

スギの CuAz 拡散処理材における銅元素の分布^{*1}

松永 浩史^{*2} ・ 松村 順司^{*3} ・ 小田 一幸^{*3}

I. はじめに

現在、耐久性の付与などを目的とした木材保存処理では、乾燥材に薬液を浸透させる方法が一般的である。しかしこの方法では、「生材→乾燥」、「薬液注入後→乾燥」と二度の乾燥過程を経るため、乾燥コストがかかるとともに、材の割れ等の欠点が生じる可能性が高くなる。

また、我が国でポスト CCA とされる CuAz (タナリス:銅・ホウ素・アゾール化合物系木材防腐剤) や ACQ (銅・アルキルアンモニウム化合物系木材防腐剤) (1) といった銅系水溶性防腐剤は、水の存在下で木材成分と定着反応を起こすために、これらの防腐剤の使用には、薬液注入後、数週間から数ヶ月間の養生期間を設けなければならない。

そこで、この研究では、木材保存処理の新たな試みとして、乾燥回数と養生期間の短縮を図るために、伐採直後の多量の水を含む生材への直接薬液処理の可能性を追求した。すなわち、未乾燥のスギ生材をさらに吸水させたあと、CuAz (タナリス) 防腐剤を拡散処理し、材内の銅元素の分布状態を明らかにして、この処理法の有効性を検討した。

II. 実験方法

(1) 供試材と試料作製

供試材はスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 生材で、胸高部位から移行材を中心に辺材と心材を含む薬液処理用試験片 (80 (L) × 40 (R) × 40 (T) mm) を作製した。その際、軸方向に隣り合って連続した 2 個体を切り出し、一方を拡散処理用試験片、他方を減圧注入用試験片とした。拡散処理用試験片は、1 週間水中で減圧しながら吸水させたあと、原液を 5 倍に希釈した CuAz 水溶液中に 1 週間浸漬した。減圧注入用試験片は気乾状

態にしたのち、同濃度の CuAz 水溶液中で 30 分間減圧したあと、水溶液中で 20 分間常圧放置した。薬液処理後、各試験片を取り出し、3 日間養生期間をおいたのち、試験片の中央部 (横断面から 40mm 内側) から後述の SEM-EDXA 用試料を作製して、乾燥後カーボンで真空蒸着した。蒸着後、木材中の銅元素の分布状態を観察・分析した。

(2) SEM-EDXA の観察・分析条件

走査電子顕微鏡 (SEM) での形態観察には、反射電子像を採用し、組成差の違いも含めて観察した。

エネルギー分散形 X 線分析装置 (EDXA) で特性 X 線を検出した際の分析条件は、次の通りである。すなわち、加速電圧: 20kV, 照射電流量: 0.9nA, 作動距離: 20mm, 特性 X 線: Cu-K α 線, X 線取り出し角: 30° であった。特性 X 線の発生領域は、試料の密度、分析する元素、測定時の加速電圧などに依存する (2) ので、上記の条件のもとでは、空間分解能はおおよそ 4 ~ 6 μ m 以内と考えられる。

デジタルマッピング (デジタル面分析) 像の出力は、画素数: 512 × 512, デュエルタイム (1 画素に電流を当てる時間): 0.1msec, スイープ回数: 1 画像につき 200 回とした。元素の分布像を示すマッピング像は、カラー表示され、特性 X 線の強度が大きい場所ほど、明度が高くなる。

点分析は上記の分析条件で行い、X 線を検出した時間 (有効時間) は 100 秒間行い、特性 X 線のピークを求めた。電子線照射によって試料から発生する特性 X 線の強度は、基本的に分析領域の重量濃度に比例する (3)。すなわち、含有量が多いほどその元素の特性 X 線の強度は増加する。一方、電子のもつエネルギーの一部が電磁波として発生する連続 X 線のスペクトルは、試料全体の質量に比例する。それゆえ、特性 X 線のピーク

^{*1} Matsunaga, H., Matsumura, J. and Oda, K. : Distribution of Cu element in sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) wood with CuAz diffusion treatment.

^{*2} 九州大学大学院農学研究所 Graduate School of Agric., Kyushu Univ., Fukuoka 812-8581

^{*3} 九州大学大学院農学研究院 Fac. of Agric., Kyushu Univ., Fukuoka 812-8581

(P) と連続 X 線 (B) との比 (P/B 比) は、元素濃度に比例することが一般に知られている(4)。点分析では、この P/B 比を用いて、各部位別に銅の濃度を比較検討した。

Ⅲ. 結果と考察

(1) 辺材, 移行材について

図-1 に、減圧注入材の辺材部における分析結果の一例を示す。なお、図中の A は反射電子像, B は銅元素のマッピング像である。マッピング像は、カラー表示がグレースケール表示に変換され、元素濃度が高い場所ほど、黒から白へと明るい色で表示される。反射電子像(図-1 A)の結果から、仮道管に比べて、放射柔細胞や樹脂細胞のコントラストが強調されたことによって、相対的に原子番号の大きい元素が放射柔細胞と樹脂細胞に存在することが推測された。加えて、マッピング像から、これらの細胞に銅がより多く検出されていることが分かった。この傾向は移行材部についても同様であった。

図-2 に、拡散処理材の辺材部における分析結果の一例を示す。減圧注入材の結果と同様、仮道管に比べ、柔細胞に銅が高濃度に検出され、柔細胞中の内容物を形取るように存在していることが分かった。この傾向は、減圧注入材と同様、移行材についても認められた。

以上のことをまとめると、辺材部および移行材部では、放射柔細胞と樹脂細胞に銅が集中する傾向があり、内容物に銅が沈着することが明らかになった。この理由として、辺材部については、以下のように考えられる。すなわち、一般に伐採直後の辺材部の柔細胞には、でんぷんなどの多糖類や原形質などの内容物が存在している。CuAz 処理材では、銅の溶剤として含まれるアミン混合物と錯イオンを形成した銅イオンが、柔細胞中の糖類のアルコール性水酸基とキレート結合する(5)。その結果として、柔細胞内に、銅が高濃度で存在すると推察された。

(2) 心材について

図-3 に、減圧注入材の心材部における各部位での点分析結果の一例を示す。なお、点分析の箇所は、図-3 A の反射電子像中の白点で示されている。X 線エネルギースペクトルの結果から、全ての組織で銅元素は検出されなかった。つぎに、拡散処理材について、その分析結果を図-4 に示す。点分析の箇所を、図-4 A の反射電子像中に白点で示す。スペクトルの結果から、早材

仮道管、放射柔細胞、樹脂細胞および晩材仮道管で銅元素が検出された。すなわち拡散処理材では、全ての組織で銅元素が材全体に分布していた。さらに、図-4 B に、図-4 A の反射電子像に対応する銅元素のマッピング像を示す。マッピング像から、放射柔細胞や樹脂細胞に銅元素が高濃度に存在していることが分かった。

以上のことから、拡散処理によって、心材部にも銅元素が分布することが分かった。このことは、細胞空隙内の水や水で飽和された細胞壁内を、溶質が拡散した結果と考えられる。

つぎに拡散処理材の心材部の各部位における銅元素の濃度について、P/B 比を用いて検討した。その結果を図-5 に、減圧注入材の辺材部の結果と対応させて示す。なお、P/B 比を算出した点分析の箇所は、図-1 A, 図-4 A に示している。拡散処理材の心材部では、減圧注入材の辺材部に比べて全体的に P/B 比は多少下がるものの、大きな濃度の違いは認められなかった。

Ⅳ. まとめ

未乾燥のスギ生材を吸水させ、CuAz 水溶液を拡散処理して、材内の銅元素の分布状態を SEM-EDXA 法で観察・分析した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 辺材と移行材では、減圧注入材および拡散処理材ともに、銅元素がすべての組織で検出された。
- 2) さらに、辺材と移行材では、減圧注入材と拡散処理材ともに、柔細胞に銅元素が高濃度で分布していた。
- 3) 一方、心材では、減圧注入材の全ての組織で銅元素は検出されなかった。しかし、拡散処理材では、銅元素が、材全体に分布していた。これは、空隙内の水や水で飽和された細胞壁内を溶質が拡散した結果と考えられた。

以上のように、辺材部や移行材部に加えて、浸透性の困難な心材部においても、拡散処理によって銅元素が内部まで分布することが分かった。

引用文献

- (1) 石田茂雄：木材工業，54，545～547，1999
- (2) 松永浩史ほか：木材学会誌，46，368-374，2000
- (3) 土谷康夫：電子プローブ・マイクロアナライザー，p.159，日本表面科学会編，丸善出版，東京，1998
- (4) 坂志朗：紙パ技協誌，41，293～302，1987
- (5) 松永浩史ほか：木材学会誌，投稿中

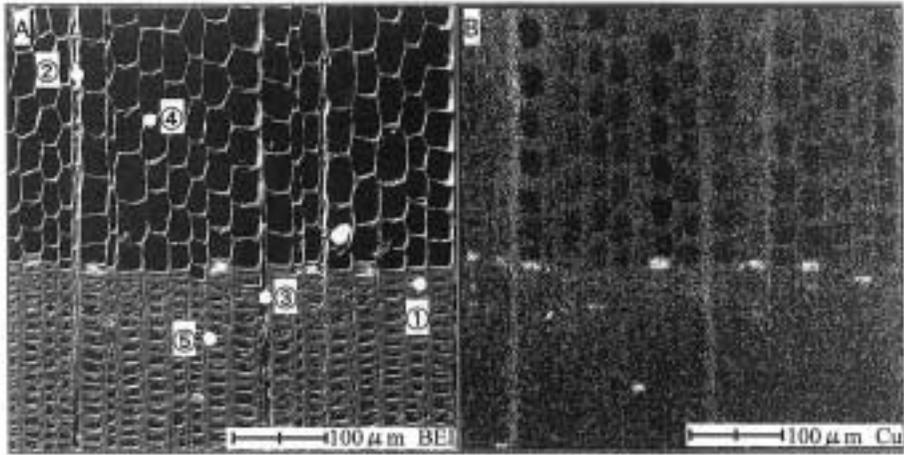


図-1 スギ CuAz 減圧注入材における銅元素の分布 (辺材, 横断面)
 A: 反射電子像 (BEI), 図中の白点 (番号付) は点分析の位置を示す, B: Cu 元素のマッピング像
 放射柔細胞, 樹脂細胞に銅が集中して分布。

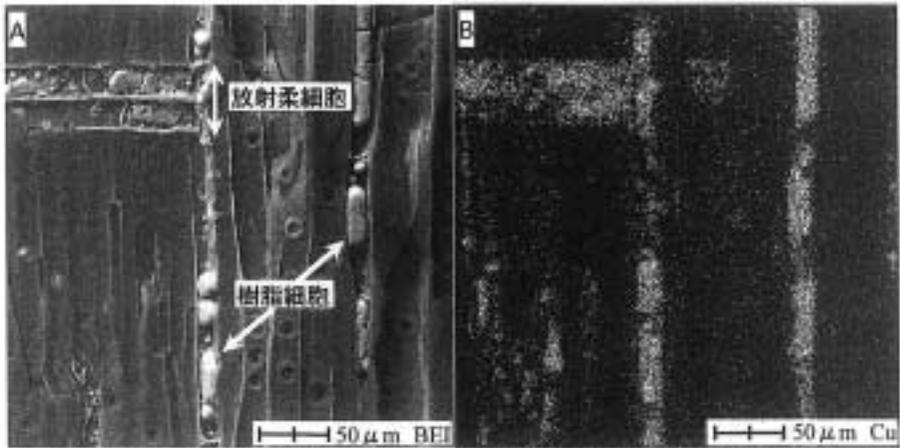


図-2 スギ CuAz 拡散処理材における銅元素の分布 (辺材, 半径断面)
 A: 反射電子像 (BEI), B: Cu 元素のマッピング像
 放射柔細胞, 樹脂細胞の内容物を形取って銅が分布。

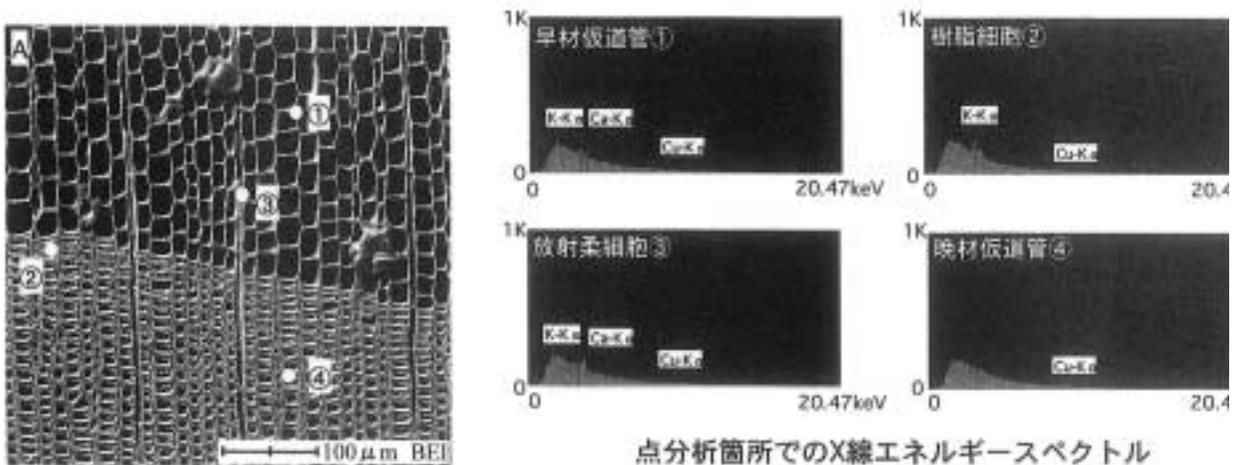
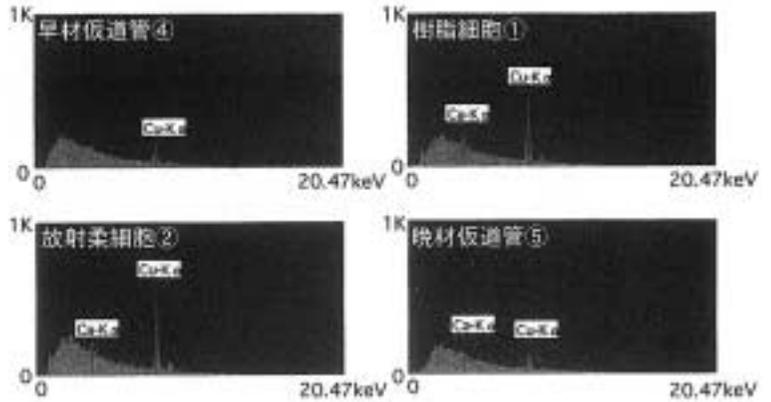
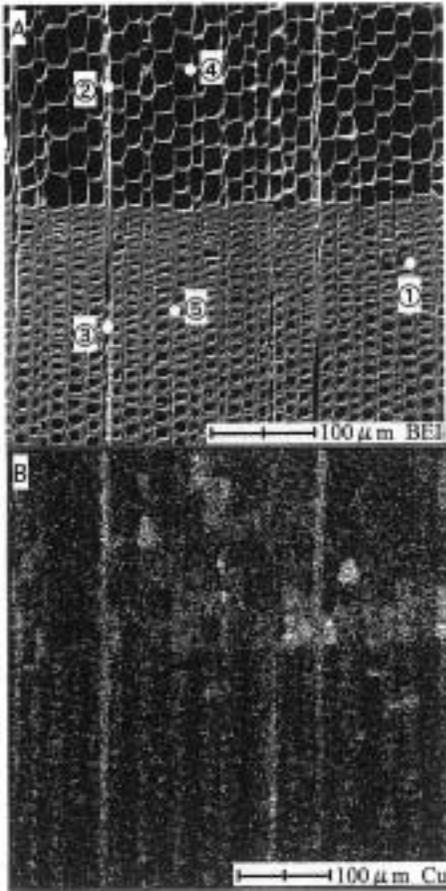


図-3 スギ CuAz 減圧注入材における各部位ごとの点分析 (心材, 横断面)
 A: 反射電子像 (BEI), 図中の白点 (番号付) は点分析の位置を示す,
 すべての組織で銅元素は検出されなかった。



点分析箇所でのX線エネルギースペクトル

図-4 スギ CuAg 拡散処理材における各部位ごとの点分析と銅の分布 (心材, 横断面)
 A: 反射電子像 (BEI), 図中の白点 (番号付) は点分析の位置を示す. B: Cu 元素のマッピング像
 すべての組織で銅元素は検出され, とくに放射柔細胞と樹脂細胞に銅が集中して分布.

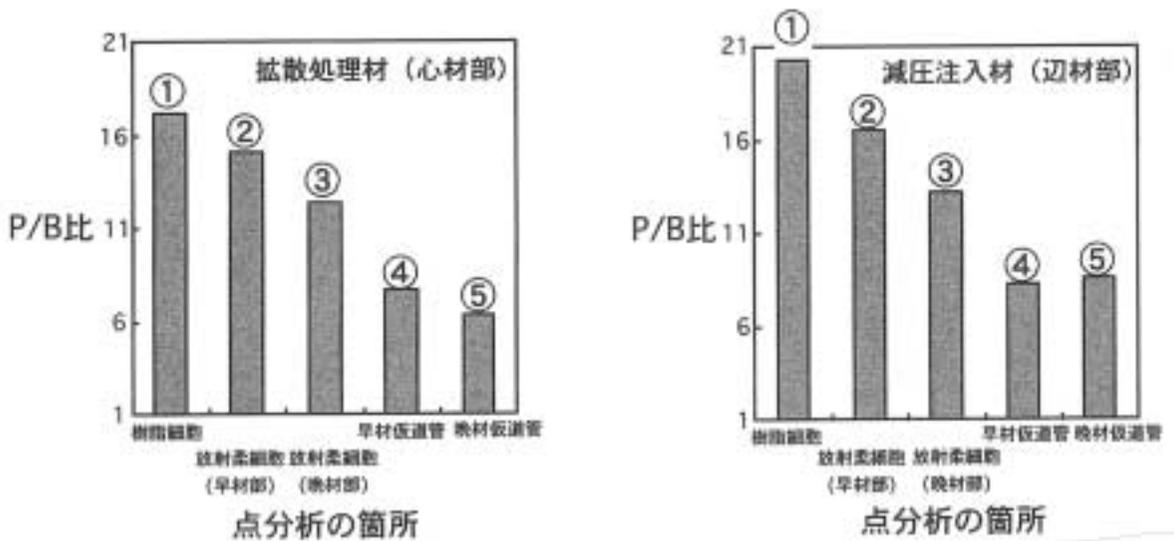


図-5 スギ CuAg 拡散処理材と減圧注入材における各部位での銅元素の P/B 比
 P/B 比: 特性 X 線のピーク (P) と連続 X 線 (B) との比,
 点分析の箇所 (○印番号) は図-1A, 図-4A.