木材の破壊と細胞壁構造との関係[†]

中井 毅尚*

Relationship between Destruction and Structure of Cell Wall of Wood

by

Takahisa NAKAI*

1 緒 言

材料の破壊は3つの特徴的な相, すなわち, 第1相: き裂 (craze や crack) の形成もしくは発生, 第2相: き裂が比較的安定してゆっくりと伝ばする, 第3相: き裂が不安定な状態で急速に伝ばする, に分類できる.

木材の破壊の第1相の評価は, ノッチ付き単一仮道管あるいは重複仮道管において, また第2相および第3相の評価は, 破壊力学やフラクトグラフィー的観点からAE法による微小破壊の発生頻度や, き裂が準静的に伝ばするときの破壊じん性の測定によって多数詳細な研究成果が報告されている. しかしながらそれらの成果は, 人工的にノッチを設けた試験体に対する報告が大半を占め, 木材自身に既存する分子レベルからマクロレベルの欠陥部が破壊にどう影響を及ぼしているかの統一見解を出すまでには至っていない.

木材の破壊では, 種々の構造レベルにおいて“き裂”, “はく離”, “折損”, “屈曲”といった破壊が複雑に絡み合っている. 木材が破壊するためには, ミクロレベルではセルロースミクロフィブリル (CMF) 内の分子鎖の主結合 (グリコシド結合) の切断が, マクロレベルでは構成要素の細胞壁の破断がその主役を演じているわけである. しかし木材の場合, これらの切断や破断のみによってき裂が伝ばするだけではなく, その途中で分子鎖間や分子鎖内の二次結合 (水素結合など) の切断や, 構成要素内や構成要素間のはく離や分離などの副次的な破壊を伴いながらき裂が拡大するため, 重量の割に高い破壊じん性を示すと考えられる.

このような複雑に絡み合った木材の破壊を解明するためには, 欠陥の結合や相互作用, あるいは欠陥のメモリ効果を考慮する必要がある. この点を考慮することにより臨界き裂密度の考え方, トポロジー因子, 異方性, およびき裂系における相関などの効果を定量的に特定できる.

本稿では, 木材の破壊と細胞壁構造との関係を把握するための実験例として, 以下の2項目, すなわち, ① 木材の熱処理とフラクトグラフィーと, ② 木材のQuenching 処理とフラクトグラフィーとを紹介したい.

2 木材の熱処理とフラクトグラフィー

飽水状態での熱軟化挙動は, Salmen¹⁾がドイツトウヒを試料として, 0.05~20Hzの周波数範囲で強制振動測定を行なった. この測定により, 100℃付近に1つの緩和挙動を認め, その挙動にはリグニンが関係していることを報告している. また, 繊維方向試料と放射方向試料の2方向における測定も行なっており, 低温域の軟化温度に繊維方向の相違による差が認められるが, 軟化温度のピークは同じであることも報告している.

また, 古田等²⁾⁻⁸⁾が膨潤状態における木材の熱軟化特性について, 生材状態では1つの緩和過程しか認められなかったが, 乾燥履歴を経ることで, 飽水材では50℃付近の低温側に新たな緩和過程が現れ, 80℃付近の高温側の緩和過程と併せて2つの緩和過程が認められたことを報告している. このように, 乾燥履歴を経ることで, 飽水状態における木材の微細構造が生材状態から変化し, 生材状態とは異なる軟化挙動を示すことを明らかにした. このことを踏まえ, これ以前に多くの研究者らにより報告されてきた飽水状態における木材の軟化挙動時に見出された様々な傾向は, 乾燥履歴の有無を考慮しつつ再検討する必要があることを示した. つまり木材構成成分の本来の構造を反映した軟化挙動は, 生材の挙動, あるいは乾燥履歴を経た木材についてはその2度目の昇温過程における挙動であると述べている. この緩和過程に関しては, その後, 熱軟化特性の異方性, エチレングリコール膨潤木材の熱軟化特性, 木材の熱軟化特性に与える細胞壁成分の影響, 乾燥および熱履歴の影響等といった種々の研究が行われ, この2つの緩和過程は, 低温側が乾燥履歴に, 高温側がリグニンに起因するとし, 低温側の緩和過程は2度目の昇温過程では消失することを報告している.

一方, 木材のフラクトグラフィーについては, Koran⁹⁾,¹⁰⁾がブラックスプルーを供試材として, -190℃~250℃の温度範囲で引張試験を行い, その放射破断面を, 実体光学顕微鏡, 走査電子顕微鏡 (SEM), 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察している. その結果, 仮道管を2つの塊に分ける transwall 型破壊と, 仮道管細胞壁中で

[†] 原稿受理 平成 26 年 10 月 4 日 Oct. 4, 2014 Received

©2015 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 島根大学大学院総合理工学研究科 〒690-8504 松江市西川津町

Interdisciplinary Graduate School of Science & Engineering, Shimane University, Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504.

起こる intrawall 型破壊の 2 つのタイプに区別できると報告している。さらに、温度が上昇するにつれて、仮道管の表面は滑らかになり、全温度での放射断面の仮道管表面は、一次壁と二次壁外層 (S_1) だけからなり、放射断面の中間層 (CML) や二次壁中層 (S_2) は観察できなかったと報告している。また、接線断面においても同様な研究を行っている。

古川等^{11)~13)}は、SEM とビデオテープレコーダーを用いて、スギの単一仮道管の引張破壊過程を進行過程と破壊形の特徴について報告している。さらに、晩材単一仮道管においては、SEM を用いて二次壁中層の縦引張破壊にみられる種々の破壊様式についても報告している。また、SEM だけでなく、光学顕微鏡を用いたフラクトグラフィも行っている。

さらに、安部等^{14)~16)}が電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、トドマツの二次壁の CMF の配向性を高倍率で観察をしている。加えて、カラマツ、エゾマツ、ドイツトウヒの早材と晩材を観察し、その細胞壁の CMF の配向性について報告している。

ここで、100℃以下の温度環境下における飽水木材の力学挙動を紹介する¹⁷⁾。供試樹種にはトドマツおよびスギを用い、ダンベル型小試験体 (外形寸法: 60 mm (長さ) × 10 mm (幅) × 5 mm (厚さ)) を作製した。作製した小試験体は飽水状態にし、実験時には乾燥を防ぐためにラッピングした。小試験体への負荷には材料試験機 (SV-201NA, ㈱今田製作所, 負荷速度: 0.5 mm/min.) を用い、小試験体設置部周辺に電気炉を設置した。実験は 20℃~80℃の温度域で 10℃ステップ、計 7 条件下において静的横引張試験を行った。なお、試験終了後に、小試験体の破断面観察を行った。破断面は白金および金で蒸着した。観察には、SEM (S-4500: ㈱日立ハイテクノロジー, XL30ESEM: PHILIPS 社, 加速電圧 10kV) を用いた。観察は、破断面を縦横 0.5 mm 四方に分割して、計 99 点の観察を行った。温度変化と、横引張強度および横引張ヤング率との関係を、Fig. 1 および Fig. 2 に例示した。その結果、横引張強度は 60℃を境に傾向が大きく異なり、60℃以上では横引張強度はほぼ一定値を示し、その値は 20℃下におけるその約 55% 程度に低下した。一方、横引張ヤング率は、温度上昇に伴い曲線状に低下し、横引張強度の場合とは異なり 60℃を境とする急激な変化は認められなかった。しかし、温度が 10℃変化する際の横引張ヤング率の変化の程度を求めたところ、20℃~80℃の温度範囲において 60℃を境に低温側 (50℃) と高温側 (70℃) の 2 つの変曲点が認められた。一般に、含水率変化に対する力学的性質は、繊維飽和点以下では、結合水によって含水率が増減すると細胞壁の膨潤収縮が生じ、木材実質の凝集力に変化があるため、非常に大きい影響を受ける。一方、自由水は細胞壁に対してこのような作用がないので、繊維飽和点以上では含水率が変化しても力学的性質は変わらない。しかしながら温度の影響は含水率によって異なり、含水率が高いほど大きい。ち

なみに含水率が高い場合には、リグニンやヘミセルロースの軟化温度が低い温度になるため、60℃近辺で減少割合に変化点があることが言われている¹⁸⁾。また、低温側と高温側の 2 つの緩和過程は、古田等の結果によれば、低温側の緩和過程は乾燥履歴に基づく緩和であり、高温側はリグニンの軟化に基づく緩和であると考えられる。なお、小試験体の破断面の観察結果を、前述の Koran の分類法に従い、transwall 型破壊: S_3 と、intrawall 型破壊: CML, S_1 , S_2 とに分類した。Fig. 3 には代表的な破断面を例示した。その結果、乾燥状態では、 S_1 , S_2 , および S_3 層が現れたが、CML は現れなかった。飽水状態においては、transwall 型破壊の出現率に着目すると、20℃: 76.7%, 30℃: 29.7%, 40℃: 10.7%, 50℃: 82.1%, 60℃: 0.0%, 70℃: 0.0%, 80℃: 7.7%, となり、50℃および 80℃を除き、温度の上昇と共に減少傾向であった。

近年、スギ木口板と桎目板小片に対して、20℃と 105℃の 2 つの条件下で絶乾状態と飽水状態とを複数回繰り返す、「乾湿繰り返し処理」を施し、それらの試験片を用いた水分吸着試験と窒素ガス吸着試験を行った結果が報告された¹⁹⁾。それによると、平衡含水率は熱の影響や試験片形状によらず乾湿繰り返し処理回数の増加と共に減少し、ガス吸着量は乾湿繰り返し処理回数と共に増加した。これらの結果は、乾湿繰り返し処理を行うことにより、細胞壁のミクロな領域における非結晶性セルロースなどの親水性領域の減少や、細胞壁中におけるサブミクロンレベルのき裂や細孔の発生が予想されるが、今後更なる報告が待たれるところである。

Fig. 1. Relationship between various T and $\sigma_{\max}$.¹⁷⁾

Fig. 2. Relationship between various T and E .¹⁷⁾

Fig. 3. Examples of typical broken ends at 20°C, 40°C, and 60°C.¹⁷⁾

3 木材のQuenching処理とフラクトグラフィー

飽水木材を加熱後、急冷する Quenching 処理については、前述の通り、古田等が木材中の各種構成成分間の膨潤・収縮率や熱膨張率の相違、木材構成成分中における水分子の再分配による状態変化などによる分子相互間のひずみの生起に基づいていると報告している。さらに、飽水木材の急冷処理による力学特性は、工藤等²⁰⁾がヒノキ試料において20°C~80°Cの温度範囲でQuenching処理を施した後、曲げ試験を行った結果、曲げヤング率、応力緩和量は冷却処理によって低下するが、その程度は、急冷処理した方が大きいと報告している。さらに、曲げヤング率、応力緩和量の変化について、冷却温度幅、あるいは冷却温度域に依存しているのかも明確にし、最終的には、急冷処理によって生じる木材の特異的な状態について検討している。

一方、中野²¹⁾は、Quenching 処理を施したアモルファス高分子の緩和挙動を説明した理論式を Quenching 処理木材試験体の緩和挙動の説明に適用することで、その挙動を説明できると報告している。その理論式は、Quenching 処理によりアモルファス高分子中に Free

volume が新たに生じるとした前提の上に成立している。この報告に基づいて木材の力学挙動を考えると以下の推測が成り立つ。すなわち、木材中のアモルファス高分子は、リグニンやヘミセルロースであり、木材細胞壁モデル (Fig. 4) や各細胞壁層におけるセルロース・ヘミセルロース・リグニンの重量比 (Table 1) を念頭に推測すると、Free volume の発生で細胞壁全体が緩慢な状態となり、それにより横方向の力学特性に大きな影響が現れる。

Fig. 4. Examples of wooden model.²²⁾⁻²⁵⁾Table 1. Weight ratio of chemical components on each layer of wood cell wall.²⁵⁾

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
CML	0.27	0.24	0.49
S ₁	0.44	0.31	0.25
S ₂	0.53	0.27	0.20
S ₃	0.31	0.41	0.28

Note: CML: Compound middle lamella (Intercellular layer + Primary wall), S₁, S₂, S₃: Secondary wall.

ここで、Quenching 処理を施した飽水木材 (ベイトウヒ) の縦および横方向の引張特性を紹介する²⁶⁾。丸太から板材に製材した後、20°C・50%R.H.に設定された恒温・恒湿室にて調湿し、その後、小試験体をそれより作製した。小試験体は、外形寸法が60 mm (長さ) × 10 mm (幅) × 5 mm (厚さ) の桁目板とし、中央部にくびれを設けた。作製した小試験体は、約20°Cの蒸留水中で減圧注入して飽水状態にし、そのままの状態約4ヶ月浸漬した。Quenching 処理は、先の飽水小試験体を沸騰水に3分間浸漬し、その後すぐに約20°Cの蒸留水中で1分間

急冷却した。Quenching 処理した小試験体は、所定の時間蒸留水中に浸漬後、飽水状態のままラッピングして試験に供した。なお、小試験体への引張負荷には前述の材料試験機（負荷速度：0.5 mm/min.）を用いた。

縦引張試験では、未処理小試験体は、応力-ひずみ曲線が概ね直線的な形状、あるいはシグモイド曲線になったが、Quenching 処理小試験体は、概ね直線的な形状となった。Quenching 処理小試験体は、未処理小試験体と比較すると、縦引張ヤング率は約 5.3%、縦引張強度は約 5.4%減少し、ヤング率・強度共に Quenching 処理によって僅かに減少することが分かった。

一方、横引張試験では、未処理小試験体は、応力-ひずみ曲線が破壊までほぼ直線的な形状になるが、Quenching 処理小試験体は、シグモイド曲線になった。Quenching 処理小試験体は、未処理小試験体と比較すると、横引張ヤング率は約 19.2%、横引張強度は約 1.7%減少し、Quenching 処理を施すと、強度よりもヤング率の方に大きな影響が現れることが分かった。

また、Quenching 処理後の縦および横方向の引張ヤング率と引張強度の経時変化をみると、Quenching 処理直後の縦（横）引張ヤング率・縦（横）引張強度の値はいずれも低減するものの、その影響は一時的なものであり、Quenching 処理後 20℃の蒸留水中に浸漬しておく、時間の経過と共にそれらの値は未処理材と同等までに回復し、その後、縦方向の引張強度の値を除き未処理材を上回る傾向が認められた。

試験後の破断面観察によると、Quenching 処理を施すと、破断面の出現割合は、 S_2 層と S_3 層の割合が減少し、その分、CML、および S_1 層の割合が増加した。言い換えると、Quenching 処理により intrawall 型破壊が増加したと言える。しかし、Quenching 処理をしても、未処理と比較して最大強度にはあまり変化がないことを考えると、構成成分間の相互作用や、架橋自体には大きな変化が生じないと想像できる。また、木材細胞壁の主要構成成分の中で、約 100℃の温度で影響を受ける成分は、飽水状態ではリグニンおよびヘミセルロースであり、それらは熱軟化する。 S_2 層において、仮にリグニン・ヘミセルロースが熱軟化した場合、CMF がかなり密に配置されているため、Free volume の増加が認められたとしても、CMF 集合体としての影響はあまり大きくないと予想される。一方、CML においては、 S_2 層とは異なり、リグニン含量が 5 割近くを占めるため、Free volume の存在も含め、CML 全体として影響はかなりあると予想される。

4 結 言

木材の破壊問題を扱う場合、その木材の乾燥履歴に関しては非常に繊細に取り扱う必要がある。この問題に関しては複数の研究グループで既に多くの試みがなされているが、今後はさらに木材構造の各階層とリンクした詳細な研究が求められる。この問題は見方を変えれば長年にわたって温度・湿度変化や荷重変化等を受け続けた

古材研究にも通じるところがあり、経年変化と劣化の両者をクリアに説明できる見解が待たれるところである。

最後に、木材の破壊（強度予測）の解釈について述べたい。木材の強度分布予測に対しては、確率モデルとしてモンテカルロシミュレーションによる直列・並列・平均モデルが挙げられる。既に多くの研究者らが、これらのモデルの当該分野における有用性を報告している。これらのモデルの使用上の留意点は、シミュレーションによってえられたデータが常に統計誤差を含んでいる点である。この統計誤差は、大きさが特定された構造レベルにおいては、推定値と実測値の間に大きな開きは認められない。しかし、ミクロレベルな情報からマクロレベルな情報を予測する場合、仮に統計誤差がゼロであったとしても、外挿する折に新たな系統誤差が生じ、結果として推定値が大きく外れることになる。集成材に対するこのモデルの適用^{27), 28)}は、破壊のプロセスをある程度想像させるモデルであるが、木材に対する適用では組織構造を無視し破壊のプロセスが見えるとは言い難い。そもそもこのモデルは、破壊のプロセス（例えば複数個あるき裂の結合）を加味した強度予測には不向きであるという点を結びの言葉としたい。

参 考 文 献

- 1) L. Salmen, "Viscoelastic properties of in situ lignin under water-saturated conditions", *Journal of Materials Science*, Vol.19, pp.3090-3096 (1984).
- 2) Y. Furuta, H. Yano, and H. Kajitani, "Thermal-softening properties of water-swollen wood I. The effect of drying history", Vol.41, No.8, pp.718-721 (1995).
- 3) Y. Furuta, M. Makinaga, H. Yano, and H. Kajita, "Thermal-softening properties of water-swollen wood II. Anisotropic characteristics of thermal-softening properties", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.43, No.1, pp.16-23 (1997).
- 4) Y. Furuta and H. Yano, "Thermal-softening properties of water-swollen wood III. Ethylene glycol-swollen wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.43, No.8, pp.642-646 (1997).
- 5) Y. Furuta, H. Aizawa, H. Yano, and M. Norimoto, "Thermal-softening properties of water-swollen wood IV. The effects of chemical constituents of the cell wall on the thermal-softening properties of wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.43, No.9, pp.725-730 (1997).
- 6) Y. Furuta, M. Norimoto, and H. Yano, "Thermal-softening properties of water-swollen wood V. The effects of drying and heating histories", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.44, No.2, pp.82-88 (1998).
- 7) Y. Furuta, M. Kohara, and K. Kanayama, "Thermal-softening properties of water-swollen wood VI. The change of Thermal-softening properties due to lignification with moso bamboo as a model material", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.45, No.3, pp.193-198 (1999).
- 8) Y. Furuta, H. Imanishi, M. Kohara, M. Yokoyama, Y. Obata,

- and K. Kanayama, "Thermal-softening properties of water-swollen wood VII. The effects of lignin", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.46, No.2, pp.132-136 (2000).
- 9) Z. Koran, "Electron microscopy of radial tracheid surfaces of black spruce separated by tensile failure at various temperatures", *Tappi*, Vol.50, No.2, pp.60-67 (1967).
- 10) Koran, Z., "Electron microscopy of tangential tracheid surfaces of black spruce produced by tensile failure at various temperatures", *Svensk Papperstidn*, Vol.71, pp.567-576 (1968).
- 11) I. Furukawa, H. Saiki, and H. Harada, "Tensile Fracture Process of Single Coniferous Tracheid", *Zairyou*, Vol.24, No.264, pp.855-861 (1975).
- 12) I. Furukawa, "Fracture modes of the middle layer of the secondary wall in individual latewood tracheids broken under tensile load", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.24, No.6, pp.369-374 (1978).
- 13) I. Furukawa, "Fractography of wood fracture", *Mokuzai Kogyo*, Vol. 36, No.4, pp.10-16 (1981).
- 14) H. Abe, "Studies on microfibrils orientation forming in the cell wall of conifer tracheid", *Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers*, (1994).
- 15) H. Abe, J. Ohtani, and K. Furukawa, "FE-SEM observation on the microfibrillar orientation in the secondary wall of tracheids", *IAWA Bulletin n.s.*, Vol.12, pp.431-438 (1991).
- 16) H. Abe, J. Ohtani, and K. Furukawa, "Microfibrillar orientation of the innermost surface of conifer tracheid walls", *IAWA Bulletin n.s.*, Vol.13, No.4, pp.411-417 (1992).
- 17) T. Nakai and K. Toba, "Electron microscopy of tracheid surfaces on the radial tensile failure at various temperatures", *Journal of Wood Science*, to be contributed.
- 18) A. Takahashi and Y. Nakayama, "Wood science series 3 Physics", *Kaiseisya*, pp.122-123 (1995).
- 19) K. Toba, T. Nakai, H. Yamamoto, M. Yoshida, and N. Nishio, "Effects of repeated wet-and-dry treatments on water and gas adsorption performance of wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol. 59, No.6, pp.334-338 (2013).
- 20) M. Kudo, I. Iida, Y. Ishimaru and Y. Furuta, "The effects of quenching on the mechanical properties of wet wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol. 49, No.4, pp.253-259 (2003).
- 21) T. Nakano, "Effects of quenching on relaxation properties of wet wood", *Journal of Wood Science*, Vol.51, No.2, pp.112-117 (2005).
- 22) N. Terashima, "Wood in molecular level", *Woodmic*, Vol.10, No.6, pp.29-31 (1992).
- 23) L. Salmen and A.M. Olssen, "Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose, structure-property relationships", *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol.24, No. 3, pp.99-103 (1998).
- 24) H. Yamamoto, "An imagination on the structure of the wood cellulose is stirred by investigating the physical properties of the wood", *Cellulose Communications*, Vol.7, No.1, pp.9-15 (2000).
- 25) M. Norimoto and K. Takabe, "On Noncrystalline Structure of Wood", *Mokuzai Kenkyu Siryou*, Vol.21, pp. 96-101 (1985).
- 26) T. Nakai and K. Toba, "Effects of quenching on the longitudinal and radial tensile properties of wet wood", *Journal of Wood Science*, to be contributed.
- 27) T. Hayashi, "Probabilistic Model for Bending Strength of 5 Ply Glulam", *Zairyou*, Vol.39, No. 444, pp.1197-1202 (1990).
- 28) T. Hayashi and A. Miyatake, "Performance prediction of wood laminates by a probabilistic model V. Probabilistic model for tensile strength of 5-ply glulam", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.37, No.10, pp.904-911 (1991).