

＜総説＞

(受理：2019年8月19日)

木材物性の経年変化を予測するための
時間－温度－湿度換算則

小幡谷 英一*

1. 緒言

木材は天然の有機高分子材料であり、他の多くの高分子材料と同様、経年に伴ってその物性が徐々に変化する。この変化は劣化ではなく「老化」と呼ばれることが多い。そこには、特定の性能が時間とともに向上するという意味が込められているように思われる。例えば、長期の経年によって木材の音響的な品質が向上すると考えている楽器製作者は多く、楽器用木材の市場では伐採後100年以上が経過したいわゆる「古材」が、伐採後間もない新材よりはるかに高い値段で取引されている。

木材は本来非常に耐久性の高い材料であり、有効な炭素固定担体でもある。木材を永く使うためにも、また、既に老化した木材（歴史的木造建築、木製古文化財、古楽器など）を適切に管理・修復するためにも、信頼性の高い経年変化の予測や、忠実な古材の再現（人工古材）が求められている。

1950年代、小原により、世界で初めて古材に関する体系的な研究が行われた¹⁾。小原は、各地の寺社から収集した由来の明確な古材の物理・化学的性質を詳しく調べ、初期の300年で木材のヤング率が増加し、その後漸減すること、木材の靱性や強度、吸湿性が経年に伴って徐々に低下することなどを示唆した。同種の試料を用いた近年の測定結果²⁾を見る限り、初期のヤング率の増加については疑問が残るが、経年によって靱性や強度が低下するのは間違いないようである。平嶋らによる近年の研究³⁻⁵⁾でも、繊維方向の引張強度や破壊曲げ仕事、衝撃曲げ強度、割裂抵抗が約300年の経年によって顕著に低下することが指摘されている。これらの変化には、木材に含まれる非晶多糖（ヘミセルロース）の分解と消失が大きく関与していると考えられる。ヘミセルロースは、細胞壁中のセルロース結晶織

維と非晶マトリックス物質の結合に寄与しているため^{6,7)}、老化に伴うヘミセルロースの分解は木材の弾力性や靱性を低下させる。また、ヘミセルロースは木材成分の中でも特に吸湿性が高いため、その消失は吸湿性の低下をもたらす。これらの変化は、経年と同様ヘミセルロースの分解を伴う熱処理の効果と質的に同じである⁸⁾。

一方、平嶋らによれば、約300年経過したアカマツ古材は、新材に比べて曲げヤング率や曲げ強度が高い³⁾。また、同種の試料を用いて野口らが行った研究によれば、古材は新材に比べての比動的ヤング率が高く、損失正接が低い⁹⁾。この結果は、古い木ほどよく鳴るといふ楽器製作者の経験則と符合する。これらの変化をもたらす原因として、セルロースの結晶化、非晶マトリックス物質の消失に伴う相対的な結晶領域の増加、リグニン中の架橋形成などが考えられるが、現時点ではいずれも推測の域を出ない。

老化の機構や古材の物性を解明しようとする際に問題となるのは、木材本来の物性のばらつきである。生物材料である木材は、同じ樹種であっても、個体によって、また部位によって物性が大きく異なる。古材研究の多くは、古材と新材の物性を比較するという方法で行われるが、この場合、古材と新材の違いが老化に伴うものなのか、個体差によるものなのかを判断するのは非常に難しい。

経年に伴う物性変化を正確に予測するためには、他の高

小幡谷 英一



経歴：1990年神戸大学教育学部初等教育学科卒業。1998年神戸大学大学院教育学研究科技術教育専攻修了。1996年京都大学大学院農学研究科林産工学専攻修了（博士（農学））。学術振興会特別研究員、同海外特別研究員、秋田県立大。学木材高度加工研究所流動研究員を経て現在に至る。

専門：木質材料学

*筑波大学生命環境科学研究科
茨城県つくば市天王台1-1-1 〒305-8572

分子材料で確立されているような「促進劣化試験」が必要である。紫外線や降雨による劣化(風化)、腐朽菌やシロアリによる劣化(生物劣化)については既に促進劣化試験が普及しているが、これらはあくまでも数年~数十年単位の耐久性を保証するための実用的な試験であり、数百年にわたる経年変化を予測するものではない。

本稿では、熱処理を用いた木材の促進劣化に関する既往の研究を概説した上で、最近提案されている時間-温度-湿度換算則を用いた老化予測の手法、特に、経年に伴う音響特性の変化を予測する手法について詳述する。

2. 熱処理による促進老化

木材の熱処理の歴史は古く、1920年代には既に吸湿性の低下(寸法安定化)を目的とした熱処理が提案されている⁸⁾。また、熱処理材の特徴が古材のそれに似ていることから、熱処理が促進老化処理(Accelerated ageing)と呼ばれることもある¹⁰⁾。

木材の改質を目的とした熱処理の多くは、乾燥した木材を真空中、乾燥空气中、窒素等の不活性ガス中もしくは高温油中で加熱する「乾熱処理」である⁸⁾。乾熱処理材の機械的性質、振動特性、吸湿性については既に多くの報告^{10~19)}がある。また、材色については、温度-時間換算則の適用により、任意の温度における経時変化を正確に予測することもできる^{20, 21)}。

高温・高圧の飽和水蒸気中で木材を加熱する「水蒸気処理」も熱処理の一種である⁸⁾。水蒸気処理は湿熱処理とも呼ばれ、塑性加工された木材(曲げ木や圧縮木材)の形状を固定するために用いられる²²⁾。Fig. 1は、針葉樹材を乾熱処理および水蒸気処理したときに5%の質量減少が生じ

る時間を処理温度の逆数に対してプロットしたものである^{10, 11, 18, 23)}。水分の存在により、質量減少を伴う加水分解が著しく促進される。水分の影響は、分解の促進に留まらない。水蒸気処理により、セルロースの結晶化¹²⁾や、残留分解物の潮解による高湿度域での著しい吸湿¹⁸⁾、損失正接の著しい増大²⁴⁾など、乾熱処理では生じない様々な変化が生じる。

このように、水分の存在は、熱処理後の物性に対して量的にも質的にも影響を与える。通常、木製品の多くは中程度の相対湿度(30~90% RH)で使用されることから、常態における木材の経年変化を忠実に再現するためには、0% RH(乾熱処理)でも100% RH(水蒸気処理)でもなく、中程度のRHで熱処理する必要がある。しかし、そのような熱処理に関する研究は、最近になるまでほとんど行われていなかった。

3. 時間-温度-湿度換算則を用いた老化の予測

最近、遠藤らは、弦楽器響板に使用されるスプルース材を様々なRHで加熱し、処理前後の諸物性を厳密に比較することで、熱処理中のRHが木材に与える影響を明らかにした²⁵⁾。その後、錢谷らにより、時間-温度だけでなく時間-湿度の換算が可能であること、時間-温度-湿度換算則の適用により、室温における物性の経年変化をかなり正確に予測できることが示された^{26, 27)}。ここではその具体的な手法を説明する。

錢谷らはまず、熱処理に伴う多くの物性変化が、温度によらず質量減少率(ML)の関数で表されることに着目し、任意の温度や湿度におけるMLの予測を試みた。なお、処理温度が150°Cを超えると、木材成分の化学変化に質的な違いが生じることから²⁸⁾、常態における老化を予測するためには、比較的低い温度で加熱する必要がある。Fig. 2(a)に、スプルース材を95~140°C, 92% RHで加熱した時のMLと処理時間の関係を示す。RHが同じなら、処理温度が高いほどMLが速やかに増加する。ここで、松尾らが乾熱処理に伴う材色変化に適用した温度-時間換算則^{20, 21)}を適用する。温度(T)の違いを処理時間(t)の違いに換算できると仮定し、温度に関わるシフトファクター a_T を次のように定義する。

$$a_T \equiv \frac{t_T}{t_{ref}} \quad (1)$$

ここで t_{ref} は基準温度(T_{ref})における処理時間、 t_T はある温度 T において(T_{ref} におけるMLと)同じMLに達する時間である。120°Cを T_{ref} とし、95°Cおよび140°Cのプロットを t 軸上で移動させると、Fig. 2(b)に示すように、120°C, 92% RHにおける「マスターカーブ」が得られる。実験的に得られたシフトファクター a_T はRHにほとんど依存せず、次に示す T の関数で近似される。

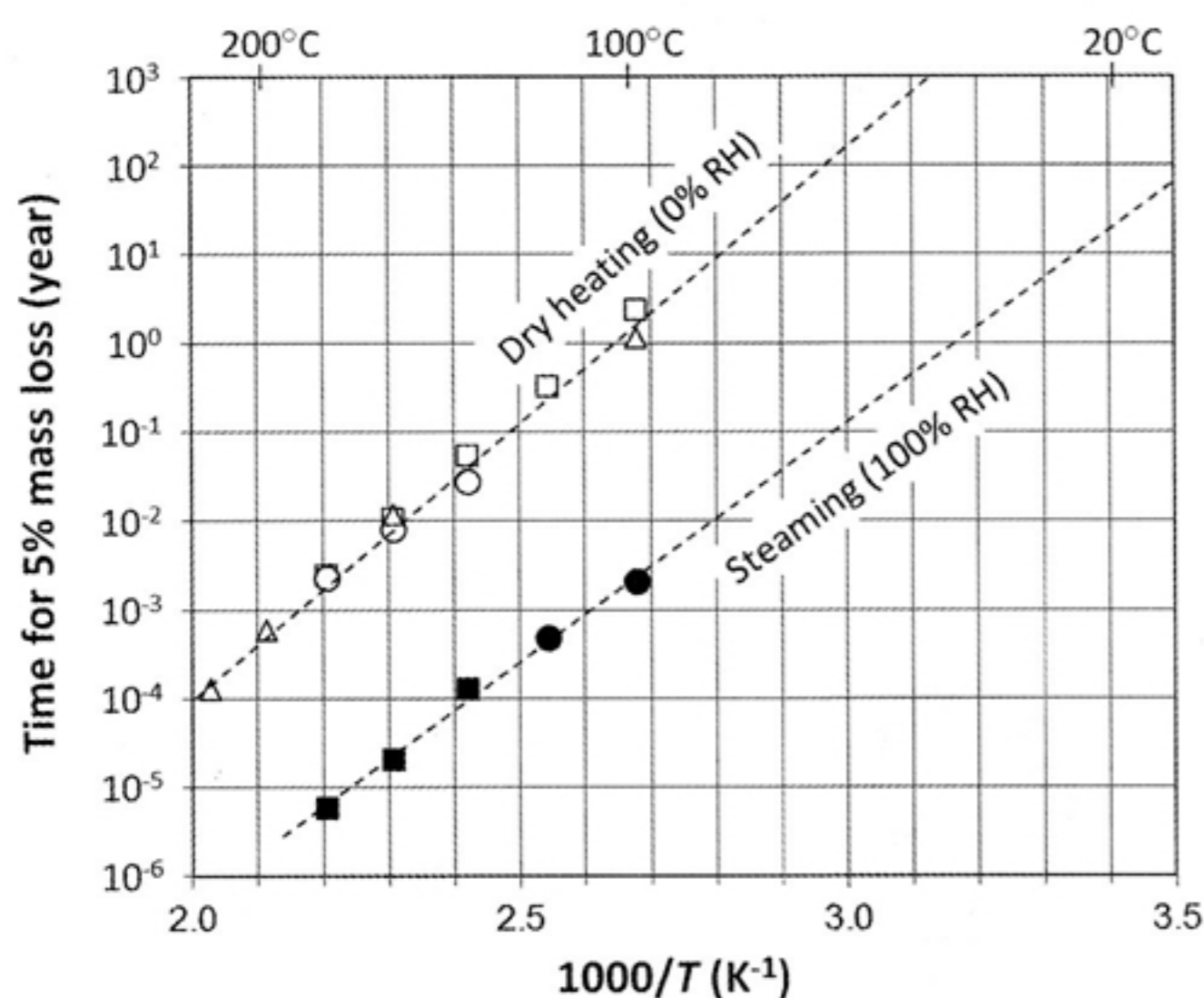


Fig. 1 Heating time to achieve 5% mass loss as a function of reciprocal of heating temperature.

□: Millett and Gerhards¹⁰⁾, △: Stamm¹¹⁾, ○: Obataya et al.¹⁶⁾,
■: Obataya et al.¹⁸⁾, ●: Obataya et al.²³⁾

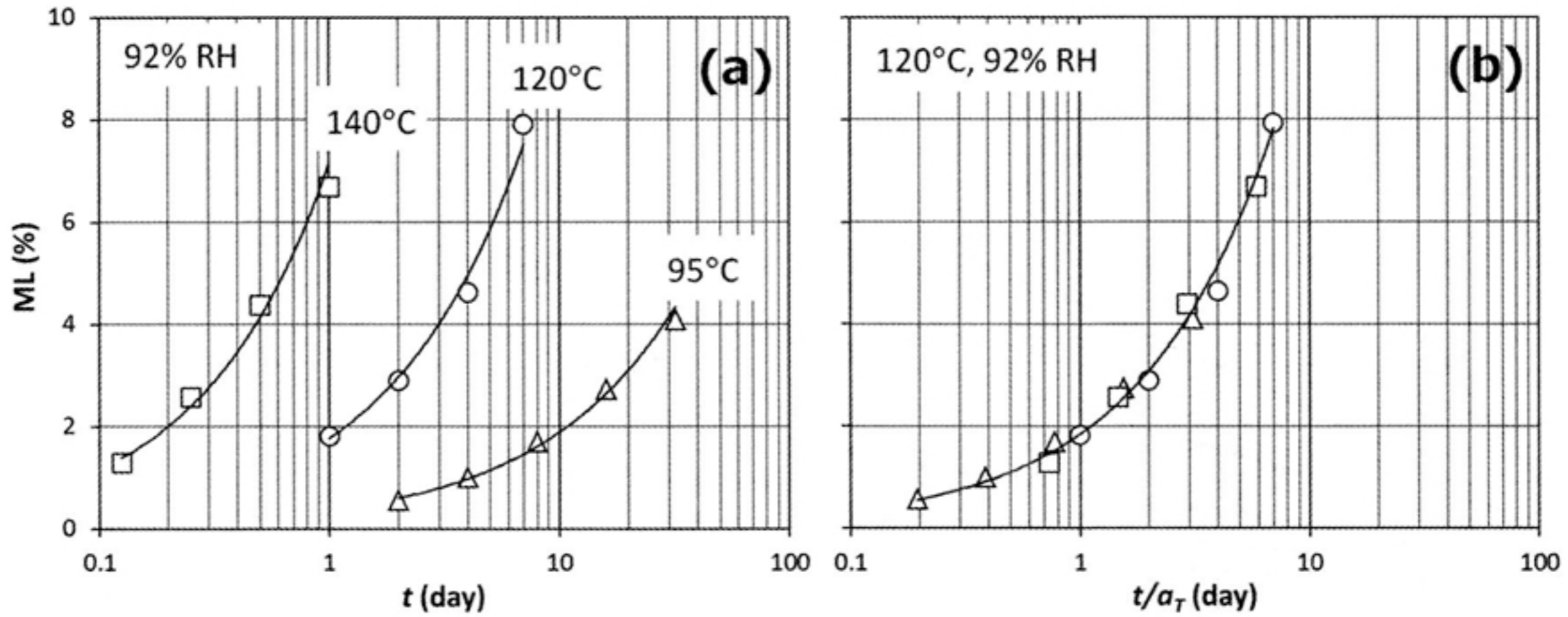


Fig. 2 Mass loss (ML) due to hygrothermal treatment at 92 % RH and the indicated temperature plotted against the heating time (t).

(a): experimental results at different heating temperatures, (b): superposed by using a temperature shift factor (a_T).

$$\ln(a_T) = 13402/T \text{ (K)} - 34.165 \quad (2)$$

なお、この近似式から得られる見かけの活性化エネルギー (115 kJ/mol) は、様々な方法で求められた既往の値 (113–131 kJ/mol^{10, 20, 29, 30}) とほぼ同じである。

Fig. 3(a) は、異なる RH における ML- t 曲線である。温度と同様、RH の違いを t の違いに変換できると仮定し、RH に関わるシフトファクター a_H を次のように定義する。

$$a_H \equiv \frac{t_H}{t_{ref}} \quad (3)$$

ここで t_{ref} は基準の RH (RH_{ref}) における処理時間、 t_H はある RH において (RH_{ref} における ML と) 同じ ML に達する時間である。基準の RH を 63% とし、全てのプロットを重ね合わせたものを Fig. 3(b) に示す。このときのシフトファクター a_H は、25°C、処理時と同じ RH における木材の平衡含水率 (M) の関数で表される。

$$\ln(a_H) = -0.1653 \times M + 1.936 \quad (4)$$

このようにして得られた 120°C、63% RH におけるマスターカーブは次式で表される。

$$ML \text{ (%) } = 0.6151 \times t \text{ (day)}^{0.7778} \quad (5)$$

このカーブを、 a_T 、 a_H を用いて (t 軸に沿って) 移動させれば、任意の T 、RH における ML- t カーブが得られる。一例として、20°C における ML- t カーブを Fig. 4 に示す。

次に、熱処理による物性変化を ML の関数で表す。一例として、スプルー材を 95~140°C で熱処理した時の比動的ヤング率の変化比 (Relative E'/ρ) を ML に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。Relative E'/ρ と ML の関係は RH によって異なるが、処理温度にはほとんど依存しない。そこで、Relative E'/ρ と ML の関係を、RH ごとに次の実験式で近似する。

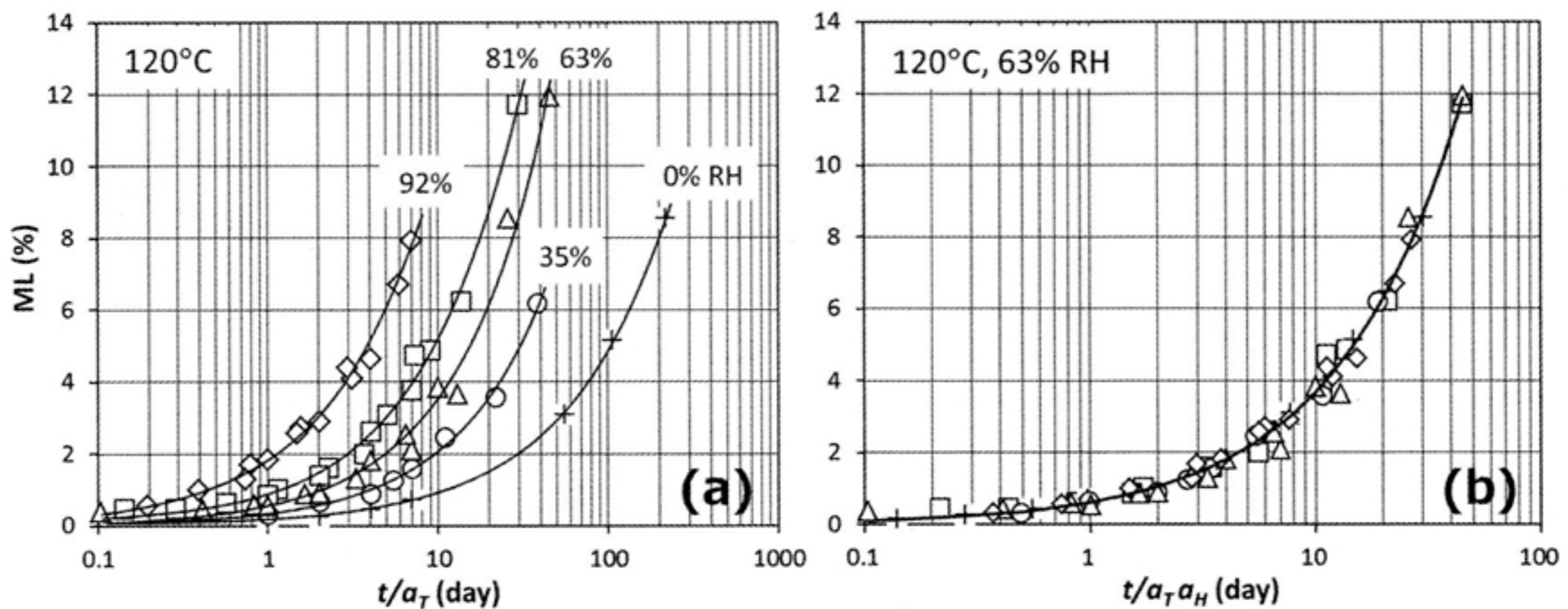


Fig. 3 Mass loss (ML) due to hygrothermal treatment at 120°C and the indicated RH plotted against the heating time (t).

(a): master curves at 120°C and different RH levels, (b): superposed by using a humidity shift factor (a_H).

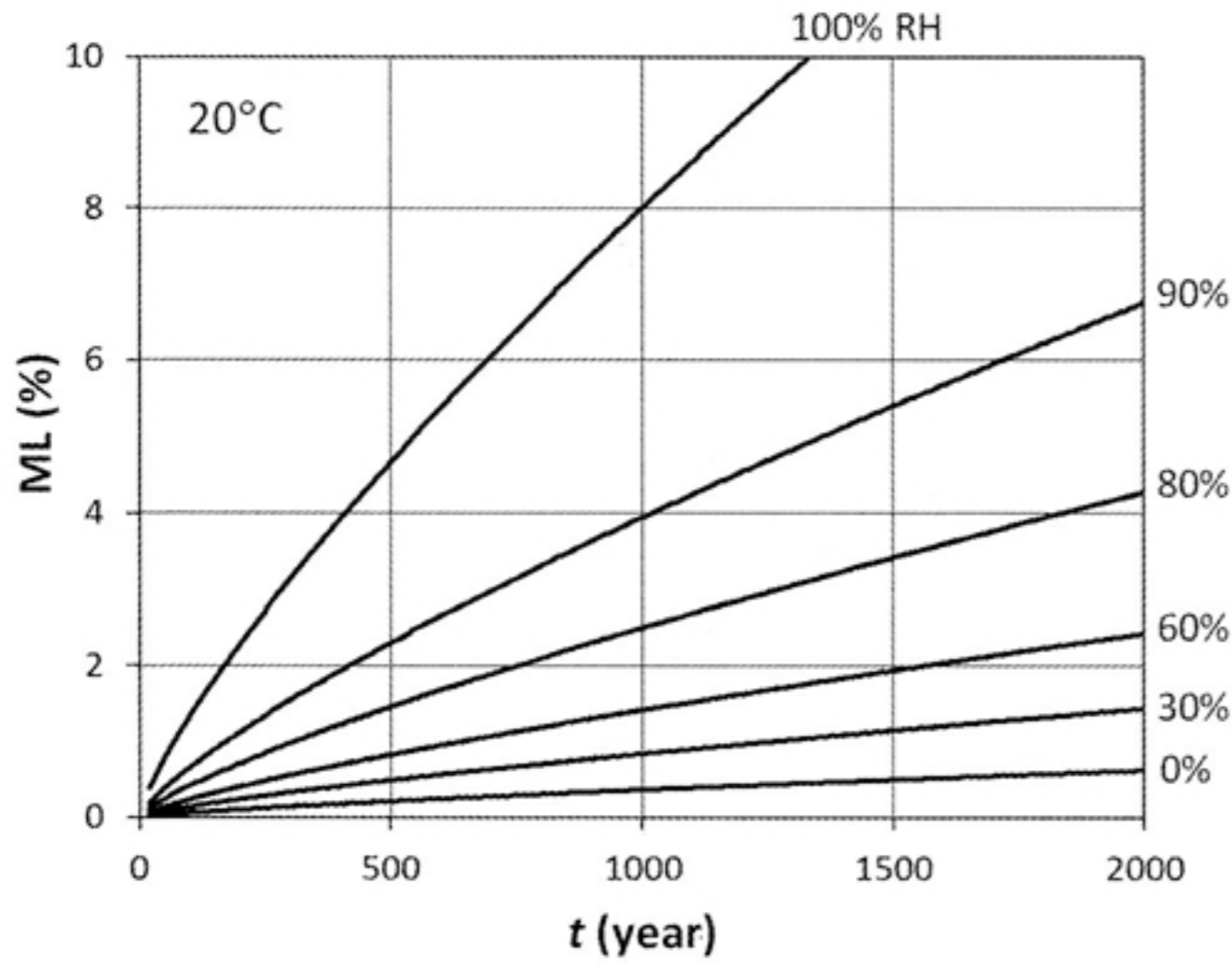


Fig. 4 Changes in mass loss (ML) during ageing at 20°C and different RH levels predicted by time-temperature-humidity superposition.

$$y = 1 + p_1 \left(1 - e^{-\frac{ML}{q_1}}\right) - p_2 \left(1 - e^{-\frac{ML}{q_2}}\right) \quad (6)$$

ここで p_1 , q_1 は物性値の増加を, p_2 , q_2 は減少を表すパラメータである。様々な物性値と ML の関係を (6) 式で近似し, Fig. 5 に示した ML-t のグラフと組み合わせることにより, 140°C 以下の任意の温度における物性値の経時変化を予測することができる。

時間-温度-湿度換算則を用いて予測された E'/ρ および損失正接 ($\tan\delta$) の経年変化を Fig. 6 に示す。63% RH では, 経年に伴って E'/ρ が増加し, $\tan\delta$ が低下すると予測される。これらの変化は, 程度は小さいものの, いずれも音響変換効率の増加につながるため, 「古い楽器が良く鳴る」という楽器製作者の感覚と矛盾しない。一方, 高い RH においては, 経年とともにいったん E'/ρ が増加し,

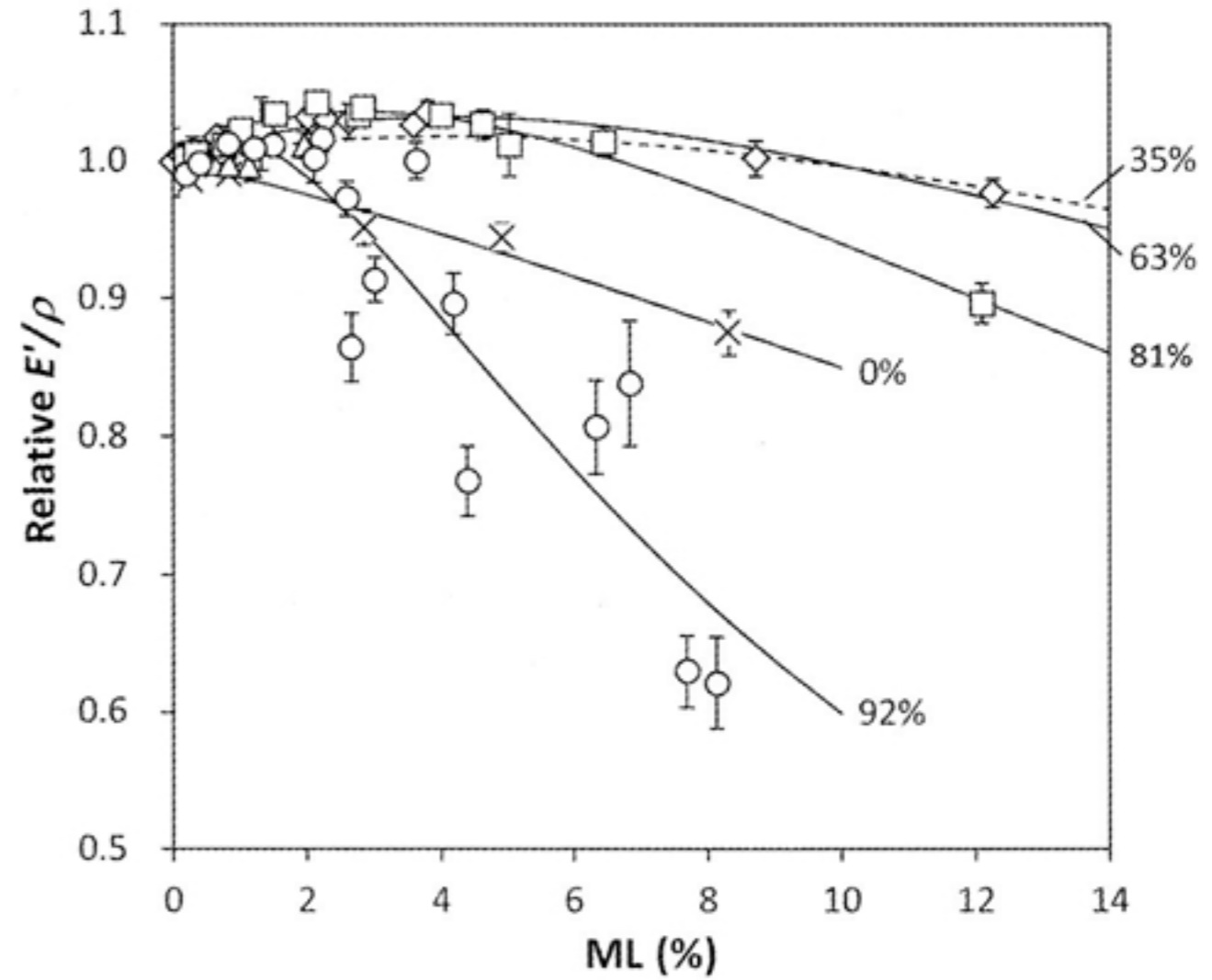


Fig. 5 Relative E'/ρ values of hygrothermally treated spruce wood as a function of mass loss (ML).

×: Heated at 0% RH, △: 35% RH, ◇: 63% RH, □: 81% RH, ○: 92% RH.

$\tan\delta$ が低下するが, その後 E'/ρ が急激に低下し, $\tan\delta$ が著しく増加する。これは, ヘミセルロースの加水分解によって細胞壁中に生じた単糖やオリゴ糖が可塑剤として働くためである²⁴⁾。予期せぬ変形や腐朽を防ぐためだけでなく, 音響的な品質 (高い E'/ρ , 低い $\tan\delta$) を維持するためにも, 楽器を湿度の高い環境で保存するのは避けた方が良いと言える。

興味深いことに, 0% RH において, 木材の振動特性はほとんど変化しない。木製弦楽器を保存する際, RH は低いほど良い訳でも高いほど良い訳でもなく, 中程度の RH が望ましいと言える。

Fig. 6 には, 古材の測定結果^{2, 31)} (ただし比静的ヤング率) も示してある。プロットで示された実測値は, 曲線で示さ

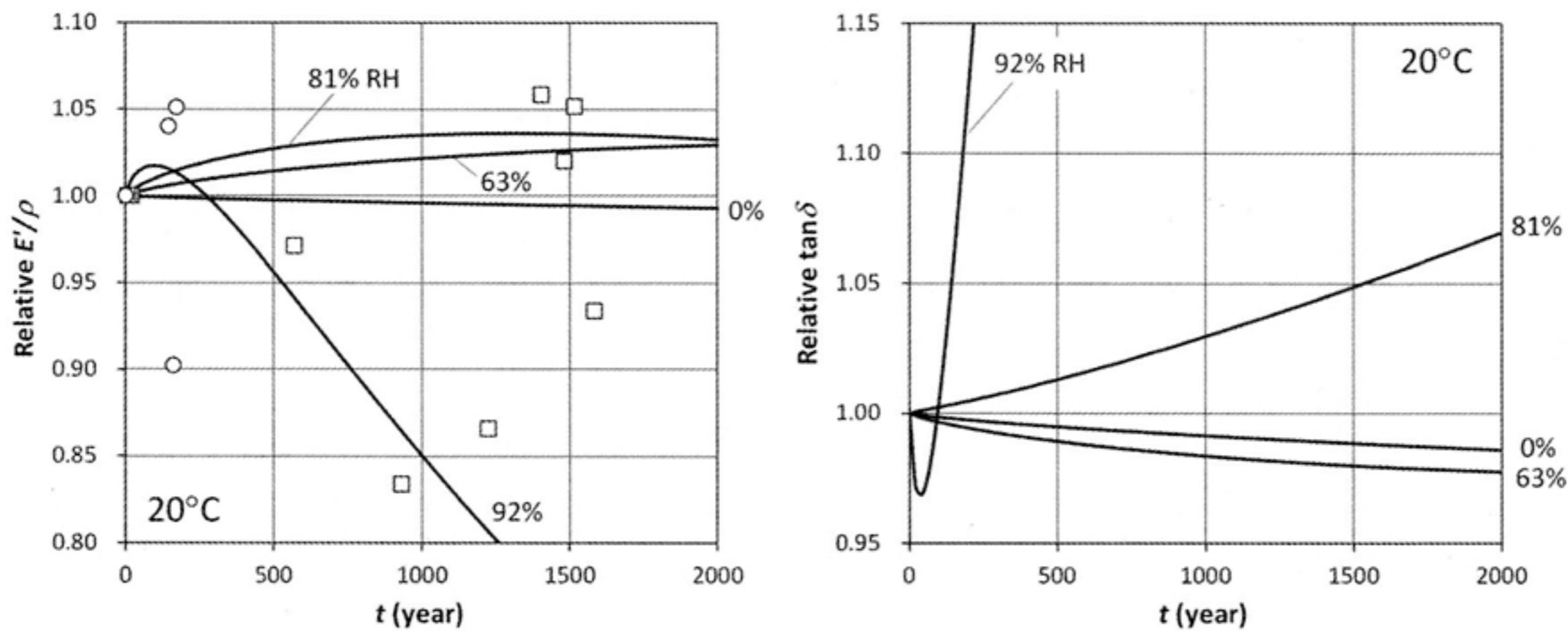


Fig. 6 Changes in E'/ρ and $\tan\delta$ values of spruce wood during ageing at 20°C.

Curves: predicted results by time-temperature-humidity superposition, □: relative specific Young's modulus (E'/ρ) reported by Yokoyama *et al.*²⁾, ○: Kranitz *et al.*³¹⁾.

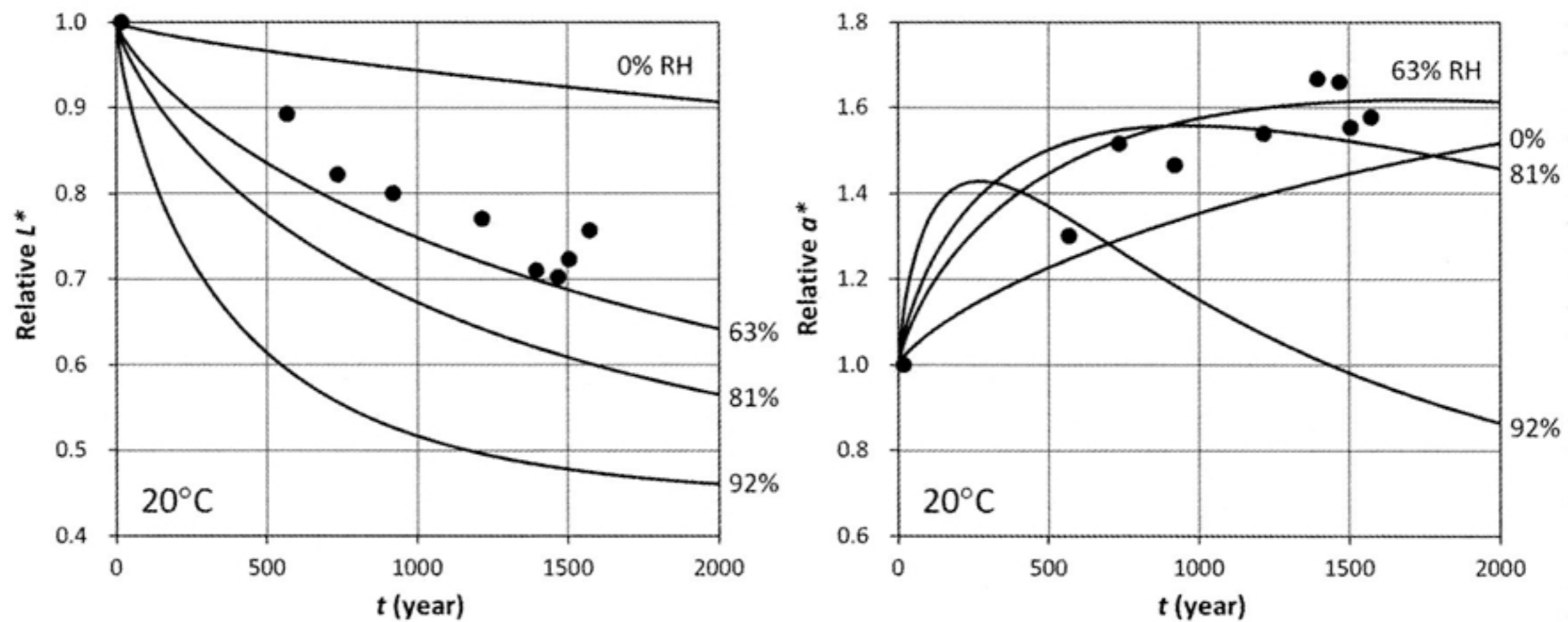


Fig. 7 Changes in lightness (L^*) and reddishness (a^*) of spruce wood during ageing at 20°C.

Curves: predicted results by time-temperature-humidity superposition,

●: experimental values reported by Matsuo *et al.*²¹⁾.

れた予測値と全く一致しないが、これは、換算則を用いた予測が不正確であることを意味しない。先述したように、木材の力学特性には幅広いばらつきがあるため、限られた数の古材を新材と比較しても、その差が個体差なのか老化によるものなのかを判断するのは極めて難しい。ばらつきの大きい古材の実測値よりもむしろ、熱処理前後の物性を厳密に比較して予測された値（曲線）の方が、信頼性が高いと考えられる。

Fig. 7に時間-温度-湿度換算則を用いて予測された色の変化を示す。 L^* および a^* はそれぞれCIELAB表色系における明度および赤みである。63% RHにおける予測値は、古材の測定から得られた実測値²¹⁾の傾向を良く表している。木材の色は、力学特性と異なり、繊維の配列や組織構造の影響を受けにくい。特にスプルースやヒノキのような淡色の針葉樹材では同一樹種内のばらつきも小さい。材色変化のように化学変化が支配的な性質については、力学物性と違って予測値と実測値がよく一致すると言える。

4. 今後の課題

時間-温度-湿度換算則は、木材の老化挙動を予測するための有効な手段である。ただ、木材の老化挙動は樹種によって異なるため¹⁾、先に示したスプルース材の結果を直ちに他の樹種に適用することはできない。今後は、実用上重要な他の樹種についても同様の解析を進め、換算に必要な諸定数を樹種ごとに求める必要がある。

一方、老化とは別に、木工芸家や楽器製作者の間では「枯らし (seasoning)」の重要性が指摘されている。枯らしとは、伐採後数年間、木材を乾燥した状態で保管することであり、材質の安定化や（楽器の）音質向上のために不可欠であると言われている。このような短期間では著しい化学変化が起こらないことから、この現象は物理エージングによるも

のと考えられる。すなわち、乾燥時に生じた内部応力が、非晶分子の再配置に伴って緩和し、その過程で物性が変化する。木材の物理エージングを示唆する現象は既にいくつか報告されているが^{25, 32, 33)}、その機構については不明な点が多い。枯らしが、非晶分子の粘弾性に由来する一種の緩和現象だとすれば、伐採後の木材を適切な温度や湿度で処理することにより、より短い期間で「枯らす」ことができるかもしれない。このような「促進枯らし (accelerated seasoning)」は、楽器や工芸品の製作期間を短縮する方法として期待されている。

文 献

- 1) 小原二郎, 千葉大学工学部研究報告, **9**, 1 (1958).
- 2) M.Yokoyama, J.Gril, M.Matsuo, H.Yano, J.Sugiyama, B.Clair, S.Kubodera, T.Mistutani, M.Sakamoto, H.Ozaki, M.Imamura, S.Kawai, *Comptes Rendus Physique*, **10**, 601 (2009).
- 3) 平嶋義彦, 杉原未奈, 佐々木康寿, 安藤幸世, 山崎真理子, 木材学会誌, **50**, 301 (2004).
- 4) 平嶋義彦, 杉原未奈, 佐々木康寿, 安藤幸世, 山崎真理子, 木材学会誌, **50**, 368 (2004).
- 5) 平嶋義彦, 杉原未奈, 佐々木康寿, 安藤幸世, 山崎真理子, 木材学会誌, **51**, 146 (2005).
- 6) M.Åkerholm, L.Salmén, *Polymer*, **42**, 963 (2001).
- 7) K.Abe, H.Yamamoto, *J.Wood Sci.*, **52**, 107 (2006).
- 8) D.Sandberg, P.Haller, P.Navi, *Wood Mat.Sci.Eng.*, **8**, 64 (2013).
- 9) T.Noguchi, E.Obataya, K.Ando, *J.Cultural Heritage*, **13S**, S21 (2012).
- 10) M.A.Millett, C.C.Gerhards, *Wood Sci.*, **4**, 193 (1972).
- 11) A.J.Stamm, *Ind.Eng.Chem.*, **48**, 413 (1956).
- 12) M.T.R.Bhuiyan, N.Hirai, N.Sobue, *J.Wood Sci.*, **46**, 431 (2000).
- 13) Y.Kubojima, T.Okano, M.Ohta, *J.Wood Sci.*, **46**, 8 (2000).
- 14) M.Borrega, P.Kärenlampi, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **66**, 63 (2008).
- 15) Y.Kubojima, T.Okano, M.Ohta, *J.Wood Sci.*, **44**, 73 (1998).
- 16) 小幡谷英一, 則元 京, 富田文一郎, 木材学会誌, **46**, 88

- (2000).
- 17) A.Schneider, H.Rusche, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **31**, 313 (1973).
- 18) 小幡谷英一, 東原貴志, 富田文一郎, 木材学会誌, **48**, 348 (2002).
- 19) E.Obataya, N.Zeniya, K.Endo-Ujiie, *Wood Mat.Sci.Eng.*, DOI: 10.1080/17480272.2019.1635642 (2019).
- 20) M.Matsuo, M.Yokoyama, K.Umemura, J.Gril, K.Yano, S.Kawai, *Appl.Phys.A:Mater.Sci.Process.*, **99**, 1 (2010).
- 21) M.Matsuo, M.Yokoyama, K.Umemura, J.Sugiyama, S.Kawai, J.Gril, S.Kubodera, T.Mitsutani, H.Ozaki, M.Sakamoto, M.Imamura, *Holzforschung*, **65**, 361 (2011).
- 22) S.Chen, E.Obataya, M.Matsuo-Ueda, *Wood Sci.Technol.*, **52**, 1229 (2018).
- 23) E.Obataya, S.Shibutani, K.Hanata, S.Do, *J.Wood Sci.*, **52**, 33 (2006).
- 24) N.Zeniya, K.Endo-Ujiie, E.Obataya, A.Nakagawa-Izumi, M.Matsuo-Ueda, *Wood Sci.Technol.*, **53**, 151 (2019).
- 25) K.Endo, E.Obataya, N.Zeniya, M.Matsuo, *Wood Sci. Technol.*, **50**, 1161 (2016).
- 26) N.Zeniya, E.Obataya, K.Endo-Ujiie, M.Matsuo-Ueda, *SN Appl.Sci.*, **1**, <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0009-8> (2019)
- 27) N.Zeniya, E.Obataya, K.Endo-Ujiie, M.Matsuo-Ueda, *SN Appl.Sci.*, **1**, <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0004-0> (2019)
- 28) C.G.Chédeville, A.S.Jääskeläinen, J.Froidevaux, M.Hughes, P.Navi, *Holzforschung*, **66**, 163 (2012).
- 29) M.A.Millett, L.J.Western, J.J.Booth, *Tappi*, **50**, 74A (1967).
- 30) G.Goli, B.Marcon, M.Fioravanti, *Wood Sci.Technol.*, **48**, 1303 (2014)
- 31) K.Krántz, M.Deublein, P.Niemz, *Mater.Struct.*, **47**, 925 (2014).
- 32) D.G.Hunt, J.Gril, *J.Mat.Sci.Let.*, **15**, 80 (1996).
- 33) 小幡谷英一, 富田文一郎, 木材学会誌, **48**, 288 (2002).

<Review>

Application of Time-Temperature-Humidity Superposition for the Prediction of Wood Properties During Long-Term Ageing

Eiichi OBATAYA *

* Graduate School of Life and Environmental Sciences
University of Tsukuba
1-1-1 Ten-nodai, Tsukuba 305-8572, Ibaraki, Japan
(Accepted for publication : August 19, 2019)

Abstract

Clear understanding of wood ageing is practically important for the appropriate maintenance and restoration of old wooden cultural properties as well as the quality enhancement of wooden musical instruments. However, it is difficult to discuss the effects of ageing by comparing new wood and aged wood, because the physical properties of wood varies widely even in a same species. Many attempts have been made for the artificial acceleration of ageing by oven heating, but these have little reality because the effects of moisture are not considered in many cases. This paper introduces recent development of time-temperature-humidity superposition allowing precise prediction of wood ageing and artificial reproduction of aged wood.

Key words : Wood, Ageing, Time-temperature-humidity superposition