

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22580185

研究課題名（和文） 木材の破壊現象におけるパーコレーションモデルの適用

研究課題名（英文） Application of the percolation model in the fracture phenomenon of wood

研究代表者

中井 毅尚（NAKAI TAKAHISA）

島根大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：90314616

研究成果の概要（和文）：

木材および抄き紙について、パーコレーションを用いて、静的破壊現象の解明を行なった。モデルでは、破壊現象を確率論的にとらえ、局所的な材料強度にもとづく危険要素という概念を導入し、静的破壊における損傷蓄積過程と破断強度をモンテカルロシミュレーション的に記述することによって、破壊現象を明らかにした。その結果、木材および抄き紙の静的破壊は、後者においてはパーコレーションで記述できることを発見した。

研究成果の概要（英文）：

About wood and paper yarn, the static fracture phenomenon was solved using percolation. In the model, the fracture phenomenon was clarified by catching a fracture phenomenon probabilistically, introducing the concept of the dangerous element based on local material strength, and describing the damage accumulative process and fracture intensity in static destruction in Monte Carlo simulation. As a result, static destruction of wood and paper yarn discovered that the latter could be described by percolation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：生物材料工学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木材、抄き紙、破壊、パーコレーション

## 1. 研究開始当初の背景

木材の破壊の第1相の評価は、ノッチ付き単一仮道管あるいは重複仮道管において、また第2相および第3相の評価は、破壊力学やフラクトグラフィ的観点から AE 法による微小破壊の発生頻度やき裂が準静的に伝播するときの破壊靱性の測定によって多数詳細な研究成果が報告されている。しかしながら

それらの成果は、人工的にノッチを設けた試験体に対する報告が大半を占め、木材自身に既存する分子レベルからマクロレベルの欠陥部が破壊にどう影響を及ぼしているかの統一見解を出すまでには至っていない。一方、木材の確率モデルに関する研究は、主に強度分布予測に対してモンテカルロシミュレーションによる直列・並列・平均モデルが適用

された研究成果が報告されている。集成材に対するこれらのモデルの適用は、破壊のプロセスをある程度想像させるモデルであるが、木材素材に対する適用では組織構造を無視し破壊のプロセスが見えるとは言い難い。そもそもこれらのモデルは、破壊のプロセス（例えば複数個あるき裂の結合）を加味した強度予測には不向きであり、本申請課題で提案するパーコレーションモデルの方が、木材の破壊の本質を説明するにはより最適な確率モデルと言える。なお、申請者らが構成する研究グループでは、木材の破壊に関わる様々な問題（破壊時における細胞壁構成成分の相互作用や不均一歪分布）について、世界の研究をリードしてきた。これらの研究の経験と成果（実験、計測、理論）が、本申請課題の遂行に本質的・中心的役割を果たすものと考えている。

## 2. 研究の目的

材料の破壊は3つの特徴的な相、すなわち、第1相：き裂（craze や crack）の形成もしくは発生、第2相：き裂が比較的安定してゆっくりと伝播する、第3相：き裂が不安定な状態で急速に伝播する、に分類できる。木材の破壊現象では主に破壊力学やフラクトグラフィ的観点から、第2、3相の評価が行われているが、第1相については、既存の欠陥部が関与しているものと推定されているに過ぎない。そこで本研究では、まず（1）木材の第1相の破壊解釈、を中心に行い、続いてその結果を踏まえた（2）第1相から第3相の破壊に対する確率モデル（パーコレーションモデル）の提案、を行う。本モデル導入により、破壊現象における損傷蓄積過程と破断強度との関係を明らかにし、木材の分子レベルからマクロレベルにおける連続的かつ定量的な破壊評価法の確立を目指す。この評価法の有効性が確認できれば、木材の塑性挙動とクリープ現象に関する解釈が飛躍的に進展する可能性が高い。

木材の破壊では、種々の構造レベルにおいて“裂け”、“剝離”“折損”、“屈曲”といった破壊が複雑に絡み合っている。木材が破壊するためには、ミクロなレベルではセルロースマイクロフィブリル内の分子鎖の主結合（共有結合）の切断が、マクロなレベルでは構成要素の細胞壁の破断がその主役を演じているわけである。しかし木材の場合、これらの切断や破断のみによってき裂が伝播するのではなく、その途中で分子鎖間や分子鎖内の二次結合（水素結合など）の切断や、構成要素内や構成要素間の剝離や分離などの副次的な破壊を伴いながらき裂が拡大するため、重量の割に高い破壊靱性を示すと考えられる。この様な複雑に絡み合った木材の破壊を解明するためには、欠陥の結合や相互作用、

あるいは欠陥のメモリ効果を考慮する必要がある。この点を考慮することにより臨界き裂密度の考え方、トポロジー因子、異方性、およびき裂系における相関などの効果を定量的に特定できる。この考えを木材の破壊現象に取り入れるためには、破壊の第1相から第3相を明確にした上で、パーコレーションモデルの適用が必要不可欠である。

## 3. 研究の方法

(1) 破壊の第1相を中心とした全3相の解釈：

- ① X線応力測定による結晶格子ひずみの精密測定。
- ② ラマン顕微分光装置および顕微鏡を用いた応力下における各構造レベルの変形挙動の把握。

(2) パーコレーション閾値の決定：

- ① べき乗則、サイト破壊モデル、ボンド破壊モデル、および平均場近似の適用。
- ② 弾性率および強度予測に対するパーコレーションモデルの適合度の確認。

I. 試験体の調整：樹齢約100歳の島根県産のスギ丸太（生材）より試料を採取。

◎単一仮道管あるいは重複仮道管の採取→ミクロトーム切片より多糖類を段階的に除去した（異なる結晶化度の）試験体と脱リグニン処理試験体の作製（MPM800により確認）。

◎板目および柾目薄片の作製→ひずみゲージやシート型熱電対の接着による試験体の物性値への影響を最低限に抑える寸法として厚さ600 $\mu\text{m}$ 以上を採用。

◎上記試験体をQuenching処理した試験体→沸騰蒸留水に3分間浸漬した後即座に、水温20度の蒸留水で1分間冷却。

◎機械および手抄き紙の作製→細胞壁をイメージして、一軸配向した抄き紙とランダム配向した抄き紙を作製後、それらを積層した多層紙の作製。

II. X線応力測定：考案したシステムで測定。

◎透過法による試験体の負荷方向における結晶格子ひずみの直接測定→繊維試料台上に小型材料試験機を取り付けたX線回折装置（XD-D1w）を使用し、試験体の（004）面あるいは（020）面の回折強度曲線に対して非線形ガウス近似を行い結晶格子ひずみの算出を行った。なお、試験体には600 $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するものを用い、表面にはひずみゲージ（シート型熱電対）を貼付し、試験体表面のマクロひずみ（温度）も実測した。また、負荷は繊維に平行方向な引張および圧縮とする（静的試験・クリープ試験・緩和試験）。

III. ラマン顕微分光装置および顕微鏡を用いた応力下における各構造レベルの変形挙動の把握：

◎ラマン顕微分光装置による応力のライン

分析およびマッピング分析→最小 $1\mu\text{m}$ オーダーの分析が可能であり、重複仮道管間・仮道管長手方向の変形についての解析を行った。

◎顕微鏡 (JSM-7001F-A、ME600) による細胞壁層間・仮道管間の変形挙動の把握→細胞壁層間の剝離やすべり、仮道管間結合の破損や仮道管の切断など、微小な欠陥部と弾塑性変形との関係を明確にした。

#### IV. パーコレーション閾値の決定:

◎パーコレーションモデルに基づくべき乗則の適用→ $s$ 値/微小な欠陥部の個数/結晶化度/処理後時間経過 (Quenching処理) などと弾性率/強度との関係を明確にし、パーコレーションモデルの適合度を調査した。

#### V. 破壊の第1相を中心とした全3相の統一見解の取りまとめ:

◎セルロース結晶部分とそれ以外の部分の挙動を  $s$  値により明確にし、 $s$  値と微小な欠陥部との対応関係を、弾塑性領域を通じて提示した。

#### VI. パーコレーションモデル (べき乗則) に加えさらに3種類の2次元パーコレーションモデルの提案:

◎サイト破壊モデルおよびボンド破壊モデルの適用→モンテカルロシミュレーションによる摂動実験を行った。ここでは格子 Lotka-Volterraモデルを用いた。パーコレーション確率  $D=0$  において、系の密度が定常状態を取るとした。時間発展は以下の手順とした。(1)  $N\times N$ の二次元正方格子を用意し、1 格子点につき1 種類ずつ確率で配置した。(2) 各々の反応につき2つのプロセスを行った。(3) 格子点の総数( $N\times N$ )回にステップ(2)を繰り返す、1 モンテカルロステップ(MCS)とした。本研究では  $N=100$ とした。(4) (3)を2000MCS 繰り返した。なお、格子は周期境界条件を用いた。ボンド破壊モデルにおいてもサイト破壊モデルと同様の手法で解析を行った。

◎平均場近似の適用→Lotka-Volterra方程式の平均場近似による理論的な結果に基づいてサイト破壊モデルおよびボンド破壊モデルの時間発展を行った。

◎上記3モデルの解析結果より、弾性率および強度予測に対するパーコレーションモデルの適合度を確認した。

#### 4. 研究成果

X 線応力測定による結果は以下の通りであった。表面ひずみに対する格子ひずみの割合 ( $k$ ) を、試験体への負荷応力に対してそれぞれプロットしたところ、応力レベル 35%付近までは、木材中の結晶領域の力学挙動は、定性的には、一軸圧縮応力下と一軸引張応力下とではほぼ同等な傾向を示した。すなわち、

応力の増加と共に、 $k$  は増加から減少へと転じた。一方、定量的には  $k$  の値は、今回の初期開始応力レベルでは、一軸圧縮応力下では 70%、一軸引張応力下では 80%の値を平均で示していた。また、応力レベル 35%付近では、 $k$  の値は、一軸圧縮応力下では 30%、一軸引張応力下では 45%と、両応力下共に結晶領域の相対的な変形量が減少し、特に、一軸圧縮応力下で顕著であった。一方、応力レベル 35%以降の  $k$  の挙動を、圧電気出力の変動挙動と併せて推測すると、応力レベル約 45%までは両応力下共に  $k$  の値は増加し、それ以降、結晶領域の相対的な変形量は、圧縮応力下では減少傾向に、また引張応力下ではほぼ一定値を示すことが明らかとなった。

温度変化と、横引張強さおよび横引張ヤング率との関係は以下の通りであった。横引張強さは  $60^\circ\text{C}$  を境に傾向が大きく異なり、 $60^\circ\text{C}$  以上では横引張強さはほぼ一定値を示し、その値は  $20^\circ\text{C}$  下におけるその約 55%程度の値に低下した。

一方、横引張ヤング率は、温度上昇に伴い曲線状に低下し、横引張強さの場合とは異なり  $60^\circ\text{C}$  を境とする急激な変化は認められなかった。しかし、温度が  $10^\circ\text{C}$  変化する際の横引張ヤング率の変化の程度を求めたところ、 $20\sim 80^\circ\text{C}$  の温度範囲において  $60^\circ\text{C}$  を境に低温側 ( $50^\circ\text{C}$ ) と高温側 ( $70^\circ\text{C}$ ) の2つの変曲点が認められた。

一般に含水率による力学的性質は、繊維飽和点以下では、結合水によって含水率が増減すると細胞壁の膨潤収縮が生じ、木材実質の凝集力に変化があるため、非常に大きい影響を受ける。一方、自由水は細胞壁に対してこのような作用がないので、繊維飽和点以上では含水率が変化しても力学的性質は変わらない。しかし、温度の影響は含水率によって異なり含水率が高いほど大きい。含水率が高い場合は、リグニンやヘミセルロースの軟化温度が低い温度になるため、 $60^\circ\text{C}$  付近で減少割合に変化点があることが言われている。また、低温側と高温側の2つの緩和過程は、古田等の結果によれば、低温側の緩和過程は乾燥履歴に基づく緩和であり、高温側はリグニンの軟化に基づく緩和であると報告している。

小試験体の破断面の観察結果を、前述の Koran の分類法に従い、transwall 型破壊:  $S_3$  と、intrawall 型破壊:  $ML$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ 、とに分類した。全乾、気乾においては、 $S_1$ 、 $S_2$ 、および  $S_3$  層が現れ、 $ML$  は現れなかった。飽水状態においては、transwall 型破壊に着目すると、 $20^\circ\text{C}$  (飽水): 76.7%→ $30^\circ\text{C}$  (飽水): 29.7%→ $40^\circ\text{C}$  (飽水): 10.7%→ $50^\circ\text{C}$  (飽水): 82.1%→ $60^\circ\text{C}$  (飽水): 0.0%→ $70^\circ\text{C}$  (飽水): 0.0%→ $80^\circ\text{C}$  (飽水): 7.7%、となり、 $50^\circ\text{C}$  および

80°Cを除き、温度の上昇と共に減少傾向であった。

Quenching 処理を施した飽水木材の縦および横 ( $R$ ) 方向の引張特性は以下の通りであった。丸太から板材に製材した後、20°C・50%に設定された恒温・恒湿室にて調湿し、その後、小試験体をそれより作製した。小試験体は、外形寸法が6cm(長さ)×1cm(幅)×0.5cm(厚さ)の柁目板とし、中央部にくびれを設けた。作製した小試験体は、約20°Cの蒸留水を減圧注入し飽水状態にし、そのままの状態ですら約4ヶ月蒸留水中に浸漬した。Quenching 処理は、先の飽水小試験体を沸騰水に3分間浸漬し、その後すぐに約20°Cの蒸留水中で1分間急冷却した。Quenching 処理した小試験体は、所定の時間蒸留水中に浸漬後、飽水状態のままラッピングして試験に供した。なお、小試験体への引張負荷には前述の材料試験機(負荷速度:0.1mm/min)を用いた。

縦引張試験では、未処理小試験体は、応力-ひずみ曲線がほぼ直線的な形状、あるいはシグモイド曲線になったが、Quenching 処理小試験体は、概ね直線的な形状となった。Quenching 処理小試験体は、未処理小試験体と比較すると、横引張ヤング率は約5.3%減少し、横引張強度は約5.4%減少した。これらの結果より、縦方向飽水小試験体に Quenching 処理を施すと、ヤング率・強度共に僅かに減少傾向が認められることが分かった。

一方、横引張試験では、未処理小試験体は、応力-ひずみ曲線が破壊までほぼ直線的な形状になるが、Quenching 処理小試験体は、シグモイド曲線になった。Quenching 処理小試験体は、未処理小試験体と比較すると、横引張ヤング率は約19.2%減少し、横引張強度は約1.7%減少した。これらの結果より、横方向飽水小試験体に Quenching 処理を施すと、強度よりもヤング率の方に大きな影響が現れることが分かった。

また、Quenching 処理後の縦および横方向の引張ヤング率と引張強度の経時変化をみると、Quenching 処理直後の縦(横)引張ヤング率・縦(横)引張強度の値はいずれも低減するものの、その影響は一時的なものであり、Quenching 処理後20°Cの蒸留水中に浸漬しておく、時間の経過と共にそれらの値はコントロール材と同等に回復し、その後、縦方向の引張強度の値を除きコントロール材を上回る傾向が認められた。

試験後の破断面観察によると、Quenching 処理を施すと、破断面の出現割合は、 $S_2$ 層と $S_3$ 層の割合が減少し、その分、ML、および $S_1$ 層の割合が増加した。言い換えると、Quenching 処理により intrawall 型破壊が増加したと言える。しかし、Quenching 処理をしても、未処理と比較して最大強度にはあま

り変化がないことを考えると、構成成分間の相互作用、例えば架橋自体には大きな変化が生じないと想像できる。また、木材細胞壁の主要構成成分の中で、約100°Cの温度で影響を受ける成分は、飽水状態ではリグニンおよびヘミセルロースであり、それらは熱軟化する。 $S_2$ 層において、仮にリグニン・ヘミセルロースが熱軟化した場合、CMF がかなり密に配置されているため、Free volume の増加が認められたとしても、CMF 集合体としての影響はあまり大きくないと予想される。一方、複合細胞間層(CML)においては、 $S_2$ 層とは異なり、リグニン含量が5割近くを占めるため、Free volume の存在も含め、CML 全体として影響はかなりあると予想される。

飽水木材に急冷処理を施すこの現象については、古田、石丸等が、木材構成成分間の膨潤や収縮の相違、或いは熱膨張の相違、木材構成成分中での水分子の再分配による状態変化などによる分子相互間のひずみの生起に基づいていると報告している。さらに、飽水木材の急冷処理による力学的特性は、工藤等がヒノキを試料として、20°C~80°Cの温度範囲で急冷、緩慢な温度下降処理を施し、曲げ試験を行った。その結果、曲げ弾性率、応力緩和量は冷却処理によって低下するが、その程度は、急冷処理したほうが大きいと報告している。さらに、曲げ弾性率、応力緩和量の変化について、冷却温度幅、あるいは冷却温度域に依存しているのかも明確にし、最終的には、急冷処理によって生じる木材の不安定状態について検討している。一方、中野は、Quenching 処理を施したアモルファス高分子の緩和挙動を説明した理論式を、Quenching 処理木材試験体の緩和挙動の説明に適用し、その挙動を説明できると報告している。その理論式は、Quenching 処理によりアモルファス高分子中に Free volume が新たに生じるとした前提の上に成立している。この報告に基づいて木材の力学挙動を考えると以下の推測が成り立つ。木材中のアモルファス高分子は、リグニンやヘミセルロースである。木材モデルや各細胞壁層におけるセルロース・ヘミセルロース・リグニンの重量比を念頭に推測すると、Free volume が生じる→ゆるい状態となる→横方向の力学特性に大きな影響が現れる、と想像できる。

抄き紙の引張破壊過程における微細破壊部分の分布をプロットしたところ、微細破壊点をはじめランダムに発生したが、変形の増加と共に集合していく傾向が認められた。集合した微細破壊点の中で最も弱い部分が、概ね破断の開始部になった。なお、破断点付近では薄壁の繊維が切断することもあった。

塑性変形途中の紙層内部における繊維間結合率を測定したところ、破断点直前ではその

値が6-9%減少した。

抄き紙の引張り変形過程で認められる塑性の発現には、紙層の構造的変化、特に配向繊維と繊維間充填物質との界面での剥離やすべり、更に繊維間結合部での部分的破壊や薄壁繊維の切断などが密接に関与していると想像できた。

抄き紙の圧縮変形過程では、破損場所においてのみ繊維の折損や屈曲、繊維間の剥離などの構造的変化が発生するが、それ以外のところでは全く発生しなかった、

-----  
上記、各種条件下における静的破壊試験を行なった木材および抄き紙について、パーコレーションを用いて、静的破壊現象の解明を行なった。モデルでは、破壊現象を確率論的にとらえ、局所的な材料強度にもとづく危険要素という概念を導入し、静的破壊における損傷蓄積過程と破断強度をモンテカルロシミュレーション的に記述することによって、破壊現象を明らかにした。

その結果、木材および抄き紙の静的破壊は、後者においてはパーコレーションで記述できることを発見した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Toba K, Yamamoto, H., Yoshida, M. (2012) Mechanical interaction between cellulose microfibrils and matrix substances in wood cell walls induced by repeated wet-and-dry treatment. *Cellulose*. 19:1405-1412.
2. T. Nakai, K. Abe, G. Sekine, A. Yoshino (2010) Manufacture of a dental point with natural cellulose fibers. *Transaction of MRS-J*. 35: 947-950.

[学会発表] (計7件)

1. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之(2013) 化学前処理や乾湿繰返し処理によって起こる細胞壁微細領域の力学的相互作用の変化. 第63回日本木材学会大会. 2013年3月27日～29日, 盛岡市民文化ホール(盛岡)
2. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之(2012) エックス線回折測定を用いた木材細胞壁の微細領域に存在する成長応力の検出. 2012年度日本木材学会中部支部大会. 2012年9月27日～28日, 県営サンアリーナ(三重)
3. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之(2012) 乾湿繰返し処理によって起こる細胞壁セルロースの格子面間隔の変動. 第62回日本

木材学会大会. 2012年3月15日～17日, 北海道大学(北海道)

4. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之(2012) 乾湿繰返し処理が引き起こす結晶化度・結晶幅の増加. 第62回日本木材学会大会. 2012年3月15日～17日, 北海道大学(北海道)
5. 安野恭代、中井毅尚、中田了五(2012) 竹の形態形成と力学的構造構築との関係IV. 第62回日本木材学会大会. 2012年3月15日～17日, 北海道大学(北海道)
6. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之、中井毅尚(2011) 乾燥繰返し処理が引き起こした細胞壁セルロースの格子定数の変動. 2011年度日本木材学会中部支部大会. 2011年10月27日～28日, 静岡市産学交流センター(静岡)
7. 鳥羽景介、吉田正人、山本浩之(2011) 木材細胞壁のセルロースとマトリックス間の力学的相互作用 - 乾燥や煮沸に対する影響. 第61回日本木材学会大会. 2011年3月18日～20日, 京都大学(京都)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中井 毅尚 (NAKAI TAKAHISA)  
島根大学・総合理工学研究科・准教授  
研究者番号：90314616

##### (2) 研究分担者

山本 浩之 (YAMAMOTO HIROYUKI)  
名古屋大学・生命農学研究科・教授  
研究者番号：50210555

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：