

NEDO ○ 杉野秀明

産総研 相馬奈歩

産総研 小畑良洋

産総研 金山公三

1 緒 言

木質材料は加工過程において加熱されることが多いため、木材の物理特性に与える熱の影響について多くの研究がなされている。一般的に、木材は加熱されることにより吸湿性は低下し、加熱条件により動的ヤング率、圧電率、結晶化度の向上が見られるが、機械的性質は低下するとされている。また寸法安定性の向上や木材の横圧縮変形の固定化など性能の向上を目的とした加工方法も検討されている。

その一方では、「木材の不安定状態」に関する研究が盛んに行われている¹⁾。温度の変化、水分や有機液体などの吸脱着、応力変化などの履歴により不安定状態となった木材には、時間の経過にともなって木材の物理的性質の変化が見られる。新しい環境における安定状態あるいは準安定状態へと移行するためには、多くのエネルギー障壁を越えねばならず、安定状態に至るまでに時間遅れが生じたり、時間遅れを生じてでも越えられないエネルギー障壁を残したまま準安定状態に停滞したりすると考えられる。木質材料の加工過程において、様々な加工因子により不安定状態に陥る可能性が考えられ、加工後も安定した品質の製品を得るにはこのことも考慮して加工条件を設定することが必要である。木材が不安定状態であるとき微細構造にも何らかの変化が生じていると考えられ、不安定状態と微細構造変化の関係を明らかにする必要がある。

X線回折法は微細構造の変化を知るうえで有力な手法である。これまで、X線解析法を用いて熱処理後の木材について検討した例は多いが、熱処理の過程における変化に着目して行われた研究は数少ない。本研究では、木材の不安定状態に関連して、昇温・降温過程における微細構造の変化について知見を得ることを目的とし、X線回折(XRD)および示差走査熱量測定(DSC)の同時測定が可能な装置を用いて解析を試みた。

2 実 験

2.1 試験片 アカマツ(*Pinus densiflora*)を十分に吸水させ、その晩材部分をマイクロームにより厚さ0.15~0.25mmの板目切片に切削したものを用いた。寸法は6mm(T)×6mm(L)とし、試料容器の寸法に合わせた。試験片の履歴を揃えるため、水中でおだやかに煮沸(0.5時間)、徐冷した後、調湿したデシケータ中で段階的に乾燥させた。測定中に試験片に反りが生じて試料容器への密着性が悪くなるのを防止するため、試験片表面の接線方向に、刃物で1~2mm間隔の浅い切れ目を入れた。

2.2 測定機器 XRD-DSC測定は、RINT-Ultima II(理学電機(株)製)にDSC同時測定アタッチメント(熱流束型)を装着して行った。DSCアタッチメントの測定部位は、X線

を透過する窓が設けられたチャンバーで覆われており、一定の雰囲気条件でX線測定が可能である。測定は、高温時における試験片からの分解ガスの発生を考慮し、N₂ガス雰囲気下(流量50ml/min)で行った。

2.3 温度条件 水分の影響を完全に除去するため105℃にて75min保持した後、105℃→180℃→105℃というプログラムを2サイクル繰り返した。温度変化速度は1.0℃/minとし、各温度での保持時間は75minとした。

2.4 測定条件 XRD測定は、CuK α 線(40kV 40mA、グラフアイトモノクロメータ使用)を用い、対称反射法にて行った。光学系は、温度変化過程における試験片の変形などによる誤差を軽減するため平行ビーム法とした。DSCアタッチメントで試験片周囲の温度を制御しながら2 θ =5~40°の走査範囲で繰り返し測定を行った。走査速度5.0°/min、サンプリング幅0.05°としたので繰り返し1回あたり約7minを要した。

測定終了後、木材の回折強度曲線は(110)、(110)、(200)、(004)のピークおよびブロードな非晶領域の波形の足し合わせにより合成できると仮定し、得られた回折強度曲線それぞれについて、Fig.1のようにガウス関数による波形分離を行った。得られた分離波形のパラメータを用い、Braggの式から結晶の格子面間隔(d)、Scherrerの式から結晶寸法(D)、面積法により相対結晶化度(Cr)を計算した。

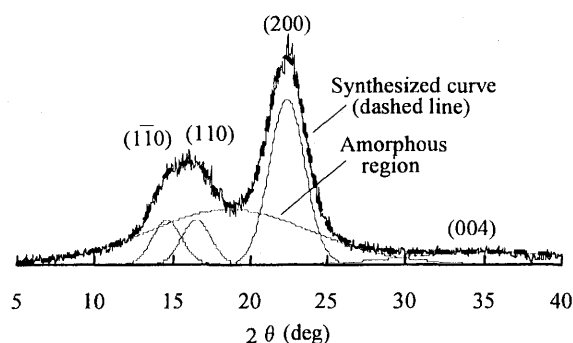


Fig.1 X-ray diffraction curve of Akamatsu wood section and the result of curve fitting.

3 結果と考察

Fig.2に温度変化過程における試験片の微細構造の解析結果を示した。ここでは特に(200)ピークから得られた結果について示した。

格子面間隔 d_{200} の変化は温度変化に対応していることがわかる。谷口らは空気存在下で室温から300℃まで昇温加熱した際の結晶状態についてX線回折法により検討してお

り、ピーク位置の低角度側へのシフトと回折強度の低下(結晶の崩壊)が起こると報告している²⁾。Bragg の式からわかるようにピーク位置のシフトは格子面間隔の変化と対応している。本研究では 180℃以下の熱分解が起こる前の温度域で測定されているため回折強度の低下は観察されなかったが、昇温・降温に追従する可逆的な変化として格子面間隔の変化を確認した。

それとは対照的に、結晶寸法 D_{200} は不可逆的な変化を示すことがわかる。1 回目の昇温時に徐々に値が大きくなり、その後の降温→昇温→降温に対してほとんど変化を示していない。そこでこの変化が不可逆的なものなのかを確認するため、一連の実験が終わった試験片に対して煮沸処理(「2.1 試験片」の方法と同様)を行って、再度、同様の条件で XRD-DSC 測定を行った。その結果、初回の測定と同じように 1 回目の昇温時にのみ結晶寸法が変化する結果が得られた。(図は省略) 最近の報告では、熱処理を行った木材に一時的な構造変化が起こること、煮沸処理などによりその構造が解消されることが推察されているが³⁾、このことは本研究における結晶寸法に対する変化と関連している可能性がある。

また、結晶寸法 D_{200} の値の変化は、1 回目の降温以後、その温度条件でとるべき値に移行するまで時間的遅れが生じた結果と捉えることもできる。もしそうならば、結晶寸法 D_{200} の変化は、不安定状態の発生機構と関係がある可能性があり、さらに検討をすすめる必要がある。

相対結晶化度 Cr については、温度変化に対してほとんど変化が見られなかった。木材に熱処理を行った場合、その初期に結晶化が起こるとされているが⁴⁾、今回の測定条件では確認することができなかった。本研究では試験片としてアカマツ晩材を用いているが、アカマツ晩材部分のセルロースは結晶サイズが大きく高配向性であると言われており⁵⁾、結晶化度に対する熱処理の影響が出にくかった可能性も考えられる。先の結果とあわせて考えると、相対結晶化度 Cr が変化しなくても結晶寸法 D_{200} が大きくなったということは、一時的な構造変化が発生するとすれば、それは結晶-非晶間の移行をとまなような構造変化ではないと考えられる。

Fig.3 には XRD と同時に測定した DSC の結果を示した。熱流の変化についても、昇温過程において 1 回目と 2 回目で熱流の変化に差異が生じる結果が得られた。煮沸処理を行った後の測定結果についても、1 回目と 2 回目の差は若干小さくなるものの、やはり同様の変化が見られた。熱分析の観点からも何らかの一時的な構造変化が起こっている可能性が示唆された。

4 結 言

昇温・降温過程における微細構造の変化について検討したところ、昇温過程で一時的な構造変化が起こっている可能性や不安定状態との関連性が示された。しかし、今回の実験では、一般的に言われている加熱による結晶化度の増大は観測されなかった。今後、試験片の条件なども含め、さらに広範囲な条件での測定、解析が必要と考えられる。

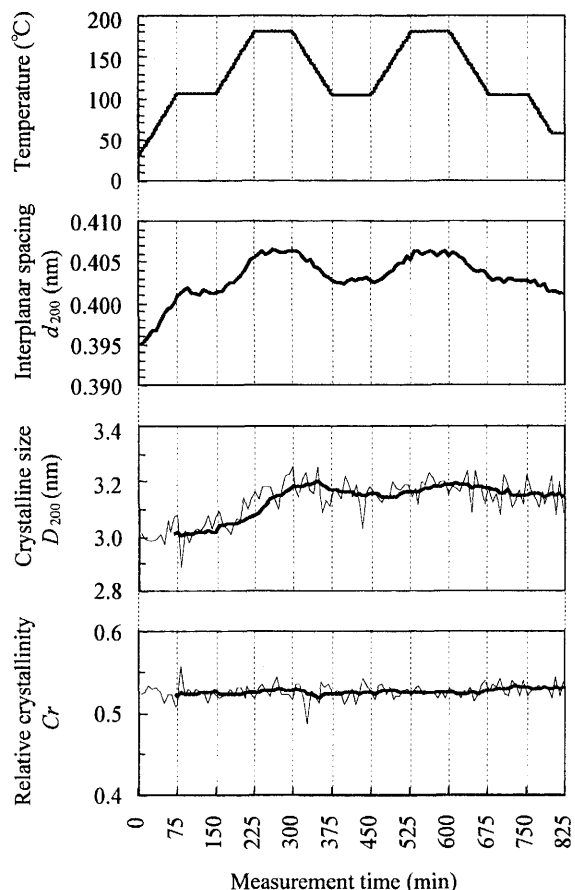


Fig.2 Changes of wood microstructure under temperature controlled condition.

Note: Heavy lines in crystalline size and relative crystallinity chart are moving average lines.

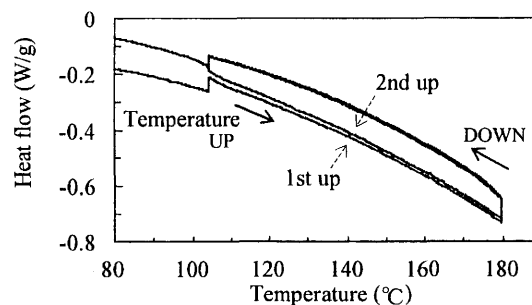


Fig.3 Changes of total heat flow measured with DSC attachment.

参考文献

- 1) 例えば、亀井克之, 石丸 優, 飯田生穂, 古田裕三, 木材学会誌, **50**, 10 (2004).
- 2) 谷口 麟, 中戸莞二, 京都大学農学部演習林報告, **38**, 192 (1966).
- 3) 小幡谷英一, 田中文男, 則元 京, 富田文一郎, 木材学会誌, **46**, 77 (2000).
- 4) N. Hirai, N. Sobue, I. Asano, Mokuzai Gakkaishi, **18**, 535 (1972).
- 5) 甲斐正昭, 臼田誠人, 中野準三, 木材学会誌, **18**, 565 (1972).