NH₄Cl, MgCl₂ が熱処理に及ぼす影響

および処理木材に付与される耐朽性†

田中 徹*,*** 伊藤 貴文*,** 岩本 頼子**** 三好 由華*****
堀山 彰亮*** 神代 圭輔** 古田 裕三**

Effects of NH₄Cl and MgCl₂ on Heat Treatment and Evaluation of Decay Resistance Given to Heat-treated Wood

by

Toru TANAKA****, Takafumi ITOH***, Yoriko IWAMOTO****, Yuka MIYOSHI*****,
Hiroaki HORIYAMA***, Keisuke KOJIRO ** and Yuzo FURUTA**

Heat treatment is one of the techniques to improve the resistance to decay and dimensional stability of wood. In this study, paid attention to those inorganic salt of NH₄Cl and MgCl₂, dilute NH₄Cl and MgCl₂ aqueous solution were impregnated into cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) sapwood and subjected to heat treatment at 160°C to 180°C, and then the decay resistance was evaluated by a decay test using *Fomitopsis palustris*.

The mass loss rate by heat treatment was about 3% for the wood without impregnation, whereas the impregnated wood exceeded 11% under the treatment condition of 180°C, and the accelerated thermal decomposition by inorganic salt was observed. As for the decay resistance, the mass loss rate of wood without heat treatment was 57%, whereas NH₄Cl impregnated wood was suppressed to about 10%, and there was no significant decrease in the decay resistance due to the leaching treatment. On the other hand, it was suggested that MgCl₂ impregnation wood had a large decrease in the decay resistance by performing the leaching treatment in advance, and that the composition after the thermal decomposition differed depending on the inorganic salt used. In addition, NH₄Cl impregnated wood showed higher resistance to decay with a lower mass loss than that for MgCl₂ impregnated wood under the same temperature and the heat-treated wood under higher temperatures.

Key words:

Heat treatment, Modification of wood, Decay resistance, Inorganic salts, Magnesium chloride, Ammonium chloride

1 緒 言

木材を有効に利用するにあたり、燃える、腐る、狂うという三大欠点を克服するため、これまでにさまざまな化学的あるいは物理的手法が開発されてきた。20 世紀の終わりからヨーロッパを中心に研究がはじめられた「高温熱処理」もこの 1 つである。同手法では木材の耐朽性および寸法安定性が向上するため、三大欠点のうち 2 つの欠点を同時に解決する方法として注目を集めた。オランダで開発された蒸煮処理の後に高温乾燥を行う Plato 処理¹⁾や、オイルを用いるドイツの OHT 法²⁾、窒素を用いたフランスの Retification 処理³⁾、フィンランドで開発された Thermowood 処理^{4),5)}などが知られている。

ところで、国内における製炭の歴史は古く、昭和初期には年間 200 万トンを生産しており、かつて日本は炭質、生産量ともに世界有数の木炭生産国であった⁶⁾。炭質や収炭率に関する研究が盛んに行われるなか、無機塩を利用して収炭率を増加させる手法が試みられ、おがくずに濃度 11%の塩化アンモニウムを含浸させて炭化することにより収炭率が 2 倍に増加したとする報告がある⁷⁾。活性炭の製造手法である薬品賦活法では、塩化亜鉛やリン酸を使用することで、他の賦活法よりも低温で炭化を進行させ、高い収率が得られる⁸⁾。また、リン酸、硫酸、および塩酸など、強酸のアンモニウム塩は、加熱によりすみやかに解離し、遊離の酸を生成して木材の炭化を促進させ

† 本報を「無機塩を用いた熱処理による木材の改質(第1報)(Modification of Wood by Heat Treatment Using Inorganic Salts, I)」とする。

原稿受理 令和2年12月7日 Received Dec 7, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* (株)西尾木材工業所 〒579-8014 東大阪市石中切町

Nishio Lumber Industry Co., Ltd., Nakaishikiri, Higashiosaka, 579-8014.

** 正 会 員 京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町

Graduate School of life and Environmental Sciences. Kyoto Prefectural University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8522.

*** 京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町

Graduate School of life and Environmental Sciences. Kyoto Prefectural University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8522.

**** 奈良県森林技術センター 〒635-0133 奈良県高市郡高取町

Nara Forest Research Institute, Takaichi-gun, Nara, 635-0133.

***** 森林総合研究所 〒305-8687 つくば市松の里

Forestry and Forest Products Research Institute, Matsunosato, Tsukuba, 305-8687.

るとともに、不燃性ガスであるアンモニアを発生させ、可燃性のガスを希釈することから防火剤としても有効とされる^{9)~11)}。これらは、いずれも木材が発火するような高い温度域において発現する無機塩の性質を利用したものである。しかしながら、無機塩のなかには発火のおそれのない温度から遊離の酸を生じるものがあり、例えば塩化マグネシウムは140℃付近から分解により塩化水素を発生することが知られている¹²⁾。これらの無機塩を用いることで、より低い温度でも木材の熱分解を促進できる可能性がある。

前述の高温熱処理は、いずれも、木材を熱により分解することで改質を行う手法であるが、200℃を超える発火のおそれのある温度域で処理を行うため、無酸素あるいは低酸素下で処理を行う必要があり、特殊な装置を必要とする。

本研究では、不活性ガスの使用や発火を防ぐ機構を必要としない新たな熱処理方法の確立を目的として、無機塩の性質に着目し、無機塩を用いた熱処理の検討を行うこととした。

本報では、まず、無機塩が熱分解を促進する効果を確認するために、無機塩を木材に含浸したうえで熱処理を行い、処理前後の木材試験体の質量差から検討した。さらに、生じた処理木材の耐朽性を評価するために、オオウズラタケによる腐朽試験を行った。本報ではこれらの検討結果について報告する。

2 実 験

2・1 供試材料

試験に供する試験体は10 mm（繊維方向）×20 mm（半径方向）×20 mm（接線方向）に切削加工したスギ（*Cryptomeria japonica* D. Don）辺材を用いた。これは、2・3節で後述するJIS K 1571¹³⁾に準ずる試験体寸法である。試験体は、処理温度（3条件）、無機塩の種類（2条件）、無機塩濃度（3条件）の各条件を乗算した18条件に、無機塩の注入を行わずに熱処理を行う3条件と無処理の1条件を加えた計22条件について作製した。なお、試験体は異なる12本の材料から各2体ずつ採取し、1条件あたりの試験体数を24体とした。これを105℃に設定した送風式乾燥機に24時間静置し、恒量に達した後に質量を測定した（以降、「全乾質量の測定」という）。

無機塩には、塩化マグネシウム6水和物(MgCl₂・6H₂O、以降、「MgCl₂」という)、および塩化アンモニウム（以降、「NH₄Cl」という）を用いた。両者とも食品添加物に使用される安全性の高い無機塩であるが、熱処理後の材内に多く残存することは好ましくないため、今回は濃度1.0%以下の希薄な水溶液を用いることとした。無機塩水溶液の注入には小型の木材含浸装置（㈱ヤスジマ社製）を用いた。すなわち、濃度0.2%、0.5%、および1.0%に調整したそれぞれの水溶液に試験体を浸した状態で装置に投入し、30分間0.1 MPaで減圧の後60分間1.3 MPaで加圧した。常圧に戻して一晩液中に静置した後に試験体を取り出した。表面を軽く拭きとり、60℃の送風式乾燥機に24

時間、その後105℃に昇温して全乾状態として質量の測定を行い、熱処理に供した。

腐朽試験では2・3節で後述する理由により、抗菌操作の前に耐候操作を実施する条件と実施しない条件を設けたが、熱処理後の1条件24体の中から9体ずつを腐朽試験に用いた際、同一の材料から得た2体をそれぞれの条件に分けることで個体差による影響に配慮した。また、残る6体は以降の試験に用いることとし、本報には使用しなかった。

2・2 熱処理

無機塩の反応熱などに起因して試験体が発火する可能性を考慮して、Fig.1に示したパッチ式過熱蒸気処理装置（㈱ヤスジマ社製）を用いて、過熱蒸気雰囲気下で処理を行った。電気式ボイラーで発生させた飽和水蒸気を処理温度に応じて260℃～280℃に熱した過熱ヒーターに送り、得られた過熱蒸気を処理槽内（内寸400 mm（幅）×400 mm（高さ）×450 mm（奥行））に導入する構造で、槽内の空気を過熱蒸気に置換するとともに加温を行う。さらに槽壁面に配置された電気ヒーターで補助的に加温することで槽内温度の安定を図った。また、余剰の蒸気を槽上部に設けた排気口から排出することで、常圧環境下での処理とした。

処理温度は160℃、170℃、および180℃で、未注入材、MgCl₂注入材、およびNH₄Cl注入材ごとに処理を行った。なお、同じ処理温度で異なる濃度条件の試験体については同時に処理した。試験体は、槽の中段に密着しないように適度に間隔を開けて並べ、所定の温度に到達してから24時間温度を維持した。温度制御は、試験体内部に挿入した熱電対の測定値を基準として行った。すなわち、それぞれの無機塩水溶液の濃度0.5%で処理した試験体を別途用意し、板目面の中央付近から10 mm程度挿入して材中央付近の温度を測定し、過熱ヒーターおよび壁面ヒーターの温度を設定することで目的の温度に調節した。測定した温度をデータロガーにより連続的に記録し、24時間の平均温度を求めた。処理終了後はヒーターを切り、槽内に飽和水蒸気を送ることで徐々に温度を下げ、130℃

Fig.1 Equipment diagram for superheated steam treatment.

程度まで材温が下がってから試験体を取り出した。試験体の全乾質量を測定することで、式 (1) により質量減少率を算出し、平均値と標準偏差を求めた。なお、ここで求めた質量減少率には、注入した無機塩自体の質量減少率が含まれるが、無機塩の熱処理後の試験体への残存量が明らかではないため、本研究では無機塩の質量減少率を含んだ値を熱処理による質量減少率と定義した。

$$H = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

H : 熱処理による質量減少率 (%)

W_1 : 熱処理前の全乾質量 (g)

W_2 : 熱処理後の全乾質量 (g)

2・3 腐朽試験

腐朽試験は JIS K 1571:2010¹³⁾「木材保存剤一性能基準及びその試験方法」5.2 防腐性能 5.2.1 室内試験 5.2.1.1 注入処理用に準じて行った。これは、屋外暴露による注入薬剤の溶脱を想定した「耐候操作 (以降、「溶脱処理」という)」と、その後腐朽菌を用いて 12 週間強制的に腐朽させる「抗菌操作 (以降、「腐朽処理」という)」からなる。本報の材料は木材保存剤で処理したものではないが、本規格には、防腐の性能基準 (「質量減少率 3% 以下」) が明確に規定されていることから、それを耐朽性評価の目安とするため、この規格に準拠して試験を行うこととした。また、熱処理により生じる分解物の溶脱量や、分解物の溶脱が耐朽性に及ぼす影響を調べるために、腐朽処理の前に溶脱処理を行う条件のほか、溶脱処理を行わずに腐朽処理に供する条件を設定した。溶脱処理は、処理条件ごとに 9 体を 1 組として、互いが重ならないように木口面を下にしてプラスチック製の網かごに入れ、試験体容積の 25 倍量の脱イオン水中に浸漬のうえ、マグネチックスターラーを用いて 8 時間攪拌し、試験体から水溶性の分解物を溶脱させた後、60°C の送風式乾燥機に 16 時間静置し、揮発分を揮散させる、この操作を 10 回繰り返した。溶脱処理後の試験体は、全乾質量の測定を行い、熱処理後の全乾質量を基準に溶脱率を式 (2) により算出し、その平均値と標準偏差を求めた。

$$L = \frac{W_2 - W_3}{W_2} \times 100 \quad (2)$$

L : 溶脱率 (%)

W_3 : 溶脱処理後の全乾質量 (g)

腐朽処理の供試菌には、JIS K 1571¹³⁾に示される、オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. Et Curt.) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507) を用いた。900 mL の円筒形広口瓶に培養基となる海砂を入れ、その上に耐熱性のプラスチック製の網を敷いた後、培養液を加え、オートクレーブ殺菌を行った。これに、あらかじめ培養液に供試菌を接種し 1 週間ほど振とう培養して得られた菌糸粒を含む培養液を入れ、温度 27°C、相対湿度 75% の恒温恒湿室内で培養した。菌そうが培養基に十分に広がった後、酸化エチレン

ガスで滅菌した試験体を 1 培養瓶ごとに 3 体ずつ投入し、木口面を下にして設置した。この状態で温度 27°C、相対湿度 75% の恒温恒湿室内に 12 週間静置した。腐朽処理終了後、試験体を培養瓶から取り出して付着した菌糸を取り除き、60°C の送風式乾燥機に 24 時間、その後 105°C に昇温して全乾質量の測定を行い、腐朽処理による質量減少率を求めた。なお、腐朽処理による質量減少率は、式 (3) により溶脱処理を行ったものは溶脱処理後の全乾質量を基準に、行わなかったものは熱処理後の全乾質量を基準に算出し、それぞれ平均値と標準偏差を求めた。

$$D = \frac{W_x - W_4}{W_x} \times 100 \quad (3)$$

D : 腐朽処理による質量減少率 (%)

W_4 : 腐朽処理後の全乾質量 (g), W_x : W_2 or W_3 (g)

3 結果と考察

3・1 熱処理による質量減少

塩濃度と質量減少率の関係を Fig.2 に示す。NH₄Cl およ

Fig.2 Relationship between inorganic salt concentrations and mass loss (%) with heat treatments under the treatment conditions of 160°C, 170°C and 180°C.

Note: Each value represents the average of 24 samples.

Each error bar represents the standard deviation.

24hour average temperature measured with a data logger.

160°C: Without impregnation 163°C,
NH₄Cl 157°C, MgCl₂ 158°C.

170°C: Without impregnation 165°C,
NH₄Cl 170°C, MgCl₂ 167°C.

180°C: Without impregnation 181°C,
NH₄Cl 184°C, MgCl₂ 182°C.

び MgCl₂ 注入材に熱処理を行ったところ、両者とも処理温度および塩濃度が高いほど質量減少率は大きくなり、無機塩を用いることで、熱による分解が促進されることが確認された。例えば、180℃処理では、未注入材が 3.2%の質量減少率にとどまったのに対し、注入材は、いずれの塩でもきわめて薄い濃度 0.2%においても 8%程度の質量減少率を示し、濃度 1.0%では 11%を超えた。無機塩による差をみると、濃度 1.0%注入材の 160℃および 170℃処理において、NH₄Cl 注入材が MgCl₂ 注入材より 2%程度質量減少率が大きくなったが、他の条件で大きな差はみられなかった。

NH₄Cl, MgCl₂ともに、常温で濃度 1.0%水溶液の pH は弱酸性ないしはほぼ中性を示すが、加温すると分解により強酸の塩化水素を発生する。ヘミセルロースは 180℃程度から熱分解が始まるとされているが¹⁴⁾、発生した塩化水素により、より低い温度で分解が促されたと推測される。

3・2 溶脱処理による溶脱率

熱処理後の試験体を溶脱処理に供したときの、塩濃度と溶脱率との関係を Fig.3 に示す。MgCl₂ 注入材では、溶脱率は注入した無機塩水溶液の濃度に大きく影響を受け、すべての温度域で塩濃度に比例して大きくなった。未注入材の溶脱率が 1%程度であることから、熱処理により水に可溶となる成分が増加したものと考えられる。また、処理温度による差がみられ、同じ濃度では 160℃、170℃と比較して 180℃の処理では溶脱率は若干低くなった。

一方、NH₄Cl 注入材では、MgCl₂ 注入材とは異なり、溶脱率の大きな変化は見られなかったが、詳細に見ると、160℃処理の濃度 0.2%のときに溶脱率は最大となったが、濃度および処理温度が高くなるにつれて、溶脱率は低くなった。これらのことから、熱処理によって一旦低分子化して水に可溶となった分解物が、処理温度を高くする、あるいは NH₄Cl 濃度を高くすることで、縮合が進むなどの影響により水不溶化している可能性が示唆された。熱処理では、どちらの無機塩を用いた場合も同程度に質量

を減じていたが、溶脱処理の結果は両者で大きく傾向が異なったことから、無機塩の性質の違いにより熱処理後の構成成分が両者で異なることを示唆している。加温すると塩化水素を発生する他に、MgCl₂は固体である酸化マグネシウムを生じ、一方の NH₄Cl はアンモニアを生じる。発生したアンモニアが分解物に何らかの作用を及ぼし、不溶化を促した可能性が考えられる。アンモニアが触媒的な作用にとどまるのみなのか、分解物の中に取り込まれるかなどの詳細については、引き続き検討を行いたい。

3・3 熱処理による耐朽性付与

熱処理後の試験体を腐朽試験に供したときの、塩濃度と質量減少率の関係に及ぼす溶脱処理の影響について検討した結果を Fig.4 に示す。オオウズラタケを用いて腐朽試験を行った結果、熱処理を行っていない無処理材の質量減少率が 57%であったのに対し、未注入で熱処理を行った材では、いずれの処理温度でも 50%を超え、160℃～180℃の温度域において熱処理のみでの耐朽性の向上は認められなかった。一方、注入材は、どちらの無機塩を用いた場合も、処理温度および塩濃度が高いほど耐朽性は向上した。

ただし、詳細に検討すると無機塩の種類による差も認められた。MgCl₂ 注入材は、すべての条件において溶脱処理をすることで耐朽性は低下した。特に濃度 1.0%注入材で溶脱処理の有無による質量減少率の差が顕著であった。溶脱処理をしていない場合に最も高い耐朽性を示した 180℃処理では、腐朽処理時の質量減少率が 7.0%であったのに対し、溶脱処理を行うと 23.7%まで質量減少率が大きくなった。Fig.3 より、このときの溶脱率は 6%程度と大きく、溶脱処理により耐朽性が大きく低下したことは、溶脱した成分が防腐効果を有していたことを示唆している。

一方、NH₄Cl 注入材でも、ほぼすべての条件で溶脱処理をすることで耐朽性の低下がみられたが、MgCl₂ 注入材と比較して耐朽性の低下の傾向は小さかった。溶脱処理をしなかった場合に、MgCl₂ 注入材で最も高い耐朽性を示したのは濃度 1.0%の 180℃処理であったが、それと同じ濃度と温度条件である濃度 1.0%の 180℃で処理を行った NH₄Cl 注入材の腐朽処理時の質量減少率は、溶脱処理ありとなしでそれぞれ 8.4%と 10.6%であり、その差は極めて小さかった。また、Fig.3 より、このときの溶脱率は 0.8%であり、未注入材の溶脱率よりも小さかった。

無機塩の種類で比較すると、NH₄Cl 注入材は MgCl₂ 注入材よりも溶脱率が小さく、かつ、溶脱処理による耐朽性の低下も小さかったことから、屋外で使用した際に耐朽性の経時的低下が少ないことが明らかとなった。

3・4 熱処理による質量減少率と腐朽処理による質量減少率との関係

熱処理による質量減少率と、溶脱処理後の腐朽処理による質量減少率の関係を Fig.5 に示す。MgCl₂ 注入材、NH₄Cl 注入材とも、処理温度や塩濃度にかかわらず、決定係数 0.92 および 0.95 で高い相関が認められた。すなわち、熱処理による質量減少率が大きくなるほど、腐朽処

Fig.3 Relationship between the inorganic salt concentrations and the leaching (%) with leaching treatment.

理による質量減少率は小さくなり, 耐朽性は直線的に向上した. しかしながら, 無機塩の種類によりその傾向は異なっていた. 直線回帰式の傾きが, MgCl_2 注入材は-2.87であったのに対し, NH_4Cl 注入材では-3.95 となり, NH_4Cl 注入材のほうが MgCl_2 注入材よりも直線回帰式の傾きの絶対値が大きかった. すなわち, 熱処理による質量減少率が同じ場合, MgCl_2 注入材よりも NH_4Cl 注入材のほう

が耐朽性が高かった.

既往の研究¹⁵⁾において, 無機塩を用いなくて 200°C から 260°C の温度域で行った高温熱処理においても, 同様に熱処理による質量減少率と腐朽処理による質量減少率には密接な関係があると報告されており, その結果は MgCl_2 注入材の傾向と類似していた.

熱処理による質量減少に伴って密度が低下するため,

Fig.4 Effects of the inorganic salt concentrations when heat treated at 160°C , 170°C and 180°C and with or without leaching treatments before heat treatments on the mass loss (%) with decay treatment.

Note: The mass loss rate of non-treated materials was 57%.

Each value represents the average for 9 samples. Each error bar represents the standard deviation.

The same data for the without impregnation wood were used in the both figures of MgCl_2 impregnation wood and NH_4Cl impregnation wood at each treatment temperature.

Refer to Fig.2 for the measured temperature of the heat treatment.

Fig.5 Relationship between mass loss (%) with heat treatments and mass loss (%) with decay treatment.

高い耐朽性を付与するには相応の強度低下が生じると考えられる。NH₄Clを用いた熱処理では、MgCl₂を用いた処理や高温熱処理よりも、付与される耐朽性に対して質量の減少が少ない、すなわち密度の低下が小さいため、熱処理による強度の低下をある程度抑えられる可能性がある。また、Fig.5の直線回帰式から木材保存剤の性能基準である「腐朽処理による質量減少率が3%」となる熱処理による質量減少率を計算するとNH₄Cl注入材、MgCl₂注入材についてそれぞれ13.3%および18.2%となった。なお、高温熱処理による報告¹⁵⁾では熱処理による質量減少率が18%程度のときに性能基準を満たしていた。これらのことから、NH₄Cl注入材はMgCl₂注入材や高温熱処理材に比べ、小さい質量減少で防腐の性能基準を満たす可能性が示された。

4 結 言

無機塩が熱分解を促進する効果を確認するとともに、熱処理木材の耐朽性を評価するために、濃度0.2%~1.0%の希薄なNH₄ClおよびMgCl₂水溶液をスギ辺材に含浸し160℃~180℃で熱処理を行った後に、オオウズラタケを用いた腐朽試験に供した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 熱処理を行うと、処理温度および塩濃度が高くなるほど質量減少率は大きくなり、180℃処理では、未注入材3.2%に対し、濃度1.0%注入材はいずれの塩でも11%を超え、この温度域でも無機塩が熱による分解の促進に寄与することが確認された。
- 2) 熱処理後に行った溶脱処理による水への溶脱率は、MgCl₂水溶液注入材は濃度に比例して大きくなり、最大で6%程度溶脱したのに対し、NH₄Cl注入材の溶脱率は1~2%程度と小さく、塩濃度による差も小さかった。
- 3) 溶脱処理後にオオウズラタケによる腐朽処理を行ったときの質量減少率は、未注入材を180℃で熱処理したものは50.5%であったのに対し、NH₄Cl - 濃度1.0%注入材を180℃で熱処理したものは10.6%となり、無機塩の使用により耐朽性が向上した。また、MgCl₂注入材は事前に溶脱処理を行うことで大きく耐朽性が低下したが、NH₄Cl注入材はMgCl₂注入材に比べ、溶脱率が小さく、溶脱処理による耐朽性の低下も小さかった。
- 4) 熱処理による質量減少率と溶脱処理後の腐朽処理による質量減少率の関係を調査した結果、両者には高い相関がみられた。また、無機塩の種類によりその傾向は異なっており、MgCl₂注入材よりもNH₄Cl注入材のほうが、より小さい質量減少率で高い耐朽性が得られた。

これらの結果から、木材の発火を伴わない温度域においても、無機塩を使用することで木材の熱分解が促進すること、およびその分解の程度に応じて耐朽性が向上することが明らかとなった。特に、NH₄Clを用いて熱処理

を行った木材は、水に可溶となった分解物の含有が少ないことから、アンモニアが分解物に作用し、不溶化を促した可能性があるが、そのメカニズムについては分かっていない。

今後、今回得られた結果からNH₄Clに注目し、無機塩を用いた熱処理材の成分分析を行うなど、不溶化の詳細について引き続き検討を行いたい。さらに、濃度や処理時間の条件を拡大して、付与される耐朽性との関係についてさらに検討を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) K. Hanata, S. Doi and E. Kamonji, "Resistances of plato heat-treated wood against decay and termite", Wood Protection, Vol.32, No.1, pp.13-19 (2006).
- 2) A. O. Rapp and M. F. Sailer, "Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art", Proceedings of the Special Seminar Held in Antibes, France, pp.43-60 (2001).
- 3) M. Vernois, "Heat treatment of wood in France – state of the art", Proceedings of the Special Seminar Held in Antibes, France, pp.39-46 (2001).
- 4) T. Aavakallio, "Finland ni okeru mokuzai hozon", Wood Protection, Vol.33, No.5, pp.212-217 (2007).
- 5) B. M. Esteves and H. M. Pereira, "Wood modification by heat treatment: A review", BioResources, Vol.4, No.1, pp.370-404 (2009).
- 6) S. Kishimoto, "Production and utilization of charcoal – Its present situations and future aspects", Journal of the Fuel Society of Japan, Vol.41, No.425, pp.737-751 (1962).
- 7) S. Kishimoto, G. Sugiura, F. Abe, A. Yamaguchi and G. Unrinin, "Studies on charcoal making (report4) effect of chemicals upon the increase of yield", Bulletin of the Forestry and Forest Products Research Institute, No.115, pp.1-64 (1959).
- 8) I. Abe, "Production methods of activated carbon", Tanso, No.225, pp.373-381 (2006).
- 9) K. Tsunawaki, "Moenai", Kobunshi, Vol.28, No.4, pp.268-269 (1979).
- 10) Y. Fukui, "Mokusitsu zairyou no nannen ka ni tsuite", Wood Protection, Vol.1983, No.23, pp.32-39 (1983).
- 11) R. Hamada, "On the fire proofing agents for wood", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.14, No.143, pp.612-616 (1965).
- 12) H. Mineo and K. Masaoka, "Study about chemical change of magnesium chloride hydrate in edible salt heated", Journal of Society of Powder Technology, Japan, Vol.54, No.9, pp.596-603 (2017).
- 13) Japanese Industrial Standards JIS K 1571 (2010).
- 14) A. Kuriyama, "On the changes in the chemical composition of wood within the temperature range up to 200℃", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.16, No.169, pp.772-776 (1967).
- 15) T. Itoh and K. Masuda, "Kanetu jouki syori ni yoru mokuzai he no taikyusei huyo", Bulletin of the Nara Forest Research Institute, No.38, pp.45-51 (2009).