

高濃度二酸化炭素ガス中におけるヒノキ材の ひずみの測定

犬塚 将英・木川 りか・佐野 千絵・石崎 武志

1. はじめに

文化財の劣化現象の要因として、温度、湿度、光、大気汚染に加えて、カビや虫害などによる生物劣化が挙げられる。これまで文化財の殺虫処理のために、臭化メチルと酸化エチレンが主な燻蒸剤として使用されてきた。しかし、臭化メチルはオゾン層破壊物質であることから、モントリオール議定書締約国会議により先進国では2004年末に全廃された。一方、酸化エチレンはその発癌性が指摘されている。このような現状から、自然環境や人体に悪影響を与えない代替法の確立が急務である。

木川らの報告¹⁾に見られるように、代替法としては大きく分けて薬剤を用いる方法と薬剤を用いない方法とに分けられる。薬剤を用いない方法としては、低酸素濃度処理や二酸化炭素処理²⁾、そして高温処理と低温処理が挙げられている。高濃度二酸化炭素を用いた処理に関しては民俗資料等に適用された事例³⁾も存在する。この二酸化炭素処理の実例では、文献²⁾に従い、処理時間は2週間に設定された。

二酸化炭素処理にはそれほど高い気密性が必要でないことから安価で簡便に実用できるという長所がある。しかし、高湿度条件下において鉛系顔料の変色を起こしたという事例^{4,5)}もあるため、使用の際には注意が必要である。従って二酸化炭素導入時には加湿を積極的にしないことが多い。しかし、二酸化炭素処理する試料の容積占有率が極端に小さい場合には、乾燥した二酸化炭素ガスを急激に導入した場合の大きな湿度変化が原因で、材質によっては変形等が生じる可能性がある。中尊寺金色堂周辺の縁板で観測された亀裂の例⁶⁾に見られるように、大きな湿度変化は木材に歪みを生じさせることもある。さらに、多孔質の物質に二酸化炭素を導入した場合、短時間に多量の二酸化炭素が吸着されるという現象が測定されている⁷⁾。

本研究では、このような実情を鑑み導入する二酸化炭素の湿度の最適条件を検討するため、湿度の変化と二酸化炭素の吸着が材質の形状にどのような影響をもたらすのかを調べた。次節では、ひずみという量の定義を行なう。3節では絶乾二酸化炭素または加湿した二酸化炭素を導入した場合に生じるヒノキ材のひずみの測定結果を示す。4節では窒素を導入した時に得られた測定結果との比較を行ないながら、高濃度二酸化炭素ガスがヒノキ材に与える影響について考察する。

2. ひずみの測定方法

一般に物体は、外力などの要因により変形する。長さLの物体が膨張または収縮し、長さがL'だけ変化したとする。この時の膨張(収縮)率、 $(L' - L) / L$ をひずみと呼び、この無次元量を ϵ で表すことにする。通常、ひずみの量は微小であることから、以下では $10^{-6} = \mu$ を単位として測定結果を表記する。

測定に用いた木材用ひずみゲージ(共和電業製, SKF-21641)は、プラスチックフィルム上でゲージ長30mmの金属抵抗箔(350 Ω)が薄いフィルムでラミネートされた構造をしている。膨張

または収縮が起こった場合に生じる抵抗の微小変化を、ホイートストンブリッジで構成される電気回路で検出するというのが測定原理である。ひずみ計は共和電業製データロガー、UCAM-20PC-1(測定範囲：0 ~ ±18000 μ , 分解能：1 μ)を使用した。

本研究では奈良時代に造られた仏像の主な材質であるヒノキ材のひずみの測定を行なった。調査を行なった木曽ヒノキの板目材の寸法は150mm×100mm×5mmで、長辺方向が軸方向である。上述の木材用ひずみゲージを試料板目面の中央に、接線方向に接着した。ひずみゲージは一枚の試料板について、表と裏の2箇所に接着した。ここでこれらのひずみゲージから得られたひずみの値を ϵ_1 と ϵ_2 とする。この時、木材に生じるひずみは $\epsilon_T = (\epsilon_1 + \epsilon_2) / 2$ と $\epsilon_B = |\epsilon_1 - \epsilon_2| / 2$ を計算することにより、膨張(収縮)によるひずみと曲げによるひずみに分解できる。 ϵ_T が正の時には膨張を、負の時には収縮を表す。次節からは、これら二つの測定量に関する時間変化を示しながら、ヒノキ材に生じたひずみについて考察していく。

3 . 二酸化炭素ガス中におけるひずみの測定

3 - 1 . 測定方法

写真1に示されている通り測定系は、試料と測定装置等を収納したプラスチック・バッグ、データロガー、ガスポンベから構成される。プラスチック・バッグに二酸化炭素を注入し、データロガーを用いて、ヒノキ材のひずみの時間変動を測定した。



写真1 高濃度二酸化炭素中のひずみを測定するためのセットアップ

気密性の高いプラスチック・バッグ（三菱ガス化学㈱製，エスカル・ガゼット，380mm×750mm×135mm）に以下の試料，測定装置等を挿入した：

- ・ ひずみゲージを両面に接着したヒノキ材，2枚。
- ・ 赤外線式炭酸ガス濃度計（扶桑理化製品㈱製）。測定範囲は0～50%，分解能は0.1%。
- ・ オンセット社温湿度データロガー，HOBO H8 Pro
- ・ ベリテック社温湿度データロガー，SPECTRUM SP-2000。温度と相対湿度をリアルタイムでモニターするために挿入。

バッグには二酸化炭素ガス注入用に，プラスチック製のソケットを取り付けた。ひずみゲージとデータロガーを結ぶケーブルはバッグに穴を開けて貫通させ，エポキシ樹脂で密閉することによりバッグの気密性を確保した。

以上の機器などを挿入したバッグに空気を15ℓ程度加えてから，バッグの開口部をヒートシールした。そしてひずみの変動が充分小さくなったことを確認してから，約5ℓ/minの流量で二酸化炭素ガスの注入を開始し，濃度が50%に達した時に注入を完了した。この時のバッグの容積はおよそ30ℓ程度である。ひずみゲージから得られる電気信号はデータロガーによって1分毎に記録された。

3 - 2 . 絶乾二酸化炭素ガス中におけるひずみの測定結果

図1の左列は，バッグに絶乾二酸化炭素ガスを注入した時の測定結果例である。上図は2つのひずみゲージから算出した ϵ_T （実線）と ϵ_B （点線）の測定結果であり，中段，下段はそれぞれバッグ内の相対湿度と温度の測定結果である。

温度は実験室の温度を反映しており，測定時間中はほぼ22℃に保たれていた。開始してから9時間後に21℃まで下がった時間帯があったが，この時試料に与えたひずみの影響は20 $\mu\epsilon$ 程度だった。

二酸化炭素ガスを注入する直前の相対湿度は45%であったが，絶乾二酸化炭素ガスを注入した直後は23%にまで減少した。その後，約2時間程度かけて緩やかに増加し，35%に達したところで平衡状態となった。

曲げひずみ， ϵ_B ，は二酸化炭素ガス注入してから約1時間で最大値300 $\mu\epsilon$ に達し，測定終了時は100 $\mu\epsilon$ となった。収縮によるひずみ， ϵ_T ，は最初の2時間で-300 $\mu\epsilon$ に達した。その後は緩やかに収縮を続けて，測定終了時には-500 $\mu\epsilon$ まで収縮した。

異なる試料を用いた時の測定結果を比較すると， ϵ_T と ϵ_B の絶対値に相違は観測された。これはヒノキ材の木目の違いに起因すると考えられる。しかし，変動の傾向はほぼ類似していた。また，同一試料で複数回測定を繰り返すことにより，測定結果の再現性は確認できた。

3 - 3 . 加湿した二酸化炭素ガス中におけるひずみの測定結果

3 - 2で調べた試料と同一の試料を用いて，加湿した二酸化炭素ガスを注入した時のひずみを測定した。加湿は，水を入れたバブラーに5ℓ/minの絶乾二酸化炭素を通過させることによっで行なった。図1の右列が加湿した二酸化炭素ガスを注入した時の測定結果である。この測定では，開始後約1時間経過した時点で加湿した二酸化炭素ガスを注入した。

二酸化炭素ガスを注入する直前の相対湿度は42%であったが，注入直後は60%にまで上昇した。その後，約2時間程度かけて緩やかに減少し，42%に達したところで平衡状態となった。

曲げひずみ， ϵ_B ，は二酸化炭素ガス注入してから約1時間で最大値250 $\mu\epsilon$ に達し，測定終了時は30 $\mu\epsilon$ となった。膨張によるひずみ， ϵ_T ，はガス注入直後に400 $\mu\epsilon$ まで急激に上昇し，

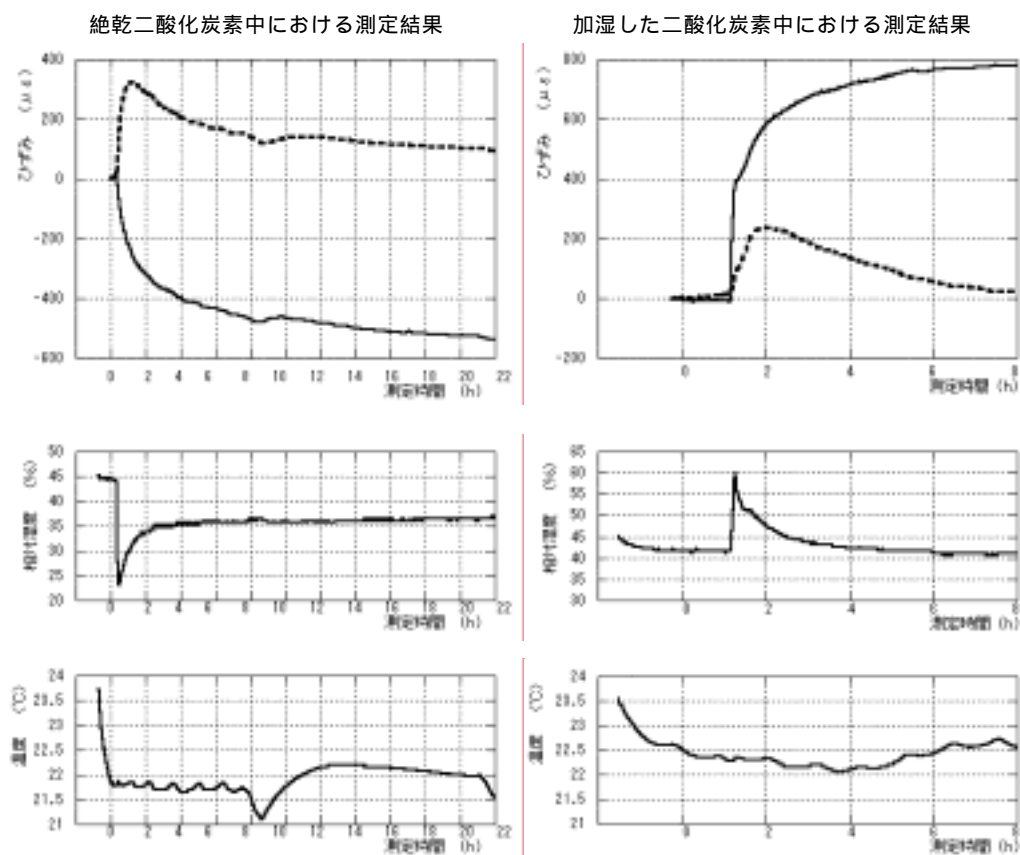


図1 二酸化炭素ガス中でのヒノキ材の膨張と曲げひずみ、及びバッグ内における相対湿度と温度の測定結果。左列は絶乾二酸化炭素を導入した場合、右列は加湿した二酸化炭素を導入した場合の結果である。

1時間後には600 μ に達した。その後は緩やかに膨張を続けて、測定終了時には780 μ まで膨張した。

3 - 2と同様に、同一試料で複数回測定を行なうことにより、再現性を確認した。また、異なる試料を用いた時には、木目の違いによる絶対値の相違は観測されたが測定量の変動の傾向は類似していた。

3 - 4 . 窒素ガスを用いた比較実験

低酸素殺虫処理などで用いられる窒素ガスと比較し、二酸化炭素ガスは多孔質材料へ多量に吸着されることが知られている。木川らの研究⁷⁾では、単位質量あたりのヒノキ材が吸着する二酸化炭素の量は約2時間で0.250/kg と測定されている。二酸化炭素処理をする際に木材のひずみに与える効果を検証するために、窒素ガスを用いて比較実験を行なった。ここで観測されるひずみはヒノキ材の吸放湿性能による効果である、と考えられる。

測定方法は3 - 1で記述した二酸化炭素の場合と同じであるが、炭酸ガス濃度計の代わりに酸素測定器(理研計器製, OX-62B型)を挿入した。酸素濃度が10%に達するまで窒素ガスを注入することにより、バッグ内の相対湿度の値が二酸化炭素処理の場合と同じになるような状態

を生成した。図2に測定結果を示す。左列は絶乾窒素ガスを、右列は加湿した窒素ガスを導入した場合のひずみ、相対湿度、温度の時間変化を表している。

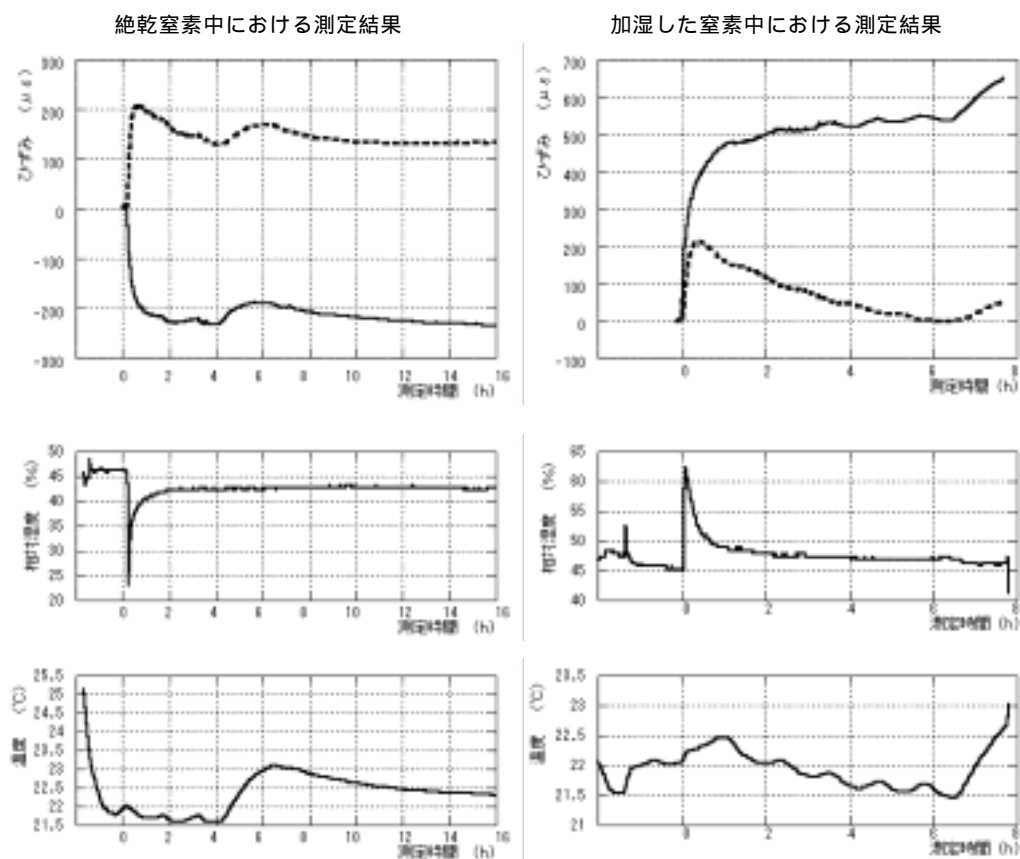


図2 窒素ガス中でのヒノキ材の膨張と曲げひずみ、及びバッグ内における相対湿度と温度の測定結果。

4. 考 察

ここでは、二酸化炭素ガスを用いた実験結果と窒素ガスを用いた実験結果の比較をすることにより、高濃度二酸化炭素ガスがヒノキ材に与える影響について考察していく。

4-1. 吸放湿性能

二酸化炭素の場合でも窒素の場合でも、絶乾ガスをバッグの中へ注入した直後は相対湿度が45%から25%まで下がった。その後、相対湿度は上昇していくが、これはヒノキ材の持つ吸放湿性能により、材の水分が放出されているためであると考えられる。湿度上昇は2時間程度続いてから平衡に達する。この時のバッグ内の相対湿度は窒素中では約43%、二酸化炭素中では約35%であった。

一方、加湿したガスを注入した直後は、相対湿度は40%から60%まで上昇した。その後、相対湿度は下降していくが、これは試料の吸放湿性能により、ガス中の水分が試料へ吸収されて

いるためであると考えられる。下降は2時間程度続いてから平衡に達する。この時のバッグ内の相対湿度は窒素中では約47%、二酸化炭素中では約40%だった。

以上の結果の範囲内からは、窒素ガスと比較すると二酸化炭素ガス中の方が、水分はヒノキ材に吸収されやすく放出されにくい、という傾向が見られた。しかし、今回の実験ではまだサンプル数や試行数が充分であるとは言えないので、今後さらにデータを蓄積して再検討する必要がある。

4 - 2 . 曲げひずみ, ϵ

曲げひずみの時間変動に関しては、絶乾ガスと加湿したガス、窒素ガスと二酸化炭素ガスとの間に大きな差異は見られなかった。どの実験条件においても、ガスを注入してから1時間程度で最大値(200~300 μ)に達し、その後6時間程度で平衡状態に達している。

4 - 3 . 膨張, 収縮によるひずみ, τ

絶乾ガスの実験では、4 - 1 に示されている通り、ヒノキ材から二酸化炭素ガス中への方が放湿量が少ない。しかし、ヒノキ材の収縮は二酸化炭素ガス中(-500 μ)の方が窒素ガス中(-250 μ)よりも約2.0倍大きかった。原因は究明中である。加湿したガスを用いた実験では、ヒノキ材の膨張は二酸化炭素ガス中(780 μ)の方が窒素ガス中(500 μ)よりも約1.5倍大きかった。

以上のように、二酸化炭素ガス中の方が膨張と収縮によるひずみが窒素ガス中と比較すると大きく観測される傾向にあった。しかし、3 - 1 で説明した通り、炭酸ガス濃度計の目盛りが50%を示すまで二酸化炭素ガスを導入したのだが、二酸化炭素の吸着は急速に多量に進行するため⁷⁾、実際に導入した二酸化炭素ガスの流量は窒素ガスの流量よりも多くなった可能性がある。二酸化炭素ガス中における膨張、収縮によるひずみの大きさを窒素ガス中におけるひずみの大きさと定量的に比較するために、ガスの流量を高精度で同時計測する実験を早急に行なう予定である。

5 . まとめと今後の課題

薬剤を用いない臭化メチル燻蒸の代替法として、60%程度の高濃度二酸化炭素を用いた殺虫処理法がひとつの候補として挙げられる。

本研究では、高濃度二酸化炭素処理で懸念される相対湿度の急激な変化とガスの吸着が多孔質の材質の形状に与える効果を調べる目的で、高濃度二酸化炭素ガス中におけるヒノキ材のひずみの測定を行なった。窒素ガス中における測定結果と比較した場合に、絶乾二酸化炭素ガス中の方が試料の収縮が大きい傾向を、加湿した二酸化炭素ガス中の方が試料の膨張が大きい傾向を示した。ただし、定量的な議論をするためには、ガスの流量も計測したひずみの測定結果を用いて再検討する必要がある。

3 - 2 の結果からわかる通り、プラスチック・バッグ中に絶乾二酸化炭素ガスを導入した場合に、調査に用いたヒノキ材には500 μ に相当する収縮が測定された。しかし、実際の文化財二酸化炭素処理では、試料の容積含有率が極端に小さな場合の調査も必要となる。そのような場合には、材質からの放湿量は増加するため、3 - 2 で得られた収縮によるひずみの値よりも大きくなることが予想される。以上のような考察と今回の測定結果から、実際の文化財二酸化炭素処理に際して材質によっては導入する二酸化炭素ガスを調湿する必要性が出てくることを示唆している。

また、今回は最初の基礎実験であることから、試料の種類、バッグの容積、ガスの濃度などの条件を非常に限定した範囲に絞った測定であった。今後、さらに基礎データを系統的に蓄積していくために、以下に列挙するパラメータに注目しながら測定を行なう予定である：

- ・ 他の木材、木材以外の材料（紙など）のひずみの大きさの測定
- ・ 材質の劣化状況とひずみの大きさとの関係
- ・ 二酸化炭素ガス濃度や相対湿度とひずみの大きさとの関係
- ・ ガスを満たす容積、試料の体積占有率とひずみの大きさとの関係

謝辞

本研究を行なうにあたり、二酸化炭素ガスを用いた実験測定系に関して助言をくださいました液化炭酸株式会社開発センターの木村広氏、二俣賢氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 木川りか, 三浦定俊, 山野勝次: 文化財の生物被害対策の現状, 文化財保存修復学会誌, 44, 52-69 (2000)
- 2) 木川りか, 宮澤淑子, 山野勝次, 三浦定俊, 後出秀聡, 木村広, 富田文四郎: 低酸素濃度および二酸化炭素による殺虫法, 文化財保存修復学会誌, 45, 73-86 (2001)
- 3) 日高真吾, 伊達仁美, 後出秀聡, 木村広, 木川りか, 三浦定俊: 民俗資料等の二酸化炭素による殺虫処理の実例, 文化財保存修復学会誌, 46, 76-95 (2002)
- 4) 木川りか, 宮澤淑子, 朽津信明, 佐野千絵, 山野勝次, 三浦定俊: 脱酸素剤の文化財顔料等に及ぼす影響, 保存科学, 37, 23-33 (1998)
- 5) 木川りか, 宮澤淑子, 小泉雅子, 佐野千絵, 三浦定俊, 後出秀聡, 木村広, 富田文四郎: 各種防虫剤, 防霉剤, 燻蒸剤等の顔料・金属に及ぼす影響, 文化財保存修復学会誌, 43, 12-21 (1999)
- 6) 三浦定俊, 小川俊夫: 金色堂の環境変化と漆膜に生じた亀裂に関する考察, 保存科学, 38, 31-38 (1999)
- 7) 木川りか, 後出秀聡, 木村広, 宮澤淑子, 三浦定俊, Tom Strang: 二酸化炭素殺虫処理における種々の文化財材質の二酸化炭素吸着, 保存科学, 42, 79-86 (2003)

キーワード：二酸化炭素(carbon dioxide)；多孔質材質(porous material)；ひずみ(strain)相対湿度(relative humidity)；吸着(adsorption)

Measurement of Strain on Cypress Boards by the Application of Highly-concentrated Carbon Dioxide Gas

Masahide INUZUKA, Rika KIGAWA, Chie SANO and Takeshi ISHIZAKI

Museum pest insects are one of the most sufficient factors contributing to the degradation of cultural properties. However, production and application of methyl-bromide, which has been popularly used as an effective insecticide, were abolished at the end of 2004. Therefore, development of new methods for eradicating pest insects is indeed an urgent issue.

Application of highly-concentrated carbon dioxide gas is one of the candidate methods for eradicating pest insects without causing negative effect on the natural environment.

However, supplying highly-concentrated carbon dioxide gas would lead to a rapid change of relative humidity. In addition, according to some reports, adsorption of carbon dioxide to porous materials has been observed.

In order to investigate the distortion of porous materials induced by carbon dioxide gas, the authors conducted measurement of strain on cypress boards in air mixed with dry or wet carbon dioxide gas. For comparison, measurements using nitrogen gas were also conducted. The data suggest that the strain observed in carbon dioxide seems to be larger than that observed in nitrogen gas.