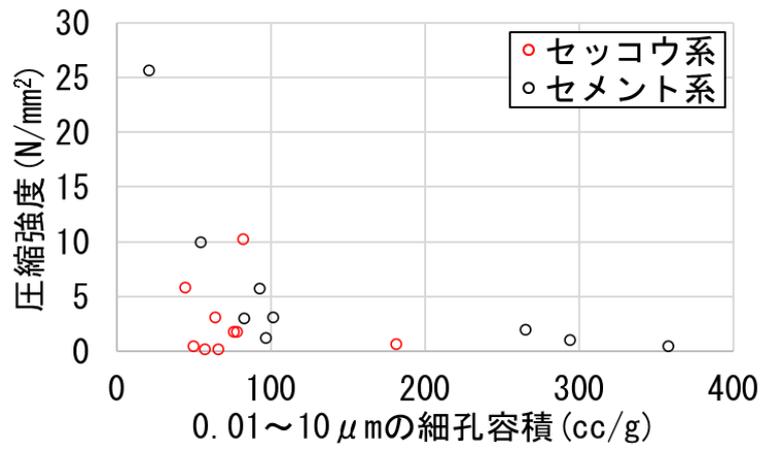


図 4- 112 圧縮強度と細孔径の関係 B

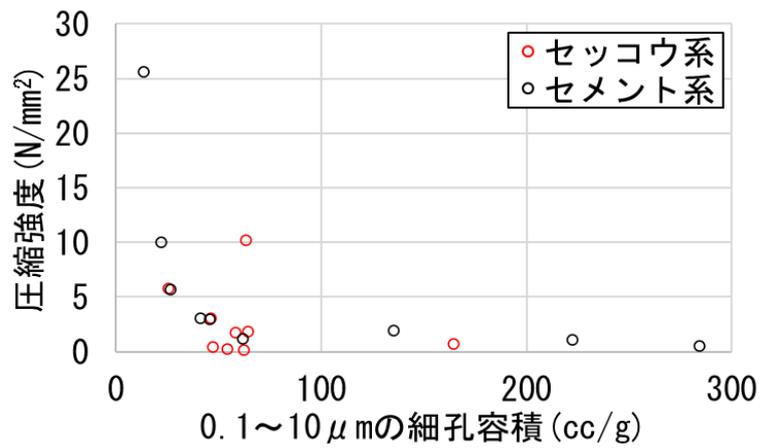


図 4- 113 圧縮強度と細孔径の関係 C

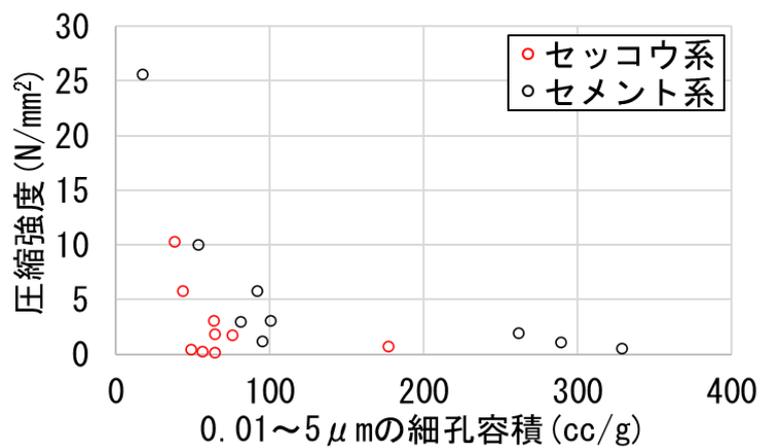


図 4- 114 圧縮強度と細孔径の関係 D

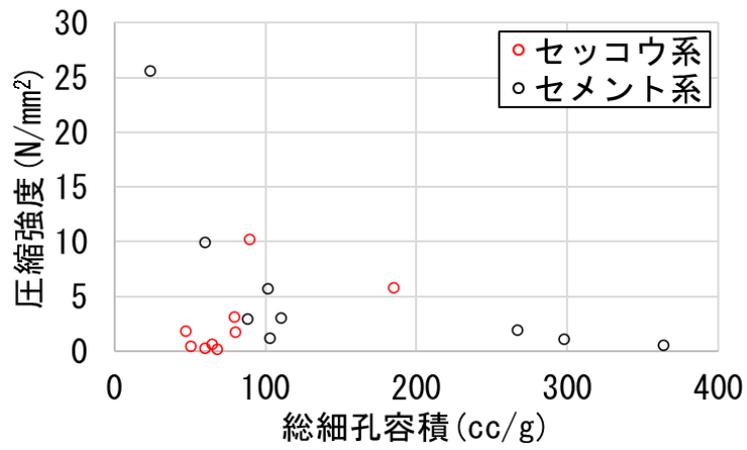


図 4- 115 圧縮強度と細孔径の関係 E

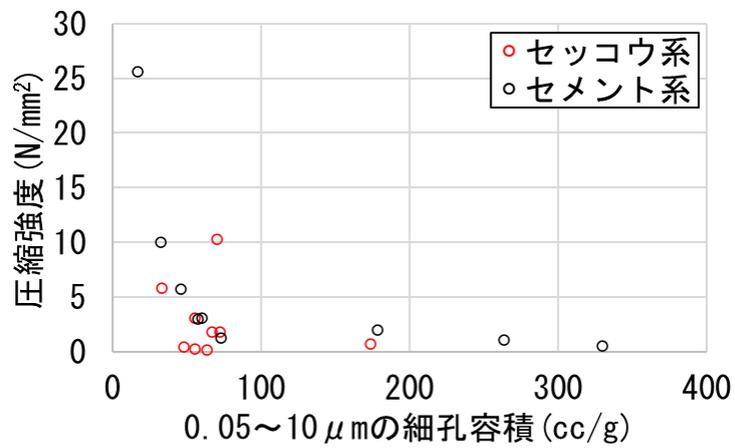


図 4- 116 圧縮強度と細孔径の関係 F

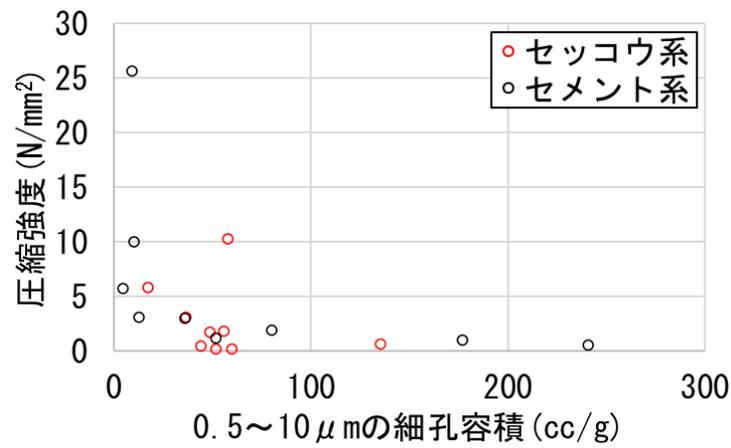


図 4- 117 圧縮強度と細孔径の関係 G

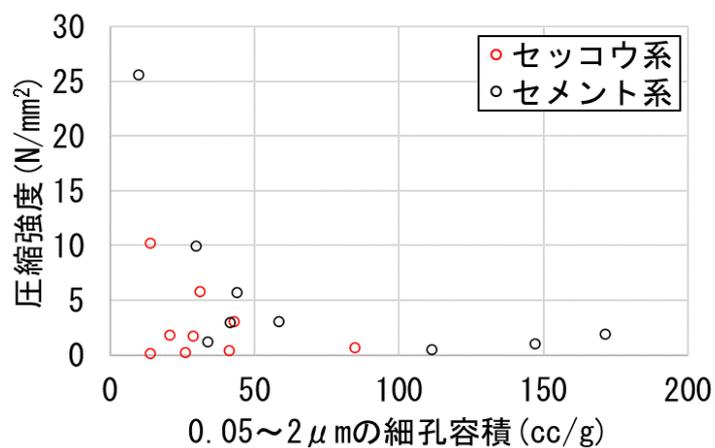


図 4- 118 圧縮強度と細孔径の関係 H

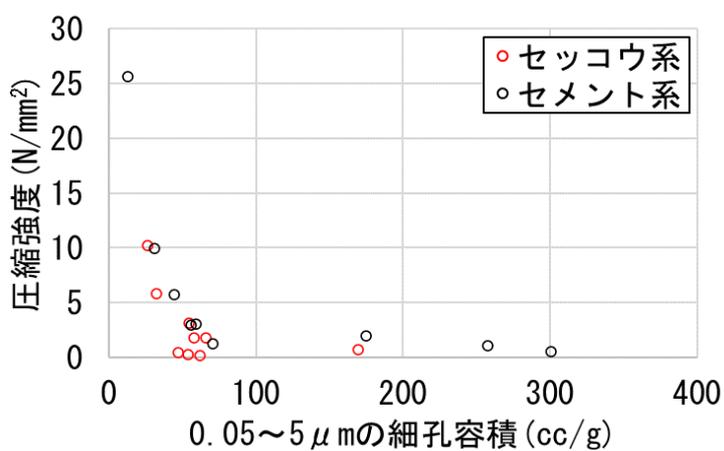


図 4- 119 圧縮強度と細孔径の関係 I

第4章の参考文献

- 1) 福水浩史, 横山茂, 北村和子: アロフェン系調湿建材に関する研究—調湿建材の材料設計—, 環境資源工学 52: 128-135, 2005
- 2) 森島慎太郎, 山口信, 趙志成: ポーラスモルタル板の基本的吸放湿性能に及ぼす各種要因の影響, Cement Science and Concrete Technology, Vol.71
- 3) 日本工業規格: JIS A 1470-1 「調湿建材の吸放湿性 試験方法—第 1 部: 湿度応答法」, 2014
- 4) 佐野博昭, 山田幹雄, 小竹望, 尾形公一郎, 川原秀夫: 加熱法を用いた廃石膏ボード由来再生石膏の半水石膏含有率の推定, 土木学会論文集 C (地圏工学), Vol.75, No.4, 430-442, 2019
- 5) 野田貴之, 福山智子, 長谷川拓哉, 千歩修: 実構造物から採取したコンクリートコア供試体における吸水性状と細孔構造の相関性についての検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, 2015
- 6) 事務所衛生基準規則: 昭和四十七年労働省令第四十三号
- 7) 羽原俊祐, 沢木大介: 硬化コンクリートの空隙構造とその物性, Gypsum & Lime No. 240, 1992
- 8) 橋田浩: 細孔空隙構造からのコンクリートの各種特性の形成機構に関する検討, 清水建設研究報告, 第 63 号, 平成 8 年 4 月

第5章 結論

5.1 まとめ

本研究では、調湿性能を有する高機能材料の開発を目的とし、調合の提案、細孔径分布の取得、吸放湿性能評価などの様々な試験、検討を行った。

各章についてまとめたものを以下に示す。

第1章 序論

本研究の背景と目的を示し、閉鎖型住宅の問題点を提起し、珪藻土などの多孔質材料を使用した調湿建材を作製する有用性をまとめ、最後に本論文の構成を示した。

第2章 既往の研究

モルタル内部への水分移動、市販の調湿建材、一般的に行われている吸水試験や吸放湿試験について調査した結果を示した。

第3章 材料設計による細孔径分布の制御

単一粒径の粒子を使用した充填構造により、単一の空隙径を有する空隙構造の再現を検討し、粒子間同士を結合するための適切なセメント量及びセッコウ量、水和反応量の検討を行った。また、多孔質材料として自身が微細孔な空隙構造を持つ珪藻土とゼオライトの微粉末を細骨材として使用し、空隙の連続性を確保するために粒子間の細孔をできるだけ埋めないように結合する方法を検討し、細孔径分布を取得した。

【実験結果：単一粒径粒子の使用による単一の細孔径の獲得】

作製した試料の細孔径分布は、市販の珪藻土マットと同じく $1\mu\text{m}$ にピークを有し、その細孔容積量は珪藻土マットと比較しても大きな値を示した。この結果より、本試験で提案した、フライアッシュを細骨材として使用し、フライアッシュの充填空隙を埋めない程度に硬化させるという手法は、おおよそ狙い通りに毛細管空隙を制御できることが確認された。また、フライアッシュを接着するために混合したセメントペーストの水セメント比が小さくなるにつれて空隙径のピークが細孔側にシフトしていく傾向が確認された。

【実験結果：珪藻土，ゼオライトを使用した材料】

作製した試料は，マイクロオーダーに細孔径のピークを有し，細孔容積量も多く，ナノオーダーの細孔容積量はわずかであった。骨材として珪藻土 (r)，結合材として水 (w) とセメント (c) を使用した wcr 系の試料は，ナノオーダーの細孔径とマイクロオーダーの細孔径にそれぞれピークを有し，珪藻土自身のもつ微細孔な空隙構造を活かしつつ，粒子間の細孔をできるだけ埋めないように結合できた。ゼオライトを使用した試料の細孔径分布には，ゼオライト自身のもつナノオーダーの空隙構造の影響は現れず，1~8 μm に細孔径のピークを有する結果となった。

多孔質材料を骨材として使用し，骨材間の充填空隙を埋めない程度に硬化さるという手法は，ナノオーダーの細孔にほとんど寄与しないものの，マイクロオーダーの連続空隙を人為的に生成でき，これにより吸放湿性能の向上を図ることが可能であった。

第4章 調湿にかかる性能評価

提案した調合の試料の細孔構造が調湿性能の向上に与える影響を確認し，細孔構造と調湿性能の関係について考察を行った。また，得られた細孔径分布に多くの毛細管空隙が確認されたため，吸水性能を評価する試験を実施し，考察を行った。

【実験結果：吸放湿性能】

作製した試料の一部を除くすべてに吸放湿量および吸放湿速度の向上が確認された。骨材としてゼオライト (z) を使用した試料の中に，普通モルタルと比較して，吸湿量はおよそ 3.4 倍，放湿量はおよそ 3.6 倍を示す試料が確認され，ゼオライトを骨材として使用した場合の吸放湿量の向上を明らかにした。また，0.075 μm 以下の細孔容積の増加にしたがって吸湿量は増加する傾向が確認された。

作製した試料の中に，普通モルタルと比較して，吸湿速度はおよそ 3 倍，放湿速度はおよそ 2 倍を示す試料が確認された。また，0.03 μm 以上の細孔容積が増加するにしたがって放湿速度が増加する傾向が確認された。

より優れた吸放湿性能を獲得するためには，毛細管凝縮に関係するナノオーダーの細孔とマイクロオーダーの細孔がバランスよく分布し，細孔容積が大きい細孔構造の生成が重要であると考えられた。

【実験結果：吸水性能】

作製した試料すべての吸水速度が向上し，普通モルタルより 100 倍以上の吸水速度を示す試料が確認された。セッコウ系試料の吸水速度が非常に大きい結果となった。wcr 系試料を除いて 0.05~10 μm の細孔容積の増加にしたがって吸水速度が増加する傾向が確認された。また，総空隙量が増加するにしたがって 20 分間吸水量が増加する傾向が確認された。

【実験結果：圧縮強度】

作製した試料すべての圧縮強度は，普通モルタルと比較して 1/100~45/100 程度となった。また，0.05~5 μm の細孔容積が増加するにしたがって圧縮強度が減少する傾向が確認された。

5.2 今後の課題

本研究では、細孔径を制御し、多孔質材料を骨材として使用することで優れた調湿性能を有する建築材料を開発し、セメント系材料やセッコウ系材料の用途の拡大の可能性が示された。しかし、本研究ではいくつか検討できなかったことや実験の改善すべき点がある。そこで、今後の課題について述べる。

(1) 吸放湿容量試験について

第4章で実施した吸放湿容量試験は、JIS A 1470-1：湿度応答法に準じた方法により実施した。しかし、本来12時間周期である部分を都合上、24時間周期に変更した。また、吸放湿の1サイクルが終了した時点で、試料の蓄湿量が30%を上回る場合は、30%以下となるまでサイクルを繰り返す必要があったが、ほとんどの試料は2サイクル以上実施せず、2つの試料のみ実施した。4サイクルのデータが得られた2つの試料は3サイクル以降に蓄湿量が30%以下となっていたため、2つの4サイクル分のデータをもとに、1サイクル目のデータから4サイクル目のデータを予測するシミュレーションを試みた。吸着等温線とみかけの水分拡散係数を用いて、シミュレーションを検討したが、精度を欠いており、再検討せざるを得なかった。原因として、吸着等温線の値が正しくないことが考えられた。吸着等温線の値により左右される個所があり、結果が変わっている可能性がある。これは、本研究で実施した平衡含水率測定において、試料重量の平衡状態を正確に測定すべきであり、平衡状態になるまでにより時間を要する必要があったと考えられる。

(2) より優れた吸放湿性能の獲得に向けて

より優れた吸放湿性能を獲得するためには、毛細管凝縮に関係するナノオーダーの細孔とマイクロオーダーの細孔がバランスよく分布し、細孔容積が大きい細孔構造の生成が重要であると考えられる。吸着面積を増加させるためには、ナノオーダーの細孔を増やし、細孔容量を増やす必要がある一方で、水分が移動する通り道となるマイクロオーダーの細孔も増やす必要があると考える。ナノオーダーとマイクロオーダー両方の細孔を有し、最もバランスの取れた細孔構造を発現させる調合を使用材料から検討し、考え直すことも重要であった。また、本研究でのナノオーダーの細孔は、珪藻土やゼオライトに依存しており、セメントペーストやセッコウペーストでの再現はできなかった。しかし、普通コンクリートや普通モルタルの細孔構造には、ナノオーダーの細孔が存在しているため、不可能ではないと考えられる。結合材と細骨材の比率、そして養生方法や期間を再検討し、さらなる吸放湿性能の獲得に向けて改善の余地が大いにあると考える。

(3) 圧縮強度の獲得に向けて

本研究で作製した材料は圧縮強度が低い結果となった。吸放湿性能を向上させるにはどうしても細孔を増加させる必要があるが、圧縮強度は細孔の増加に伴い減少し、互いを両立させることは困難であった。しかし、実際に市場に流通している調湿建材の製造方法を参考

に、圧縮強度と吸放湿性能は両立可能であると考えられる。例えば、ALC やケイカル版などの建材の製造に広く用いられている水熱反応を利用する技術である。井須りによると、原料粒子間隔などの水熱反応場の制御を行うことによって、生成するハイδροガーネットをナノメートルに微細化し、強度発言左折ことが可能になると報告されている。また、土を低温で焼き固めて生成されるエコカラットは、鹿沼土に加えて陶磁器用原料粘土と廃ガラスを主要原料とし、約 900°C で低温燃焼することで生成される。この方法により、調湿性能と強度を両立させることが可能になったと報告されている。セメントの硬化とは異なるが、養生温度の検討などに利用できるのではないかと考える。

第5章の参考文献

- 1) 井須紀文：住空間材料の表面技術，J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.総説 40(3) 187-194，2006

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。指導教官の寺本篤史准教授からは多大なご指導を賜り、時には過去文献を紐解くヒントなどもご教示いただき感謝の念に堪えません。ありがとうございました。研究の実施にあたり、東京大学、山梨大学の皆様には実験機器を貸していただき、貴重なデータ収集にご協力いただいたことに改めて感謝致します。また、研究室の先輩方、同期ならびに後輩へお礼申し上げます。研究や論文作成など、ご指導、ご協力いただきありがとうございました。最後に、本研究ならびに学業全般にわたって経済的・心身的に支援して下さる家族に深く感謝し、お礼を申し上げます。