

飽水木材中の溶質拡散 I

電解質の拡散係数の測定

佐道 健・福山 萬治郎

TAKESI SADOH and MANJIRO FUKUYAMA: The diffusion of solute through wood saturated with water. (I)
Determination of diffusion coefficient of electrolytes.

摘要 木材中を電解質が拡散する速度を正確かつ容易に測定する目的で装置を製作し、4種の電解質(NaF, Na-PCP, $K_2Cr_2O_7$, H_3BO_3) 溶液、2樹種(ヒノキ, ブナ)の木材について3構造方向の拡散係数を測定し、本装置の適用性を検討した。

本装置は白金電極を封入したプラスチック製のセルからなり、セル間に飽水試片をはさみ、一方のセルに溶液、他方に蒸留水を入れ、拡散による蒸留水側の濃度の増加から透過量を知り拡散係数を求めようとするものである。この場合、濃度は交流回路で測定した液の抵抗から決定した。

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

- 1) 本装置は極めて比導電率の小さい溶液(たとえば H_3BO_3)を除いて、非常に広い範囲の電解質溶液について使用することができる。
- 2) 時間-透過量曲線をプロットした場合、5回測定で変動係数は3.0%以下であった。
- 3) 試片間の拡散係数の変動に比較して、測定の精度が十分高いことが認められた。
- 4) 木材の軸方向およびこれと直角方向の拡散係数の比から、軸方向の試片の厚さは直角方向のその約10倍が適当であることが知られた。

I 緒言

木材を水溶性防腐剤、防火剤などで処理する場合、浸漬法では木材中への溶質の拡散が必須条件となり、また注入処理においても、未注入部分への溶質の拡散が注入効果をさらに向上させることは周知の事実である。

木材中の溶質の拡散速度は木材の組織・構造(樹種, 比重, 辺・心材別), 拡散方向, 溶液の種類および温度などによって影響されるが、既往の研究によれば、溶質の拡散速度におよぼすこれら諸因子の影響や、因子間の相互関係については明らかでないことが多い。しかし、実際に木材に対して溶質の拡散処理をほどこす場合、処理条件を決定するにあたって、個々のケースに適用できる拡散速度に関する知識をあらかじめ持っている必要がある。したがって、個々のケースについては、予定している条件で容易に拡散速度を測定できる方法を確認することが必要である。さらにまた、この目的のために拡散の機構を明らかにして、拡散係

数を決定するに十分な単純な指標を求めることが求められる。

木材中の溶質の拡散を測定する場合には、試料内の2またはそれ以上の位置において時間に関して連続的に溶質量または溶液濃度を知る必要があるため、それぞれの個所における溶液濃度を間接的に測定できることがのぞましい。しかも、実際種々の処理に用いられる溶液の濃度は比較的低いので、僅かな溶質の変化量を高い精度で測定する必要がある。また、溶質の拡散方法には、定常流と非定常流とがあるが、定常流の場合には測定値の解析が非定常流の場合に比較して簡単である。

既往の研究によれば、木材中の溶質拡散の測定に対して種々の方法が用いられている。とくに溶液(溶質)の濃度を測定する方法には、導電率(Christensen 1951), 屈折率(Cady & Williams 1935), 化学分析(Christensen & Williams 1951), 紫外線吸収量(Behr, Brigg & Kaufert 1953)などがある。

このように木材中の溶質の拡散を溶質の移動量から

測定する方法のほか, Stamm (1946) は木材中の溶質の拡散と溶液で飽和した木材中の電気伝導との間に相似の関係があることを認めている. もし, このような相似の関係から木材中の溶質の拡散係数と溶液で飽和した木材中の導電率の間の関数関係が明らかになれば比較的短時間に個々のケースについて木材中の溶質の拡散係数を求めることができるだけでなく, 木材中の溶質の拡散機構についても明らかになることが多い.

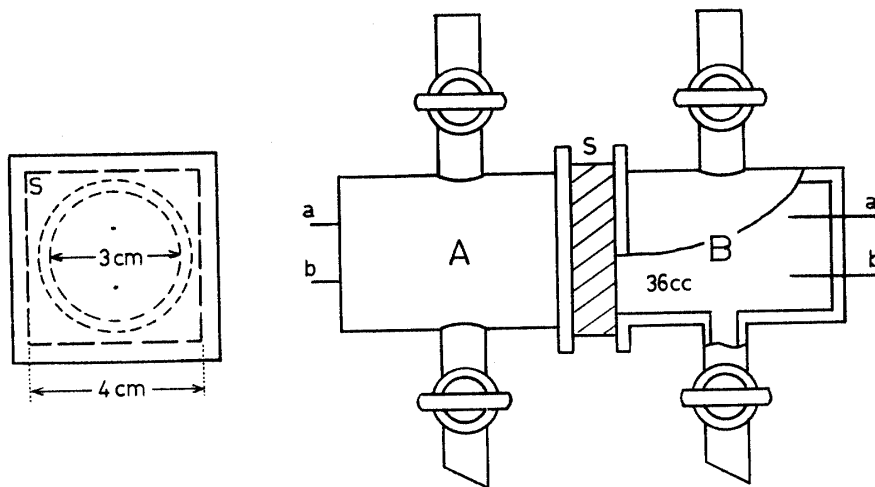
以上のような見地から, 定常流による木材中の電解質の拡散係数と木材中に溶液が満されているときの導電率の両者の測定が可能な装置を試作し, 両者の関係を明らかにして拡散係数決定の指標を木材中の溶液の導電率に求めることを試みた. 本報はそのうち本装置を用いて定常流による木材中の溶質の拡散係数を 2, 3 の樹種, 溶質について測定し, その適用性を検討したものである.

なお本研究は“木材への溶質浸透機構に関する研究”(文部省総合研究)の分担課題“木材内部における溶質の拡散速度”の一部として行なったものである. 本研究を行なうにあたり, 溶液の導電率測定方法について多くの助言を賜った本学文家政学部三村助教に感謝するとともに, 測定に協力していただいた中好幸君に謝意を表します.

II 装 置

図1に示すような, 2個の白金電極を封入したプラスチック製の活栓つきセルを用い, 2個のセル間に飽水試片をはさみ, セルAに所定の溶液を, セルBに蒸留水を入れ, 両セル間の濃度差によっておこるセルAからセルBへの溶質の移動量をセルBにおける濃度の増加から求めた.

電解質溶液の導電率は溶液の濃度が高くなるにつれ

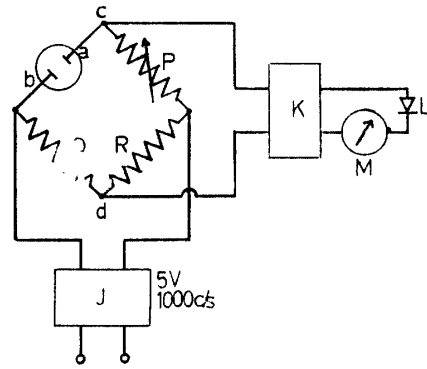


a and b: Platinum electrodes S: Specimen

Fig. 1 Diffusion cells.

て増大する. したがって, セルBについてあらかじめ溶液の濃度-導電率, または濃度-抵抗の関係を知っておけば, 拡散中の溶質の透過によるセルB中の濃度変化を, セルBの電極間の液の導電率を測定することによって連続的に求めることができる.

導電率(実際はその逆数である抵抗)の測定回路は図2に示してある. ここで, 電極での分極作用および



a and b: Electrodes, J: Oscillator, K: Amplifier, L: Rectifier, M: Ammeter, P: Variable resistance, Q and R: Resistances.

Fig. 2 Electric circuit for resistance measurement.

Table 1. Set of resistances (see Fig. 2).

Set	Variable resistance (P)	Resistance (Q and R)
a	0~ 5k Ω	3k Ω
b	0~ 10	5
c	0~ 30	15
d	0~ 100	50
e	0~ 250	100
f	0~1000	500

溶液の電気分解の影響をさけるために, 電極には白金を, また電源(J)には1000 c/sの交流を用いた. 図において, Pは可変抵抗, QおよびRは抵抗値が等しい固定抵抗で, cd間の電位差が0になるようなPの抵抗値を求めると, この値が電極ab間の溶液の抵抗値となる. ここで抵抗の組み合わせは表1に示す6組とし, 連動切換スイッチで被測液の抵抗の範囲によって任意の抵抗の組み合わせ

を選ぶことができるようにした。また、cd 間の電位差が0となる点を知るため cd 間に電流計を入れたが、0点附近の精度を上げるため図のように50倍程度の増幅器(K)を使用し、整流器(L)で整流したのち 100 μ A の電流計(M)で読むようにした。

表1に示す6組の抵抗を用いると0~1M Ω の範囲で抵抗の測定が可能ならばであるが、既知の抵抗を用いて行なった予備実験の結果、250K Ω 以上では電流計のフルが極めて少なく、測定が困難であった。したがって実際に測定可能な範囲は0~250K Ω である。

III 水溶液の濃度-抵抗曲線の作製

あらかじめ、個々のセルBを用いて濃度既知の4種の溶液(NaF, Na-PCP, K₂Cr₂O₇, H₃BO₃)について濃度を変えて抵抗値を測定し、それぞれのセルに固有の濃度-抵抗曲線を作った。この場合に、測定に供した濃度範囲はセルAに入れる溶液の予想される濃度(20~30mg/cc)の1/20以内とした。図3は測定結果の一例である。図における抵抗値は各可変抵抗のフルスケールを60等分した目盛りで示したが、この場合の読み取り精度はフルスケールに対しては $\pm 1/240$ 、し

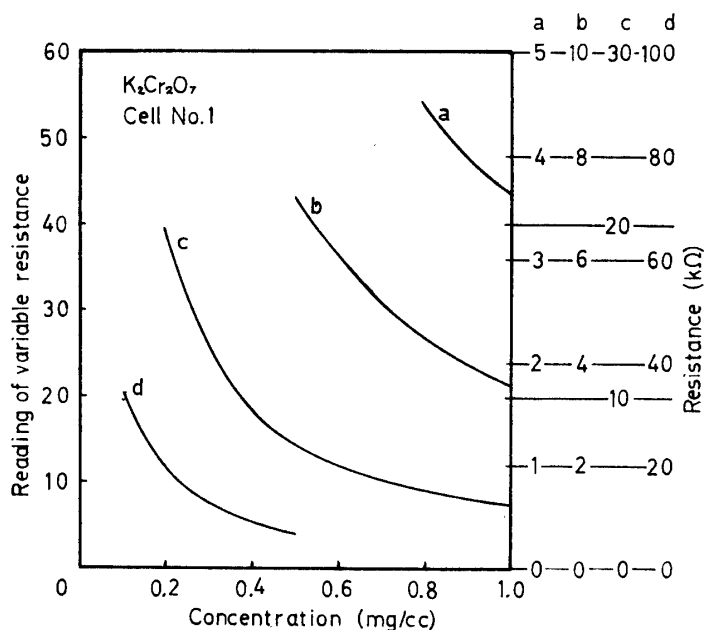


Fig. 3 An example of calibration curves for individual cell and solutions.

たがって濃度にして約 ± 0.005 mg/ccの精度で測定が可能なることとなる。この値はセルAに入れる溶液の予想される濃度の約1/4000~1/5000である。

これらの曲線は個々のセルにより、また溶液の種類によって異なるが、濃度と抵抗の関係を両対数グラフにとれば、本実験の濃度範囲内では図4に示すような勾配-45°の直線関係になる。すなわち濃度と抵抗は

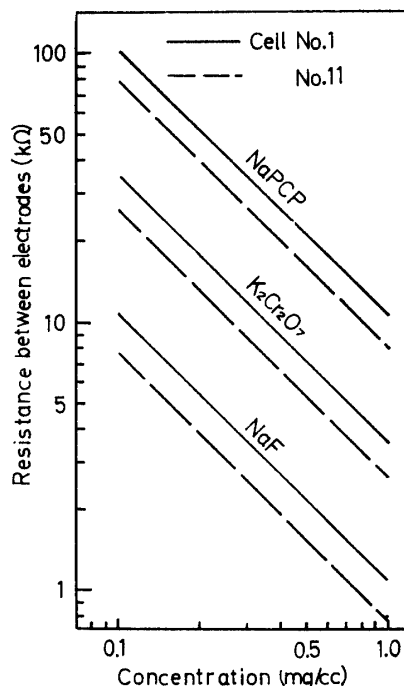


Fig. 4 Relationship among concentration-resistance curves of different solutions and cells.

反比例し、濃度と導電率は正比例する。またセル間には、すべての溶液について図4にみられるような抵抗値の比例関係が認められた。したがって、溶液の比導電率と個々のセルの特性がわかっていれば、個々のセルについて実測することなく濃度-抵抗曲線を描くことができる。

なお H₃BO₃ 溶液は比導電率が極めて小さいため、この範囲の濃度では抵抗の測定が不可能であった。

IV 飽水木材中の溶質の拡散係数の測定

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) 心材(気乾比重0.42) およびブナ (*Fagus crenata* Blume) 辺材(気乾比重0.61)の3構造方向(接線方向, 半径方向, 軸方向)について、3種の水溶液(2% NaF, 3% Na-PCP, 2% K₂Cr₂O₇)を用いて 40°C で飽水木材中の溶質の拡散係数を測定し、本測定装置の適用性を検討した。

試片として断面 4 cm \times 4 cm, 厚さ 1 cm (繊維方向) および 0.2 cm (半径および接線方向) の飽水木材を用いた。試片の厚さを 1/100 mm 精度のダイヤルシクネスゲージで測定したのち、試片をセル AB 間にはさみ、クランプで締め、外気に接する試片の側面に

水分の蒸発や溶液の流出を防ぐためにパラフィンを塗布した。その後、拡散測定装置のセルAに所定濃度の溶液を、またセルBに蒸留水を満たし、ただちに40°Cの恒温器に入れ、この温度条件で溶質が木材中を拡散する速度を測定した。したがって溶質の拡散方向は試片の厚さの方向である。

測定方法はすでに述べた通りで、セルBの電極間の抵抗を測定し、あらかじめ求めてある濃度-抵抗曲線から濃度を求めた。この濃度にセルの容積を乗じた値が、各測定時間までに木材中を透過した溶質量である。測定は一定の時間間隔で、時間-透過量曲線に直線関係が得られるまで行なった。なお、抵抗は測定可能な2~3種の可変抵抗を用いて各3回測定し、それらの平均値をとった。

以上のようにして得られた時間-透過量曲線の例を図5および6に示す。1条件について5個の試片を用いて測定したが、測定点はいずれも直線上にのり、直線上からの偏差は極めて少ない。この直線部分は溶質の透過が定常状態であることを示している。この点をさらに確認するために、時間-透過量曲線に直線関係が得られるようになってのちセルAおよびBの液を新しい溶液および蒸留水と入れ換え測定を続けた。図7はこの結果を示したもので、測定点を結ぶ直線は液の交換時に時間軸と交わり、しかも交換前後で直線

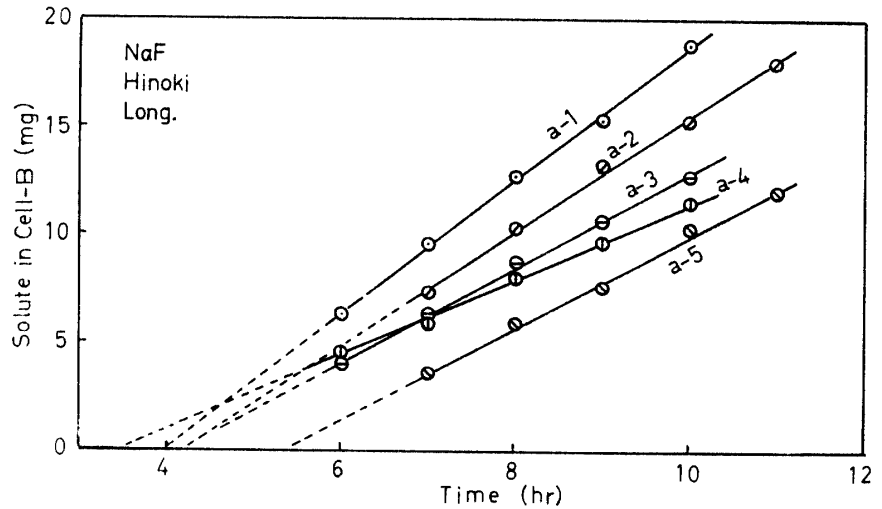


Fig. 5 Examples of diffusion curves.

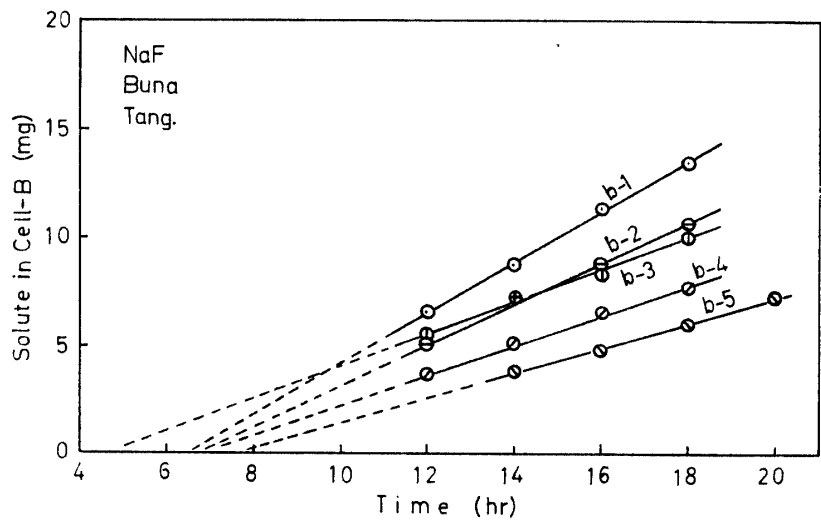


Fig. 6 Examples of diffusion curves.

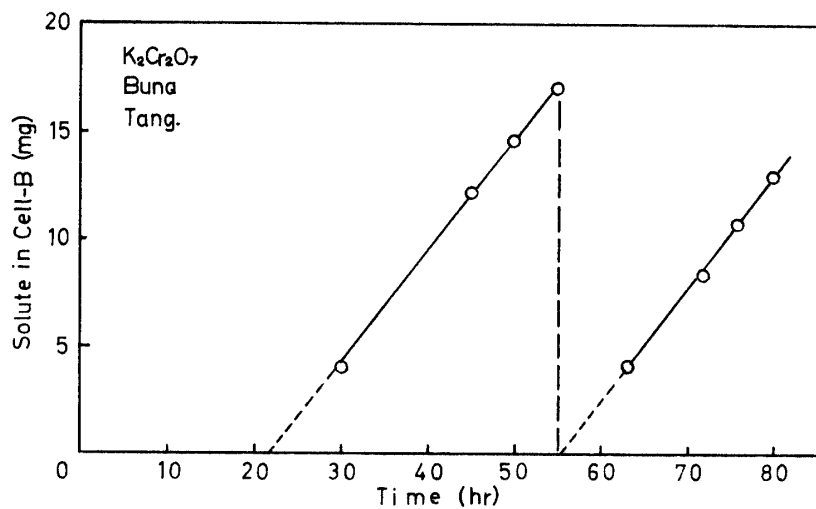


Fig. 7 An example of diffusion curve as solution and distilled water in respective cells being renewed after 55 hrs.

Table 2. Diffusion coefficients and their variation.

Solution	Species	Diffusion coefficient						Number of specimen for each direction
		Mean (10^{-7} cm ² /sec)			Coefficient of variation (%)			
		Tang.	Rad.	Long.	Tang.	Rad.	Long.	
Thickness of specimen (mm)		(2	2	10)				
2%NaF	Hinoki	1.81	2.39	52.0	21.0	34.3	19.5	5
	Buna	4.19	4.05	37.6	28.9	33.6	32.2	5
3%Na-PCP	Hinoki	0.894	0.946	36.6	7.5	14.3	16.1	5
	Buna	2.60	2.01	19.6	13.1	14.9	18.1	5
2%K ₂ Cr ₂ O ₇	Hinoki	1.52	1.19	63.7	7.2	4.1	13.3	3
	Buna	3.73	2.85	91.5*	16.9	9.8	--*	3(*2)

の勾配が変化しない。これは、この状態において試料中の濃度勾配は定常状態であり、液の交換後ただちに定常状態で拡散が起きていることを示している。

時間-透過量曲線の直線部分の勾配から単位時間当りの透過量を計算し、Fickの法則を適用して拡散係数D (cm²/sec)を求めた。定常流の場合、拡散係数は

$$D = \frac{1}{A} \cdot \frac{l}{c_1 - c_2} \cdot \frac{dm}{dt}$$

で与えられる。ここにAは拡散断面積 (cm²)、lは拡散距離で本実験では試片厚さ (cm)、c₁ および c₂ はそれぞれセルAおよびB中の液の濃度 (g/cc)、dm/dtは単位時間当りの透過量 (g/sec)である。実際にはc₁ および c₂ の両者は溶質の拡散にともなって変化するので、測定時間中の平均濃度を採ることとした。本実験では測定中の濃度変化は濃度差の1/40~1/50程度であった。得られた拡散係数の値を表2に示す。

V 考 察

実験結果にもとづいて、木材中の溶質の拡散係数を測定するに当たっての本測定法の適用性について考察する。

1. 測定範囲

前に述べたように250KΩ以上では電流計のフレが極めて少なく、測定が困難であり、比導電率の小さいH₃BO₃溶液では測定が不可能であった。これに対して、高い比導電率をもつ溶液の場合には極めて正確に測定することができた。

2. 測定誤差

得られた測定値のうち、誤差の原因になりうる主な因子について検討する。

(1) 試片厚さ：試片厚さは精度0.01mmのシックネスゲージを使用した。誤差の原因となるのはむしろ試片の加工仕上げの厚さむらと考えられる。本実験の試片はマイターソー仕上げであるが、2mm厚さの試片の場合に5点測定の変動係数(標準偏差/平均値)は0.3~1.8%であった。また、試片中央の厚さと平均値との差は±0.02mm以内であったから、試片中央の1点だけの厚さ測定によっても、その拡散係数の値におよぼす誤差率は1%以下である。

(2) 単位時間当りの溶質透過量：単位時間当りの溶質透過量の誤差は、抵抗値の読取り精度、抵抗-濃度曲線の精度、測定に要する時間、測定期間中の濃度差の変化などによって支配され、結果としては、時間-

Table 3. Data on deviation of measured values from diffusion curve.

Solution, species and direction	Specimen*	Number of measurement	Regression coefficient**	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
NaF Hinoki Long.	a-1	5	3.10	0.084	2.5
	a-2		2.66	0.080	3.0
	a-3		2.09	0.057	2.7
	a-4		2.16	0.050	2.3
	a-5		1.80	0.037	2.1
NaF Buna Tang.	b-1	4	1.15	0.036	3.1
	b-2		0.895	0.052	5.8
	b-3		0.760	0.049	6.4
	b-4		0.605	0.011	1.6
	b-5		0.675	0.033	4.9

* Corresponding with that in Figures 5 and 6.

** Equivalent to dm/dt (mg/hr).

透過量関係における測定点の直線からの偏差によって示される。図5および6は測定点が直線上に乗ることを示しているが、これらの図に示した場合について得られた回帰係数 (dm/dt に等しくなる) の誤差分散から求めた標準偏差は表3に示す通りである。すなわち5回測定 (NaF, ヒノキ, 軸方向: 図5参照) の場合は2.1~3.0%で、4回測定 (NaF, ブナ, 接線方向: 図6参照) では1.6~6.4%であった。この値は、つぎに述べる試片の違いによる拡散係数の変動と比較すると極めて小さいものであり、定常流になったのち適当な時間間隔をおいて5回測定すれば、 dm/dt を得るに十分な時間-透過量関係を画くことができることを示している。

3. 試片間の拡散係数の変動

木材の材質は同一樹種であっても、個々の樹木により、また同一樹木であっても部位によってその材質は変化する。拡散係数の値も、当然測定試片によって変動することが考えられる。その原因は主として木材組織に起因するものと考えられる。本実験で用いられた試片は、両樹種とも同一部位から連続的に採取されたものであり、気乾比重の変動係数はヒノキ: 1.4%、ブナ: 0.7%で、ばらつきの比較的少ない試料を用いているにもかかわらず、拡散係数の試片間の変動はかなり大きく、表2に示すように7.5~34.3%であった。

これらの値と木材の他の性質との比較を試みれば、たとえば、ヒノキ材の機械的性質の試験結果⁶⁾ から1部位について5~10個の試片を採取して測定した値を用いて変動係数を計算すれば、比較的変動の大きい衝撃吸収エネルギーが3.7~36.2%で、曲げ強度および弾性係数、縦圧縮強度、せん断強度では3.9~17.0%であった。この場合、試料を採取した各部位内の比重の変動係数が1.8~19.8%であるから、これを考慮に入れると拡散係数は変動がかなり大きい性質であるといえる。

4. 拡散方向と試片厚さ

本法に用いられる試片厚さは、拡散係数、両セル間

の濃度差、測定間隔、および全測定時間などによって最も適当なものを選ばなければならない。本実験の結果から、拡散係数にもっとも影響をおよぼす因子は拡散方向である。すなわち、他の全条件を通じて木材中の溶質の拡散係数は軸方向で $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、これと直角の方向で $10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ のオーダーであった。この値から、柀目および板目試片の厚さを木口試片のその約1/10とすれば、両者ほぼ同一時間で測定が行なえるものと考えられる。ただし、木口試片の場合は、試片厚さが平均仮道管長附近にまで減少すると、両端が切られた仮道管の数が増大し、急激に木材中の物質移動が容易になり、木材中の正しい拡散係数を与えなくなるので、試片厚さの下限はこれによって制限を受ける。一方、板目および柀目試片では、厚さを木口試片の約1/10とするとかなり薄い試片となるので、試片作製技術の良否によって厚さの下限が制限されるものと考えられる。

以上述べたように、本法は飽水木材中の電解質の拡散係数の測定法として測定操作が容易で、精度の点でもおおむね適しているものと思われる。今後、拡散係数の温度依存性、試片厚さ依存性について検討する予定である。

引用文献

- 1) Christensen, G.N. (1951): Aust. J. Appl. Sci. 2: 411.
- 2) Cady, L.C. & J.W. Williams (1935): J. Phys. Chem. 39: 87.
- 3) Christensen, G. N. & E. J. Williams (1951): Aust. J. Appl. Sci. 2: 411.
- 4) Behr, E. A., D.R. Briggs & F.H. Kaufert (1953): J. Phys. Chem. 57: 476.
- 5) Stamm, A. J. (1946): U. S. Dept. Agr. Tech. Bull., No. 929.
- 6) 福山・重松・浦上 (1964): 京府大演習林報 8: 1.

Summary

In this paper application of an apparatus developed in this laboratory to simplify the measurement of the diffusion coefficient of electrolytes through water saturated wood with high accuracy is discussed. The apparatus consists of a pair of plastics celled with platinum electrodes at the bottom as shown in Fig. 1. A water saturated wood specimen was inserted between the cells, clamped, and four sides of the specimen were

coated with paraffine. In order to give a concentration gradient of the solute in the specimen the solution of a given concentration was filled in cell-A and distilled water in cell-B, where increase in the concentration was measured by use of the electric conductivity method (Fig. 2) at suitable time intervals. The measurements were carried out in three structural directions of Hinoki wood (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) and Buna

wood (*Fagus crenata* Blume) at 40°C, and the solutes used in this experiment were NaF, Na-PCP, $K_2Cr_2O_7$, and H_3BO_3 .

The results obtained are as follows:

1) The apparatus can be used for many electrolytic solutions with exception of some solutions of lower specific electric conductivity such as H_3BO_3 solution.

2) Coefficients of variation for regression coefficient of the diffusion curves, i.e. the rate of transfer of the solute, were less than 3 percent as

five measurements were made for each specimen (Table 2).

3) The accuracy of the measurement was high enough in comparison with the variation of diffusion coefficients among the specimens.

4) From the ratio of the diffusion coefficients in longitudinal to transverse directions it was suggested that the specimens for longitudinal direction have about ten times thickness for the transverse directions.