

X線測定による木材の収縮過程における結晶格子ひずみ*¹祖父江信夫*², 柴田芳孝*³, 水沢 武*⁴X-Ray Measurement of Lattice Strain of Cellulose Crystals during the Shrinkage of Wood in the Longitudinal Direction*¹Nobuo SOBUE*², Yoshitaka SHIBATA*³ and Takeshi MIZUSAWA*⁴

Lattice strain of cellulose crystals in the longitudinal direction of wood during one desorption-adsorption cycle below the fiber-saturation point was measured by using the X ray diffraction technique. A specially designed specimen holder was prepared to control the moisture content of a specimen during the X ray diffraction measurement. Shrinkages of small wood specimens in the longitudinal direction also were measured.

The lattice strain of cellulose crystals and the shrinkages of the small wood specimens increased with decreases of moisture contents and showed non-linear changes below 10-15% of moisture contents. The lattice strain coincided approximately with the shrinkages of the small wood specimens in the desorption stage. The broadening of the X-ray diffraction peak during the desorption stage showed that the non-uniform lattice strain of cellulose crystals developed while wood was dried below the fiber-saturation point.

These results mean that the residual strain in compression is developed in the cellulose crystals and that the elastic strain energy is stored in the crystals during the desorption stage. During the adsorption stage, the cellulose crystals gradually release the stored strain energy while the wood recovers its length. On the other hand, the amorphous region which is bonded tightly with cellulose crystals shares tensile stress in order to balance the compressive stress induced in the cellulose crystals.

Keywords: lattice strain, shrinkage, X-ray diffraction, micro-mechanics, strain energy.

吸湿・放湿過程における繊維方向のセルロース結晶格子ひずみをX線回折法によって測定し、木材小試験体による収縮率と比較を行った。

結晶格子ひずみと木材小試験体の収縮率は、いずれも含水率の低下にともなって増加し、含水率10~15%以下で顕著な非線形性を示した。放湿過程では、結晶格子ひずみと小試験体の収縮率はほぼ一致した。また、放湿過程におけるX線回折線の幅が広がることから、乾燥状態の木材では不均一な結晶のひずみが発達していることが推測された。乾燥の進行につれてセルロース結晶には圧縮応力が発達して弾性ひずみエネルギーが蓄積され、吸湿過程で木材が寸法を回復するとき、セルロースの結晶は貯えられたひずみエネルギーを放出することがわかった。一方、結晶にタイトに結合した非結晶領域は、結晶に生じた圧縮応力にバランスするため、引張応力が生じることになる。

*¹ Received July 2, 1991.*² 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422*³ トーメン(株) Tohmen Co. Ltd., Minato-ku, Tokyo 107*⁴ 岐阜合板(株) Gifu Plywood Co. Ltd., Handa, Aichi 475

1. 結 言

水分変化による木材の収縮は、セルロースやヘミセルロースなどの親水性分子の非結晶領域の能動的な寸法変化に起因すると考えられる。収縮過程における細胞壁中のミクロな力学的状態についてみると、水分変化によって寸法変化を生じる非結晶領域と寸法変化がない結晶領域は、水分の脱着にともなって異なった挙動を示すので変形にアンバランスを生じ、その結果、細胞壁中に内部応力が発生することが考えられる。すなわち、結晶には圧縮応力が、非結晶領域にはそれに抗する引張応力が発生すると考えられる。また、放湿過程では結晶にひずみエネルギーが貯えられ、吸湿過程では逆にひずみエネルギーを放出しながら寸法変化を生じさせる機構の存在が予測される。このひずみエネルギーの存在は、収縮現象の熱力学的関係にも影響を与えていると考えられる。

本研究では、X線回折法によって木材中のセルロース結晶の繊維方向の結晶格子ひずみを直接的に測定するとともに巨視的収縮量を短冊状試験体で測定し、それぞれの含水率変化およびミクロな結晶格子ひずみと巨視的収縮量との定量的関係について考察した。

2. 実験方法

2.1 試験体

試験体には、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.)、ブナ (*Fagus crenata* Blume.)、およびカバ (*Betula maximowiczana* Regel) を用いた。

巨視的収縮量の測定には、柾目木取りで繊維方向110 mm、半径方向10 mm、接線方向0.1 mmの短冊状試験体を用いた。試験体はまず丸ノコで厚さ0.5 mmに切削し、つぎに厚さ0.1 mmの金属スペーサを付けた治具に試験体を取り付け、サンドペーパーで所定の厚さになるように整えた。

X線回折用試験体は、巨視的収縮測定用試験体の繊維方向に隣接する部分から採取した木片を十分に給水させ、マイクロームによって厚さ約0.15 mmの木口切片に切削した。試験体の寸法は、湿潤状態で縦(半径方向)15 mm、横(接線方向)20 mmとし、X線回折計の試料ホルダーの寸法に一致させた。

2.2 測定法

2.2.1 巨視的収縮量の測定

調湿状態の繊維方向の寸法変化を測定するため、Fig. 1に示すプラスチック製調湿箱を作製した。底から約1 cmの高さに中底を設け、試験体の一端を

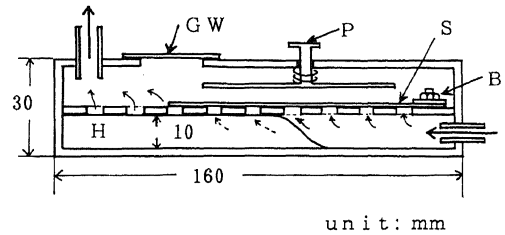


Fig. 1. Humidity-controlled box for small wood specimens.

Legend: S: specimen, B: bolt, P: specimen press plate, GW: glass window, H: holes.

ボルトで固定した。中底の丸い通気孔を通して下の部屋から調湿空気が導入され、上蓋の排気孔から調湿空気の発生源にもどる。試験体は調湿中に自由に伸び縮みができ、寸法測定時には試験体を真っすぐに伸ばすようにプラスチック製圧縮板をばねで試験体に押しつける。また、試験体先端の標点を顕微鏡で読み取る際に、プラスチックを通して見ると像がひずむので、この部分は顕微鏡観察用のカバーガラスを取り付けた。

この調湿箱を顕微鏡付き精密移動台に固定し、試験体の標点が常に顕微鏡内の基準点に一致するように移動台を動かし、読取り精度1/1000 mmのダイヤルゲージで寸法変化を読み取った。

2.2.2 結晶格子ひずみの測定

X線回折計を用い、反射法によりセルロース結晶の(040)面回折を測定した。X線は、銅の α 線(波長1.54 Å)を用いた。

調湿状態のX線回折実験が行えるように、Fig. 2に示す試料ホルダーを作製した。厚紙でホルダーを型取り、全面に防湿塗料を塗布した。前室(X線が

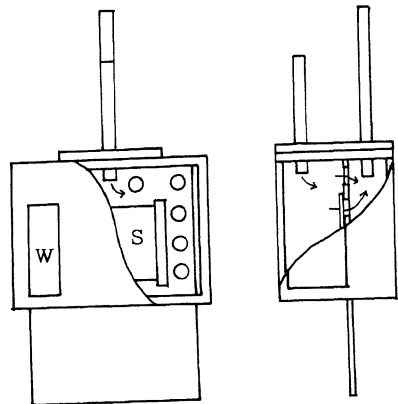


Fig. 2. Specimen holder for X-ray diffraction. Legend: S: specimen, W: window.

入射する側) から調湿空気が導入され, 円孔を通過して後室の排気管から調湿空気の発生源にもどる。前室の前面には, X線が通過できる窓を設け, 薄いプラスチックフィルムを貼った。測定中の試験体の反りを防止するため, 前面にはプラスチック製の枠を, 背面にはアルミ箔を当てた。

X線回折の測定条件を Table 2 に示す。回折計の測定誤差をシリコンパウダの回折によって調べた結果, ひずみに換算して 150×10^{-6} であった。また, 木材薄片を用いて, ほぼ同等能力の装置による追試を行った結果, ひずみと半価幅の測定誤差は, それぞれ 174×10^{-6} と 0.16×10^{-3} rad であった。

X線回折現象を用いると, 結晶格子ひずみは次式から計算される¹⁾。

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (1)$$

ここで, d は (040) 面の格子面間隔, θ は (040) 面の回折角, $\Delta \theta$ は基準状態からの回折ピークのシフト量で, 次式によって定義した。

$$\Delta \theta = \frac{2\theta - 2\theta_0}{2} \quad (2)$$

ここで, θ_0 は測定開始時の含水率(目標含水率26%)における (040) 面の回折角である。(040) 面の回折角は, 半価幅法²⁾によって決定した。

試験体の厚さを 0.15 mm とした理由は次のとおりである。X線回折による格子ひずみ測定では, 回折角の微小な移動を計測する。木材のように比較的 X線吸収係数の小さな材料では, 試料への X線の浸透が回折図形のプロフィールに影響をおよぼす。しかし, 0.1 mm 程度の厚さにすれば, この影響を避けられることが実験的に確かめられている²⁾。これは, 回折角の絶対値が問題となる場合である。格子ひずみ測定ではピーク位置の相対的な移動量を計測するので, 厚さを 0.15 mm としても影響はないと考えられる。

2.2.3 調湿方法

調湿には, Table 1 に示す 6 種類の塩類の飽和水溶液を用いた。調湿系統図を Fig. 3 に示す。調湿空気の温度は, $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれた水槽中に配管した銅製パイプに調湿空気を通して調整した。

試験体の含水率測定は, 巨視的収縮量および X線回折用試験体とペアで採取した含水率測定用試験体を試料ボックスのすぐ後に配置したガラスビンに入れ, 適当な時間間隔で重量を測定して行った。

寸法および X線測定は, 空気の湿度を変化させてから収縮量測定用試験体の寸法および X線回折用試験体の重量が平衡に達した後に行った。前者では安

Table 1. Control of moisture contents (M.C.) of specimens.

Target M.Cs. (%)	Chemical agents	
0	Phosphorus pentoxide	P_2O_5
5	Potassium acetate	KCH_3COO
10	Sodium bichromate	Na_2Cr_2
15	Sodium chloride	NaCl
20	Zinc sulfate	ZnSO_4
25	Sodium sulfate	Na_2SO_3

Note: Saturated solutions were prepared at 20°C .

Table 2. X-ray diffraction conditions.

Diffraction method	Symmetrical reflection
Target	Cu
Tube voltage	40-30 kV
Tube current	20-16 mA
Count rate	200 cps
Time constant	4 sec
Scanning speed	$1/8 \ 2\theta$: deg/min
Chart speed	20 mm/min
DS	1 deg
SS	1 deg
RS	0.15 mm
Counter	NaI-scintillation counter with pulse height analyzer
Filter	Ni

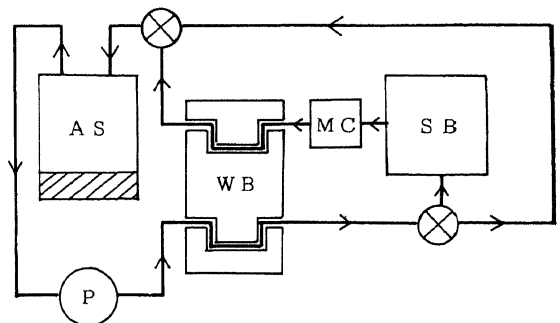


Fig. 3. Humidity control system.

Legend: AS: source of humidity controlled air, P: air circulation pump, WB: water bath controlled at $20 \pm 1^\circ\text{C}$, SB: specimen box, MC: glass bottle for measuring moisture content of specimens.

定するまで 2~3 時間を要し, 後者では 30~40 分を要した。

調湿の順序は, 目標含水率 26% から出発し, 段階的に湿度を下げて絶乾状態に至り, 次に湿度を上げて再び目標含水率 26% にもどる 1 サイクルとした。

3. 結果と考察

3.1 繊維方向の収縮率と含水率の関係

Fig. 4 にヒノキ, プナ, カバの繊維方向の収縮率と含水率の関係を示す。試験開始時(目標含水率26%で寸法が一定になったとき)の寸法を基準として収縮率を示した。同じ含水率では, 吸湿過程より放湿過程のほうが収縮率が大きいことを示している。また, 含水率の低下につれて収縮率は非線形性を示し, 含水率変化1%当たりの収縮率の変化は含水率10~15%以下で大きくなっている。収縮曲線の非線形性については, 佐道や³⁾ Maylan⁴⁾らによっても指摘されている。

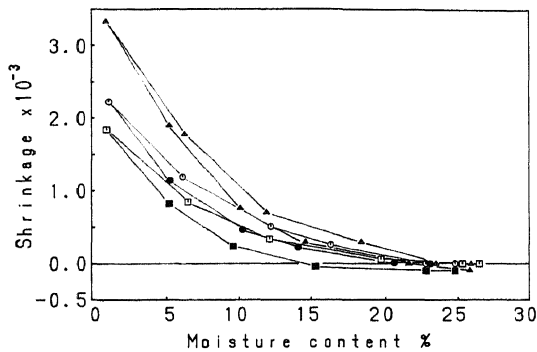


Fig. 4. Relationships between the shrinkages of small wood specimens and their moisture contents.

Note: Shrinkage was calculated on the basis of the specimen length at initial moisture content, about 26%.

Legend: ○, ●: hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Endl.). △, ▲: buna (*Fagus crenata* Bl.). □, ■: kaba (*Betula* sp.). White symbols: desorption stage, black symbols: adsorption stage.

3.2 結晶格子ひずみと含水率の関係

Fig. 5 に, ヒノキ, プナ, カバの繊維方向の(040)面の結晶格子ひずみと含水率との関係を示す。試験開始時(目標含水率26%で質量が一定になったとき)の格子面間隔を基準として結晶格子ひずみを示した。

ヒノキの低含水率域を除いて, 放湿過程における結晶格子ひずみは吸湿過程におけるひずみより小さい。しかし, X線回折法によるひずみ測定では, 本研究の場合, 約 $\pm 150 \times 10^{-6}$ 程度の測定誤差がある。したがって, ヒノキの15%以下の低含水率域で吸湿・放湿過程の結晶格子ひずみに交差があるかどうか断定することはできない。図からは, 1サイクル

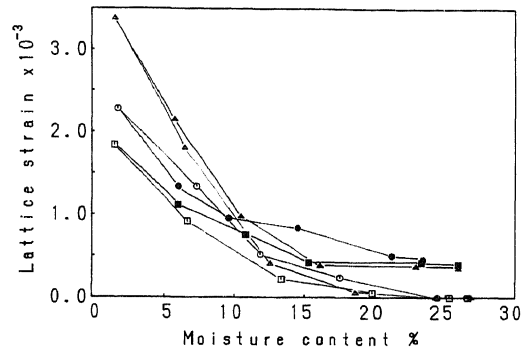


Fig. 5. Relationships between the lattice strains of cellulose crystals and the moisture contents.

Note: Lattice strain was calculated from Eq. 1 on the basis of the diffraction angle at the initial moisture content, about 26%.

Legend: Refer to Figure 4.

の経過後には, 結晶には $400 \sim 500 \times 10^{-6}$ 程度の圧縮ひずみが残留していることになる。

また, 結晶格子ひずみも含水率の低下につれて非線形性を示す。しかし, この結晶格子ひずみの非線形性は結晶自体の能動的な非線形性に基づくものではなく, 次項で述べるように, 結晶にタイトに結合した非晶領域が水分に能動的に反応した結果, 結晶ひずみに間接的に反映したものと考えたほうが合理的である。

3.3 繊維方向の収縮率と結晶格子ひずみの関係

Fig. 6 に, ヒノキ, プナ, カバの繊維方向の巨視的収縮率と結晶格子ひずみとの関係を示す。放湿過程における両者の関係は, ほぼ原点を通る傾き45°の

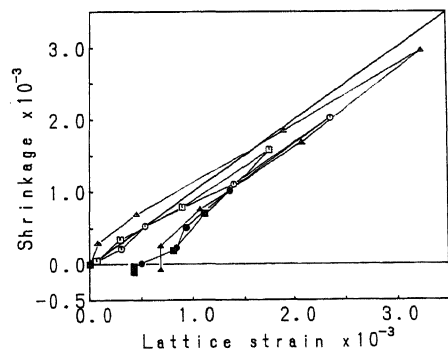


Fig. 6. Relationships between the shrinkages of small wood specimens and the lattice strains of cellulose crystals.

Note: Definitions of shrinkage and lattice strain: refer to Figures 4 and 5.

Legend: Refer to Figure 4.

直線に沿って変化し、巨視的な収縮と結晶格子ひずみがほぼ一致することを示している。吸湿過程では結晶に圧縮の残留ひずみが残る、傾き45°の直線からややずれる傾向を示している。

この図は、放湿過程で結晶が縮み、吸湿過程で結晶ひずみが回復していることを直接的に示している。結晶は弾性的な挙動を示すので、放湿過程では結晶領域に弾性ひずみエネルギーが蓄積され、吸湿過程では貯えられた弾性ひずみエネルギーを放出しながらひずみを回復していることがわかる。

このことは、放湿・吸湿過程における熱力学的なバランスに弾性ひずみエネルギーの収支を考慮する必要のあることを示している。また、結晶領域に発生する圧縮応力にバランスするために非晶領域には引張応力が生じることになる。このような細胞壁内部のローカルストレスの存在は、ヒステリシス現象や非線形性など水分変化に関する木材物性の特徴の発現に本質的な関与をしていることが推察される。

そこで、結晶格子ひずみを基に、結晶領域に作用する圧縮応力を概算すると次のようになる。いま、結晶の分子鎖方向のみに応力 σ が作用すると、次式がなりたつ。

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

ここで、 E はセルロース結晶の縦弾性率、 ε は結晶格子ひずみである。

大まかな概算として、 E を 1.3×10^6 kgf/cm² (Markは 1.135×10^6 , 桜田は 1.37×10^6 kgf/cm²を報告している⁶⁾)とし、ヒノキの場合に適用すると、結晶格子ひずみは放湿過程の含水率15%で約 370×10^{-6} 、含水率1.5%で約 2300×10^{-6} となる。これらを、(3)式に代入すると、それぞれ約480, 3000 kgf/cm²となり、非常に大きな内部応力が発生していることになる。これらの圧縮応力は、前述のように結晶をとりまく非晶領域の分子が引張応力として負担することによって力の平衡を保つことになる。セルロースの分子鎖方向の理論引張強度を 80×10^3 kgf/cm²とすれば⁶⁾、分子の切断が起こるレベルには程遠いが、結晶と非晶領域の間に大きなひずみ傾斜が発生することや分子間のすべりが起こることは容易に推察できる。

木材の収縮に起因する結晶格子ひずみの存在を裏付けるもう一つの実験結果をFig. 7に示す。

X線回折理論によれば、多結晶に不均一な応力が作用して発生するひずみに分布が存在すると、回折ピークの幅が広がることが知られている。Hallは⁷⁾、回折線の広がり B が結晶の大きさ D とひずみ分布の不均一性に起因するとき、次式が成り立つことを

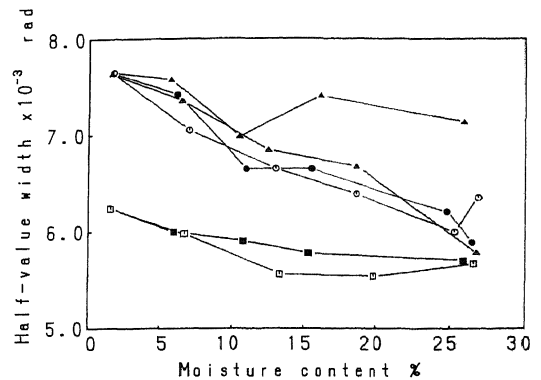


Fig. 7. Relationships between the half-value widths of the X-ray diffraction peaks of the (040) plane and the moisture contents.

Legend: Refer to Figure 4.

示した。

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cos \theta} + 2 \cdot \varepsilon_c \cdot \tan \theta \quad (4)$$

ここで、 B は回折線の半価幅、 K (=0.9)は定数、 λ は固有X線の波長、 ε_c は有効ひずみ(ひずみ分布の実効値)、 θ は回折角である。すなわち、結晶の大きさが水分変化によって変わらないとすれば、回折線の広がりには内部に発生した結晶格子ひずみの分布の大きさに比例することを意味する。Fig. 7は、含水率の低下にともなって回折線の半価幅が増大し、内部応力に起因する結晶ひずみの不均一性が増大することを意味している。このことから、乾燥状態では細胞壁中の分子配列はひずんだ状態にあることが窺われる。このことは、細胞壁の形成が水分の高い状態で、水分子を構造の中に取り込んで安定な分子配列を取るようになり、放湿過程で結合水が脱離することによって分子配列に局所的な乱れが生じることを考えれば説明される。

以上のように、木材の繊維方向の収縮機構には、細胞壁中における結晶と非晶領域の並列構造が重要な役割を果たしていることがわかる。

X線回折法による結晶格子ひずみの計測は、粘弾性的な非晶領域の挙動を間接的に知ることであり、微細構造レベルにおけるマイクロメカニクスの計測手法として有用であると考えられる。

4. 結 論

X線回折法によって計測した放湿・吸湿過程における繊維方向の結晶格子ひずみおよび小試験体による巨視的な収縮率と含水率との関係について検討を行った。

試験体の含水率低下にともなって、結晶格子ひずみ、巨視的収縮率とも増大し、含水率が10~15%以下で非線形性が顕著となった。また放湿過程では結晶格子ひずみと巨視的収縮率は、ほぼ等しい値を示した。

これらの結果から、放湿過程では結晶に圧縮の内部応力が発生し、弾性ひずみエネルギーが蓄積されることが確かめられた。また、吸湿過程では、逆に結晶に蓄積されたひずみエネルギーを徐々に放出しながら寸法が伸びていくことが明らかとなった。木材の放湿・吸湿過程における熱力学的解析には、弾性ひずみエネルギーの蓄積や放出を考慮することの必要性が示唆された。

文 献

- 1) 日本材料学会編：“X線応力測定法”，養賢堂，1969, p. 91.
 - 2) 祖父江信夫：木材学会誌，20(7)，297-305 (1974).
 - 3) Sadoh, T.; Christensen, G. N.: *Wood Sci. Technol.*, 1, 26-44 (1967).
 - 4) Meylan, B. A.: *ibid.*, 6, 293-301 (1972).
 - 5) Mark, R. E.: “Cell Wall Mechanics of Tracheids”, Yale Univ. Press, 1967, p. 125.
 - 6) Mark, R. E.: *ibid.*, p. 148.
 - 7) 日本材料学会：“X線応力測定法”，養賢堂，1969, p. 246-247.
 - 8) 日本材料学会：“X線応力測定法”，養賢堂，1969, p. 168.
- 1) 日本材料学会編：“X線応力測定法”，養賢堂，