

超臨界乾燥処理を施した遺跡出土木材の長期保存中における吸湿・脱湿特性

河越幹男・谷尻陽子・安木竜也

緒 言

著者らは超臨界乾燥による出土木製品の保存処理法について検討し、本法が処理時間の短縮化と原形保持の観点から有望な処理法であることを見出した(河越・谷尻;1994)。本処理法を実用化するためには、長期保存中における温度、湿度、光などの環境因子の木製品に及ぼす影響を知る必要がある。このうち、温度変化は木材の収縮・膨張に関与するが、通常の条件下では温度変化のみによる木材への影響は小さく、むしろ温度変化によって引き起される湿度変化の影響が大きいと考えられる。湿度は温度に比べると制御し難く、気候変動や空調などによって著しく変動する(赤沼・宮野:1996)。このような湿度変化によって、木材は空気中の水分を吸収したり(吸湿)、あるいは木材中の水分を空气中へ放出したり(脱湿)するため、木材の含水率は空気中の湿度変化に応じて変動する。木材含水率の変動は収縮・膨張などの物理的変化を引き起こすのみでなく、木材繊維の劣化などの化学的变化にも関与し、木材の長期保存にとっては重要な因子である。

木材を一定温度・湿度の空气中に置くと木材の含水率はある平衡値に達する。この平衡含水率は乾燥処理の限界を決める乾燥装置の設計に欠くことのできない因子であるので、現生材の場合、装置設計の必要性から多くの研究(化学工学便覧:1978, 右田ら:1968)がなされている。しかし、遺跡出土木材の場合については、乾燥処理による保存法を施す例が少ないため、平衡含水率に関しては幾つかの測定例(河越ら:1992)があるのみである。特に、長期保存中における空気湿度の変化に対する木材含水率の動的挙動については殆ど研究されていない(Nishiura・Imazu:1990)。

本研究では、木製品の長期保存に大きな影響を及ぼす空気中の湿度変化による木材含水率の動的挙動について検討するため、超臨界乾燥を施した出土木材の平衡含水率と吸湿・脱湿速度を測定し、拡散モデルに基づいて解析した。木材の吸湿・脱湿機構が分かれば、環境湿度が変化した場合の木材含水率の変動を予測することが可能となり、最適湿度制御の一助となると考えられる。

吸湿・脱湿機構

湿度が増加すると、空気中の水分は木材中の細孔を通して木材内部に拡散し吸着される(吸湿過程)。逆に、空気中の湿度が減少すると吸着水分が脱着して細孔内を通り木材外へ拡散する(脱湿過程)。上述のように吸湿・脱湿過程は拡散過程と吸着過程の直列過程であるので、全体の速度は速度が遅い

過程によって律速される。通常、水分の吸着・脱着速度は拡散速度よりも十分速いので、拡散距離の短い表面近傍を除けば、水分移動は拡散過程によって律速されると考えられる。木材の吸湿・脱湿の律速段階が拡散過程であると仮定すれば、木材内の水分移動は次の拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_A \left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

ここで、 p は点 (x, y, z) における水蒸気分圧、 D_A は水分移動係数である。最初、木材は水蒸気分圧 p_1 の空气中に置かれており、含水率は木材内の全ての点で水蒸気分圧 p_1 と平衡関係にあるとする。時間 $t = 0$ において、温度を一定値に保ったまま水蒸気分圧のみを p_1 から p_2 にステップ状に変化させるとする。このとき、辺長 a の立方体に対する(1)式の解は次式で与えられる(河越・石垣;1990)。

$$\Psi(t) \equiv \frac{\bar{p} - p_1}{p_2 - p_1} = 1 - \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ - (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_A t}{a^2} \right\} \right]^3 \quad (2)$$

ここで、 $\bar{p}$ は時間 t における木材内の平均水蒸気分圧である。吸着水分量 Q は任意の湿度における試料重量 W と絶乾重量 W_0 の差($=W-W_0$)に等しいので、水蒸気分圧 p と吸着水分量 Q の平衡関係が分かれば、 W の時間変化を $\bar{p}$ の時間変化に換算することができ、(2)式から水分移動係数 D_A が求められる(詳細は後述)。

実 験

本実験に用いた恒温恒湿器(タバイエスベック社製PR-2SP)は、温度と湿度の時間変化をプログラム制御できる機能を備えている。この恒温恒湿器に試料をセットし、その重量変化を電子天秤にて測定した。データはRS-232Cを介して直接パソコンに入力して解析した。相対湿度(Relative humidity)は水蒸気分圧 p とその温度における飽和水蒸気分圧 p_s を用いて、 $RH = (p/p_s) \times 100$ で定義される。温度が一定の場合、相対湿度 RH と水蒸気分圧 p は比例関係にある。従って、相対湿度 RH を変化させることにより、水蒸気分圧を変化させることができる。

実験は、水分の吸着平衡関係を求める実験Ⅰ、律速段階を調べる実験Ⅱ、水分移動係数を求める実験Ⅲの3種類の実験を行った。用いた試料は、元興寺文化財研究所から提供された出土木材(シラカシ、ハンノキ、マツ)から作成した。表1に用いた試料の詳細を示した。全ての試料を、各辺長が平均寸法の $\pm 5\%$ 以内で一致するように成形し、立方体と見なした。各実験の詳細を以下に説明する。

実験Ⅰ： 水蒸気分圧 p と吸着水量 Q の平衡関係を求めるため、温度を一定に保ち、 RH を30%から80%の間において10%間隔で変化させ、試料の平衡重量を測定した。平衡関係に及ぼす温度の影響を調べるため、上述の測定を20℃、25℃、30℃、35℃で行った。

実験Ⅱ： 水分移動の律速段階が拡散過程か吸着過程かを調べるため、次の実験を行った。まず、

表1 用いた試料の詳細

Table 1 Details of test pieces used in this experiment

番号	試料材	処 理 法	平均寸法 [mm]	平衡重量 [g]		嵩密度 [g/cm ³]	水分移動係数 [cm ² /day]	図7中の 使用記号
				RH=30%	RH=80%			
1	シラカシ	超臨界乾燥	21.65	1.8125	1.8943	0.174	3.14	○
2	マ ツ	超臨界乾燥	20.74	4.0972	4.3628	0.441	0.760	△
3		自然乾燥	19.85	3.5050	3.7114	0.432	0.751	□
4	ハンノキ	超臨界乾燥	18.52	0.8287	0.8742	0.126	2.37	▽
5		PEG含浸	20.22	8.9334	9.1831	1.063	0.0285	◇

(注) 嵩密度は絶乾時の値である。絶乾重量はRH=30%と80%の値から直線近似でRH=0%に外挿して求めた。

RHを30%と80%の間でステップ状に変化させ、この試料材の重量変化を測定した。次にこの試料材を辺長が元の立方体の1/2の8個の立方体に分割し、上述の実験と同様にRHを変化させ、8個の試料材全体の重量変化を測定した。試料材として重量変化の大きいマツ（表1のNo.3）を使用した。

拡散律速の場合、木材内部には(2)式で示される水蒸気分圧 p の分布が形成されるので、同一絶乾重量当たりの木材試料の重量変化は試料の形状、寸法の影響を受ける。一方、吸着過程が律速の場合、木材内部の水蒸気分圧は一樣になるので、試料の木材組織が均一であれば（試料材は小さいのでこの条件はほぼ満足される）、同一絶乾重量当たりの重量変化は試料の形状や寸法の影響を受けない。従って、元の試料材と8等分した試料材の重量変化曲線を比較すれば、律速段階が推定できる。すなわち、両者の重量変化曲線が異なれば拡散律速となり、一致すれば吸着律速と見なせる。

実験Ⅲ： 温度は25℃の一定に保ち、相対湿度のみを30%から80%の間をステップ状に数回増減させた。ステップ変化させる時間間隔は、試料によって異なるが、何れの場合にも平衡に達するのに十分な時間をとった。マツは自然乾燥しても殆ど変形しない（河越・谷尻；1994）ので、試料を同一部位から2個作成し、一方を超臨界乾燥、他方を自然乾燥の試料とした。この試料を用いて、同一条件下で両者の吸湿・脱湿特性を測定して乾燥法の違いによる影響を検討した。さらに、PEG含浸処理した場合と比較するため、ハンノキに関してはPEG含浸処理した試料と超臨界乾燥処理した試料をそれぞれ用意し、両者の吸湿・脱湿特性を測定した。

実験結果及び検討

(1)平衡吸着水量： 吸着水量 Q は試料重量 W と絶乾重量 W_0 の差から算出できる： $Q=W-W_0$ ：

本実験装置ではRH=0の条件下での測定は困難であったので、絶乾重量 W_0 は次のようにして推定した。ある相対湿度RHの空气中に試料木材を置き、十分時間が経過して試料重量が一定になったときの値を測定し、これを平衡重量とする。得られた平衡重量をRHに対してプロットしたところほぼ直線関係になったので、この直線関係をRH=0まで外挿して得られた重量を近似的に絶乾重量 W_0 とした。なお、この直線関係は、現生材のデータ（化学工学便覧；1978，右田ら；1968）を用いて調べたとこ

ろ、現生材においてもRH<80%であれば近似的に成立した。図1にシラカシの単位絶乾重量当たりの吸着水分量 Q/W_0 (=平衡含水率)とRHの関係を温度をパラメータとして示した。図1から両者はほぼ比例関係にあることが分かる：

$$Q/W_0 = \alpha RH = (100\alpha/p_s)p = \beta p \quad (3)$$

ここで、 α はRHに対する比例定数であり、図2から分かるように温度の影響は殆ど受けない。水分の吸着量は木材内の吸着面積によって決まるため、 α も樹種など木材構造の違いによって変化する。本試料材では $\alpha=0.082$ であった。 β ($=100\alpha/p_s$) は水蒸気分圧 p に対する比例定数である。(3)式の関係と Q の定義式を用いれば、 $\Psi = (\bar{p}-p_1)/(p_2-p_1) = (\bar{Q}-Q_1)/(Q_2-Q_1) = (W-W_1)/(W_2-W_1)$ が成立する：ここで、 W_1 , W_2 , W は初期状態、平衡状態、及び任意の時間 t の試料重量である。従って、 Ψ の算出に際しては、水蒸気分圧の代わりに試料重量を用いることによって簡単に Ψ を計算できる。

(2)律速段階： 図2に元の試料材と8等分した試料材の重量変化曲線(Ψ 対 t)を示した。両者は明らかに異なっており、少なくとも吸着過程が律速ではないことが分かる。(2)式から分かるように、拡散律速の場合、 Ψ の値が同一になるためには $D_A t/a^2$ が同じ値であればよい。すなわち、同一の Ψ の値に到達する所要時間は寸法 a の二乗(a^2)に比例する。従って、辺長が1/2の分割試料の場合には、所要時間は元の試料の場合の $(1/2)^2=0.25$ 倍となる。図2から、同一の Ψ 、例えば $\Psi=0.70$ 、に到達するための所要時間は、8等分した試料の場合には0.96時間、元の試料の場合には3.4時間であり、前者は後者の約0.28倍である。この値は拡散律速とした場合の理論値0.25とほぼ一致しており、律速過程は拡散過程であると見なすことができる。

(3)水分移動係数： 図3に測定結果の一例(シラカシ)を示した。第1回目の変化曲線が2回目、3回目と若干異なるが、2回目と3回目の曲線はほぼ同じ変化挙動を示しており、再現性が認められる。そこで、水分移動係数 D_A の算出には2回目以降のデータを用いた。

図4に超臨界乾燥したシラカシの吸湿および脱湿過程の重量変化を示した。理論値(2)式は D_A の値が分かれば計算できる。(2)式が実測値と一致するように決めた D_A の値は、吸湿のときは $2.90\text{cm}^2/\text{day}$ 、脱湿のときは $3.3\text{cm}^2/\text{day}$ であった。図中の実線は(2)式からの計算値である。測定誤差を考慮すると両者は同じと見なせるので、両者の平均値をとり $D_A=3.1\text{cm}^2/\text{day}$ とした。

図5に超臨界乾燥したマツと自然乾燥したマツの重量変化曲線を示した。この変化曲線から求めた D_A は、超臨界乾燥したときは $0.760\text{cm}^2/\text{day}$ 、自然乾燥したときは $0.751\text{cm}^2/\text{day}$ である。両者にはほとんど差異が認められなかった。従って、水分の移動に関係する木材の内部構造は超臨界乾燥処理の影響をほとんど受けないと考えられる。

図6にPEG含浸処理したハンノキと超臨界乾燥したハンノキの重量変化曲線を示した。PEG含浸処理した木材の空気湿度変化に対する重量変化応答は超臨界乾燥木材に比べ非常に遅いことが分かる。両者の D_A を求めたところ、PEG含浸処理材で $0.0285\text{cm}^2/\text{day}$ 、超臨界乾燥処理材で $2.37\text{cm}^2/\text{day}$ で

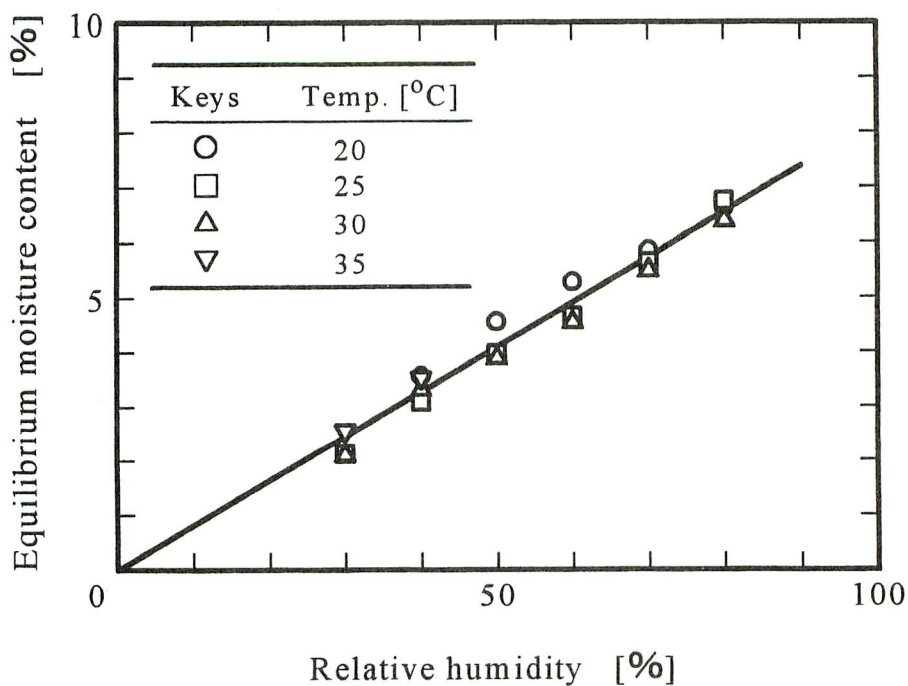


図1 平衡含水率と相対湿度の関係 (シラカシ)

Fig. 1 Relation between equilibrium moisture content and relative humidity (for oak)

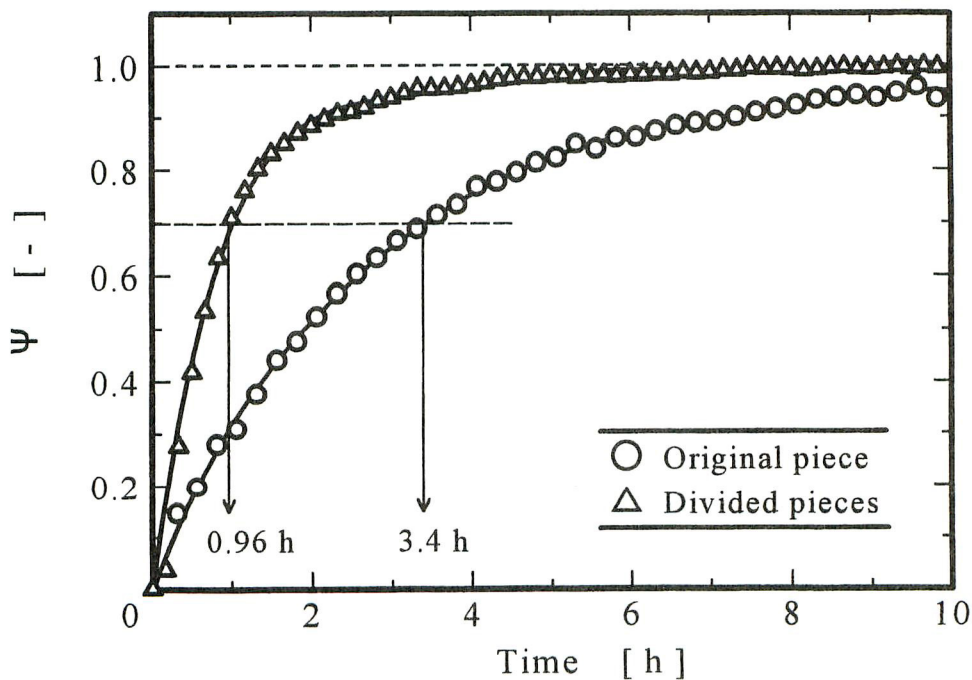


図2 吸湿による重量変化に及ぼす試料の大きさの影響 (○: 辺長約20mmの立方体、
△: 元の試料を8等分した辺長約10mmの8個の立方体)

Fig. 2 Effects of dimensions of test piece on its weight change due to sudden change in relative humidity
(○: cubic sample with 20 × 20 × 20mm, △: 8 cubic samples with 10 × 10 × 10mm)

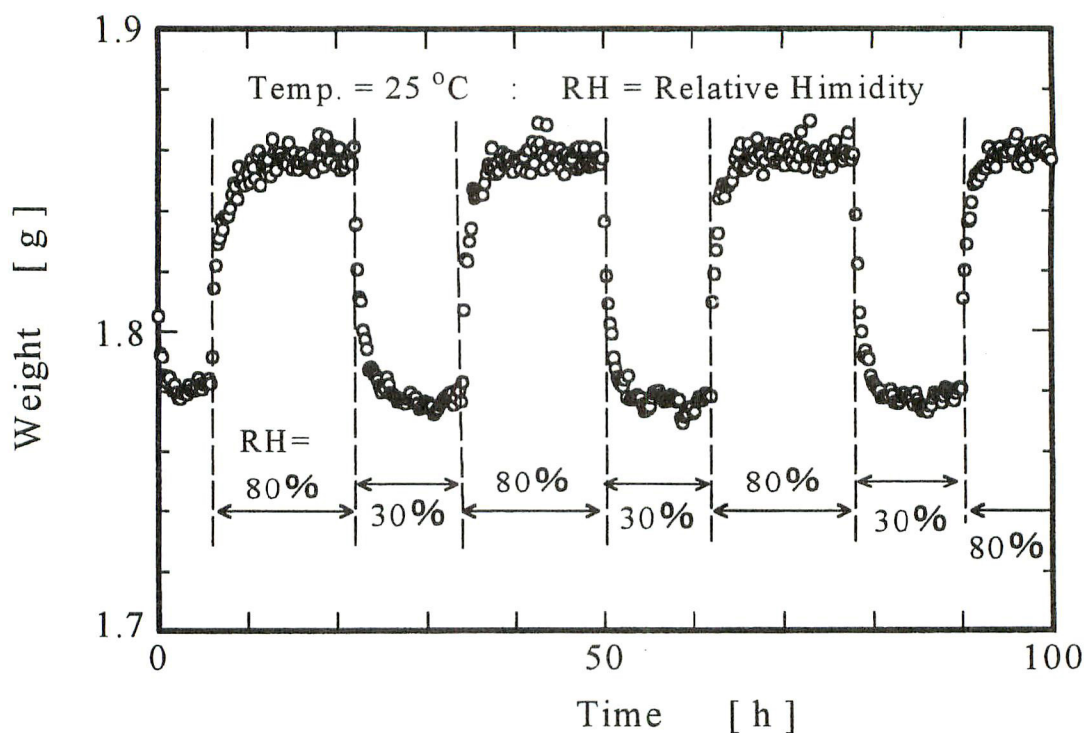


図3 相対湿度の繰り返し変化による試料重量の変化 (シラカシ)

Fig. 3 Repeated change in weight of test piece due to sudden change in relative humidity (for oak)

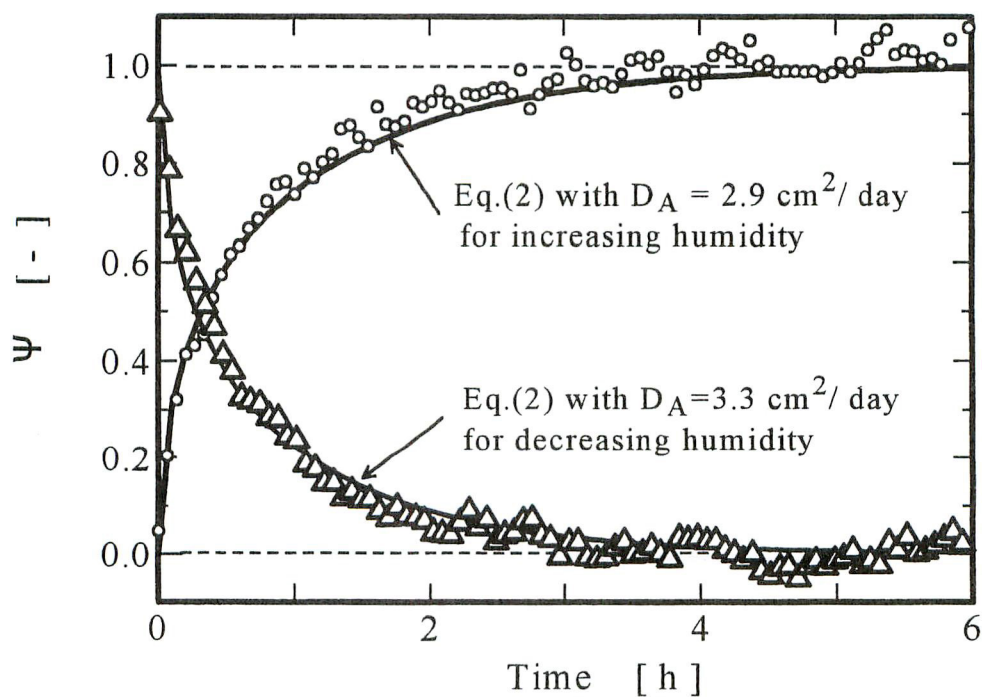


図4 吸湿及び脱湿過程における重量変化の計算値と実測値の比較

Fig. 4 Comparison of weight change of test piece observed with one calculated for absorbing and desorbing processes

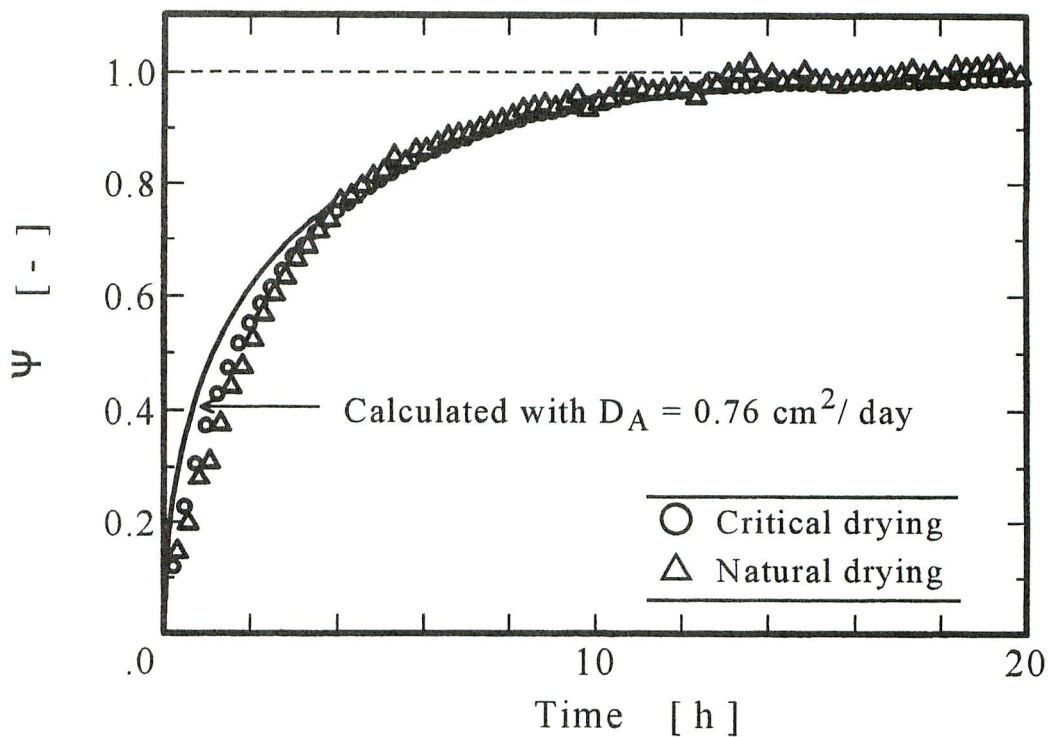


図5 試料材（マツ）の重量変化曲線に及ぼす乾燥法（自然乾燥と超臨界乾燥）の影響
Fig. 5 Effects of drying method (natural and critical drying) on change in weight of test piece (pine)

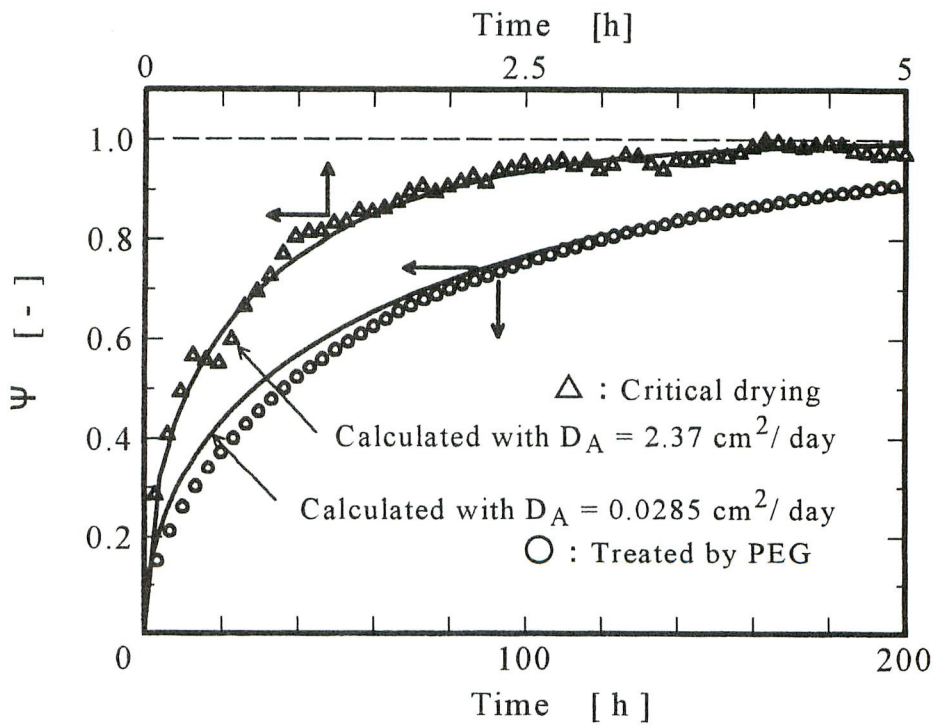


図6 PEG含浸処理をした試料材と超臨界乾燥した試料材の重量変化曲線
Fig. 6 Changes in weight of test piece treated by PEG impregnation method and one treated by critical drying method

あった（表1参照）。両者の比は約83倍であり、大きな差異が認められた。

考 察

著者らは以前に出土木材の自然乾燥における減率乾燥速度から拡散理論に準拠して算出した D_A と木材の嵩密度 ρ_B の間には次式の関係があることを見出した（河越ら；1992）。

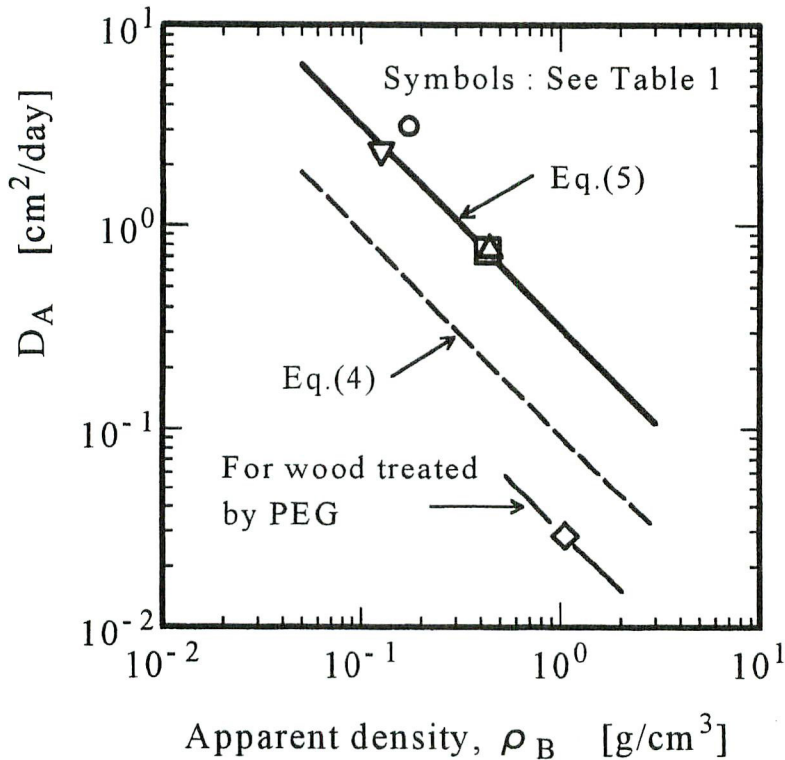


図7 水分移動係数と嵩密度の相関関係

Fig. 7 Correlation of diffusion coefficient with apparent density

$$D_A \rho_B = 0.0924 \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \quad (4)$$

図7に本実験で得た D_A 対 ρ_B の両対数プロットを示し、(4)式と比較した。値は異なるが、水分移動係数が嵩密度と反比例の関係にある傾向は(4)式とよく一致している。(4)式が得られた減率乾燥期間では、木材は急激に収縮する（河越ら；1992）が、本実験で使用した試料材ではこのような極端な収縮は起こっていない。減率乾燥から得られた(4)式からの推算値が本実験値よりも小さいのは、木材の収縮により水分の拡散経路になる細孔が収縮して細くなったためと考えられる。超臨界乾燥処理材の D_A を推算するため、(4)式を修正して次の実験式を得た：

$$D_A \rho_B = 0.32 \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{day}^{-1} \quad (5)$$

(4)式と(5)式を比較すると、同一嵩密度に対する D_A の値は、超臨界乾燥材の方が約3.5倍大きいことが分かる。また、PEG含浸処理材の場合、木材中の細孔がPEGによって閉塞されるため、 D_A は小さくなり、(5)式からの計算値の約1/10になっている。

結 言

木材による水分の吸湿、脱湿の律速段階は拡散過程であることを確認した。また、木材の単位絶乾重量当たりの平衡吸着量は相対湿度とほぼ比例関係にあり、その関係は温度の影響を殆ど受けないことが分かった。自然乾燥材と超臨界乾燥材の間では、吸湿速度と脱湿速度の間には差はなく、拡散モデルによる計算値とほぼ一致することが分かった。本実験で得られた水分移動係数は、減率乾燥速度から求めた水分移動係数の相関式と傾向はよく一致したが、値は約3.5倍大きい値が得られた。

謝 辞

本研究は平成7～8年度科学研究費補助金の交付を受けて行いました。また、元興寺文化財研究所の植田直見氏、川本耕三氏から貴重なご助言を戴きました。ここに記し、深謝いたします。

文 献

- 赤沼英男・宮野秋彦(1996) 文化施設における展示環境の過乾燥化の実態について、日本文化財科学会第13回大会研究発表要旨集, p. 30-31.
- 化学工学協会編(1978) 化学工学便覧(第4版), 丸善, p. 696-711.
- 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄(1968) 木材化学(上), 共立出版株式会社, p. 27-43.
- 河越幹男・石垣昭(1990) 遺跡出土木材のPEG含浸処理に関する理論的考察, 考古学と自然科学, 22, p. 95-102.
- 河越幹男・百村敬一・石垣昭(1992) 遺跡出土木材の乾燥と変形, 考古学と自然科学, 26, p. 1-14.
- 河越幹男・谷尻陽子(1994) 超臨界乾燥法による遺跡出土木材の保存処理, 考古学と自然科学, 29, p. 11-24.
- Nishiura, T. and S. Imazu (1990) "Experimental Study on the Dimensional Change of Highly Degraded Waterlogged Wood according to Ambient Humidity after Preservation Treatment" Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference (Bremerhaven, Germany), p. 107-118.

(1996年9月25日受理)

Absorption and Desorption Properties of Moisture in Waterlogged Woods Treated by Supercritical Drying in a Long-Term Conservation

Mikio KAWAGOE, Yohko TANIJIRI and Tatsuya YASUGI

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology

22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-11, Japan

Moisture content in waterlogged woods treated by a drying method (natural, freeze, and supercritical) is one of the important factors which affects degradation and change in dimensions of the woods in a long-term conservation. To analysis the distribution of moisture content in wood and its change with time when relative humidity in ambient air changed with time, weight change of the wood was measured for several wood species.

First, equilibrium content of moisture absorbed per unit mass of wood substance (which is equivalent to equilibrium moisture content) was measured at 20, 25, 30, and 35°C. It was found that the equilibrium moisture content is proportional to the relative humidity in the range of 30% to 80%, which is affected scarcely by the temperature. Second, from the comparison of weight changes of wood with time for different size of test pieces, we have verified that diffusion step is a rate controlling step in absorption and desorption processes of moisture in woods. Diffusion coefficients of moisture in wood were estimated for the woods used in the present work, using a diffusion model. Third, we found that the diffusion coefficients are inversely proportional to apparent densities of woods, and obtained an empirical correlation to estimate the diffusion coefficient from the apparent density of the wood.

(Received September 25, 1996)