

ダンボールに含まれる硫黄のアウトガス特性の検証

Verification of the Outgas Characteristics of Sulfur contained in Cardboard

菅沼 諭史*, 吉田 賢介, 大込 絢治, 中村 雅俊

Satoshi SUGANUMA, Kensuke YOSHIDA, Kenji OHGOMI,

Masatoshi NAKAMURA

概要

梱包などに一般的に使用されているダンボール箱（以下、ダンボール）は、原紙を製造する過程で用いられる硫化ソーダの影響により、残留物として硫黄を含んでいる [1]。この硫黄は、ダンボールからアウトガスとして放出され、ダンボール内で滞留し、梱包品の金属部分を腐食させる事がある。特に、長期間の保管でそのような問題が散見されている。ダンボールに含まれる硫黄は、どのようなダンボールから放出するのか、また、硫黄アウトガスがどのような放出特性なのか、情報が少ないことから、ダンボール保管における腐食影響を調査した。

1. はじめに

ダンボールは、電気製品や食料品などの様々な製品における一般的な梱装箱として、外装箱や内装箱などに用いられ世界中で使用されている。このダンボールには、原料となるパルプを製造する際に使用する硫化ソーダの影響により、残留物として硫黄が含まれていることが分かっている。この硫黄は、ダンボールからアウトガスとして放出され、箱の中で滞留し、梱包された製品の金属部分（主に銀や銅）を腐食させる事がある。特に、金属部分が露出した製品を長期間ダンボールの中で保管した場合に、金属部分が腐食する問題が散見されている。この腐食の問題に関して、どのようなダンボールから放出されるのか、また、硫黄アウトガスがどのような放出特性なのかを公開している情報がないことから、こ

れらを把握するため、硫黄アウトガスによる腐食影響を検証した。また、市販の腐食対策材料や袋で保護することによる腐食抑制効果についても検証した。

2. 調査概要

2-1. ダンボールサンプル

ダンボールのサンプルは、弊社通常使用品 1 種、外部購入品 2 種、弊社倉庫保管品 14 種と、入手先の異なるものを合計 17 種使用した。

2-2. 試験方法

ダンボールから放出される硫黄アウトガスを定量的に確認するため、銅、銀、鉄ニッケル合金、アルミニウム合金、鉄の 5 種類の金属クーポンがセットになった腐食性ガス診断キット（商品名 エコチェッカ II 図 1）を使用した確認方法で実施した。図 2 のように試料のサイズ（6cm × 10cm）を統一した複数のダンボール 2 枚と、金属クーポンキットを共にラミネート袋に入れ、外気の影響を受けないよう密閉した。そのラミネート袋を高温チャンバー（ISUZU 製 SSSF-115）に入れ加温し、蛍光 X 線分析により、時間ごとの金属クーポンの腐食量を確認した。また、腐食抑制効果を確認するために、市販の腐食対策材料やポリエチレン袋を使用し、ラミネート袋内に同梱したり、金属クーポンキットを包んだりする方法で、腐食を抑制する効果の検証を行った。

* ユーロフィン FQL 株式会社 品質技術事業部 評価/解析グループ

〒212-8510 神奈川県川崎市幸区新小倉 1-1 富士通新川崎テクノロジースクエア e-mail: suganuma.3104@jp.fujitsu.com

本報文は審査を受けていない技術報告であり、将来、著者により拡張・修正等されたものが、学術雑誌等に掲載される可能性があります。

This article is a technical report without peer review, and its polished or extended version may be published elsewhere.



図1 金属クーポンキット

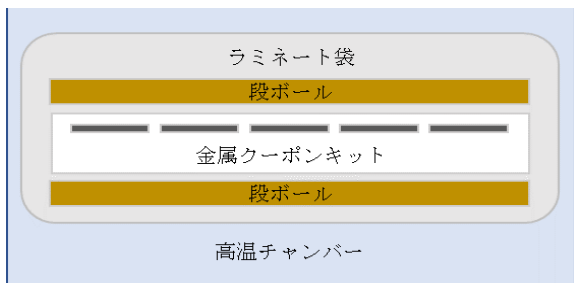


図2 試験方法の模式図

2-3. 金属腐食からのアウトガス定量

金属クーポンキットに使用されている銅、銀、鉄ニッケル合金、アルミニウム合金、鉄を、硫化水素を含んだ低湿度大気中に暴露すると、銅と銀のみが強く硫化される。硫化により生成した硫化銀、硫化銅の腐食量は、ISO 11844-2などで規定されているカソード還元法[2][3]によって定量できることが知られている。本報のアウトガス定量では、あらかじめ硫化水素を含む調査大気中で腐食させた金属クーポンを蛍光X線分析とカソード還元法で分析して硫黄元素強度と硫化物厚さの関係式を図3のように導出し、アウトガス試験に用いた金属クーポンに生成した硫化物を蛍光X線分析で定量したのちカソード還元法による腐食量に換算した。この硫化物はダンボールからの硫黄アウトガスによって生成したものであるから、硫化物中の硫黄元素から硫化水素ガス換算のアウトガス量を導出した。なお、蛍光X線分析には株式会社リガク製波長分散型蛍光X線分析装置 Wafer Disk Analyzer 3640 を使用した。

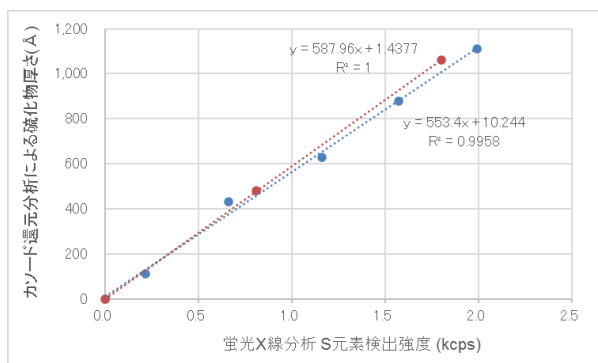


図3 S 元素強度と硫化物厚さの関係

3. 結果

3-1. アウトガス放出特性

はじめに、弊社通常使用品（ダンボール 1）、外部購入品（ダンボール 2, 3）の3種のダンボールを使用し調査した。試験条件は、温度3条件（40℃、60℃、80℃）、時間5条件（7日 [168時間]、14日 [336時間]、28日 [672時間]、42日 [1008時間]、63日 [1512時間]）で行い、図4の結果が得られた。この結果から、周囲温度が高いほど、また、暴露時間が長いほど、硫黄アウトガスの放出量が多いことが分かった。また、硫黄アウトガスは63日経過後においても放出し続けていることが分かった。

本評価結果において、温度に加速が成り立つことが分かり加速係数を算出した。それぞれの試験温度に加速係数をかけて、室温を25℃とした時の硫黄アウトガス特性を求めたところ、図5のとおりとなった。この結果から、室温25℃環境において、微量な硫黄アウトガスが長期に渡り、放出されることが分かった。

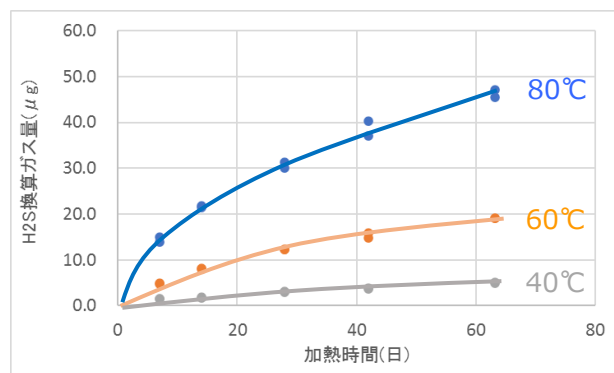


図4 温度条件毎の硫黄アウトガス放出量の推移

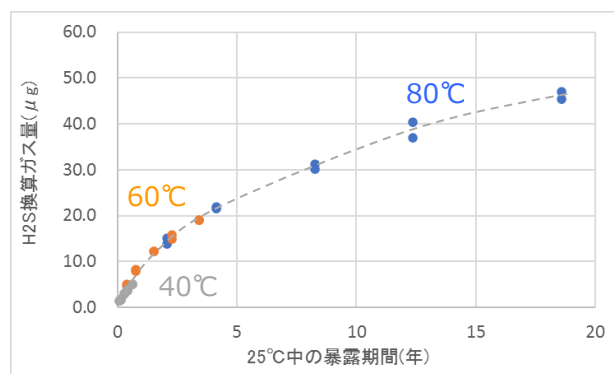


図5 室温25℃における硫黄アウトガス放出特性

3-2. 複数ダンボールによる調査

弊社倉庫保管品 14 種（ダンボール 4～17）に対して、3-1 項と同様の硫黄アウトガス放出特性の確認調査を行った。尚、短時間での比較確認のため、温度条件は 80℃ の 1 条件とし、時間は 7 日 [168 時間]、14 日 [336 時間]、28 日 [672 時間] の 3 条件とした。結果は図 6 のとおり、硫黄アウトガスは全てのダンボールから放出され、また、時間の経過に合わせ硫黄アウトガスも多いことが分かった。各ダンボールにおける硫黄アウトガスの放出量に差は見られたが、3-1 項と同様の傾向が見られた。

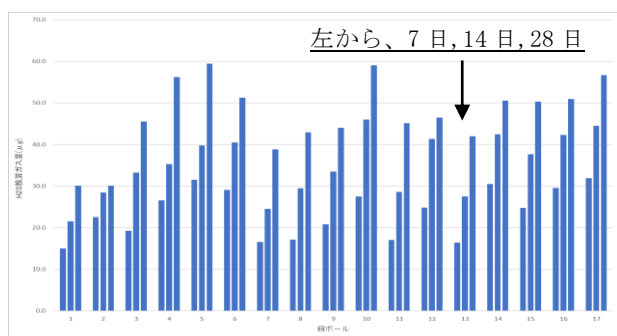


図 6 ダンボール 1～17 のアウトガス放出量

3-3. 対策材料による腐食抑制効果

図 7 の吸着剤 (A)、吸着シート (B)、(C) の 3 種の対策材料を使用し腐食抑制効果を確認した。方法は、図 2 のラミネート袋内に対策材料を同梱、または金属クーポンキットを包んだ状態で同梱した。また、試料はダンボール 1 を使用し、試験条件は温度 80℃、時間 7 日 [168 時間] の 1 条件とした。結果は図 8 のとおり、吸着剤 A は重量を 0.2g、1.0g、5.0g の 3 条件でラミネート袋内に同梱したところ、投入量が多いほど硫黄アウトガス吸収量が大きくなり、5.0g では 83% を吸収した。吸着シート B はサイズを 10cm×10cm、10cm×39cm の 2 条件で、それぞれ金属クーポンキットに巻き付けて実施したところ、巻きつける量が多い（厚さが厚い）ほど硫黄アウトガス吸収量が大きくなり、10cm×39cm のサイズでは 94% を吸収した。吸着シート C は、畳んでラミネート袋に同梱した状態と、金属クーポンに巻きつけた状態の 2 条件で実施したところ、巻き付けた状態では 97% を吸収し、畳んで同梱した状態では吸収量が 76% と低いことが分かった。結果、対策材料が無い場合と比べ、全ての対策材料において金属クーポン

の腐食量が減少（対策材料が硫黄アウトガスを吸収）することが分かった。また、対策材料の量や配置の仕方により、吸収量に差があることが分かった。

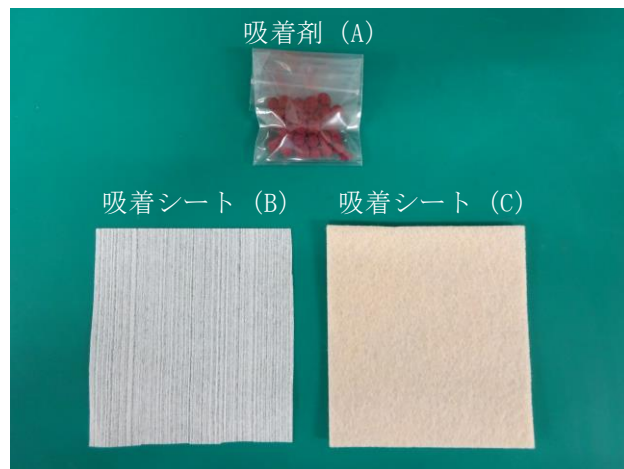


図 7 使用した対策材料

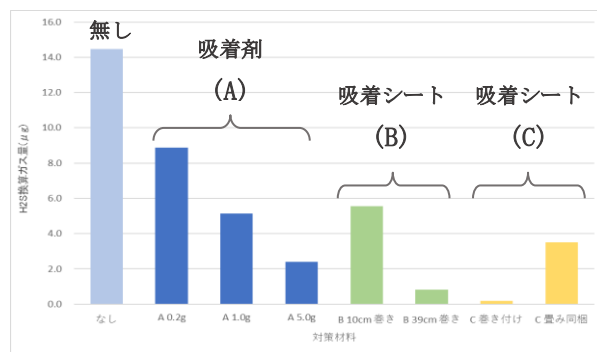


図 8 吸着剤の効果確認

3-4. 袋の保護による腐食抑制効果

図 9 の静電気対策袋 (D)、厚手 (0.08mm 厚) の低密度ポリエチレン袋 (E)、薄手 (0.03mm 厚) の低密度ポリエチレン袋 (F) の 3 種の袋を使用し、金属部分を袋で包むことによる腐食抑制効果を確認した。図 10 のように、金属クーポンキットをそれぞれの袋で開口部を溶着しない状態で包み、ダンボール 1 と共にラミネート袋に入れ、試験条件は温度 60℃、時間 7 日 [168 時間] の 1 条件とした。

結果は図 11 のとおり、袋の保護が無い場合に比べ、静電気対策袋 (D) は 78%、厚手のポリ袋 (E) は 77%、薄手のポリ袋 (F) は 64% と、いずれの袋も硫黄アウトガスによる腐食を抑制する効果があることが確認された。また、袋の厚みによっても効果が異なり、厚い方がより効果が高かった。



図9 使用した袋



図10 袋による保護の仕方

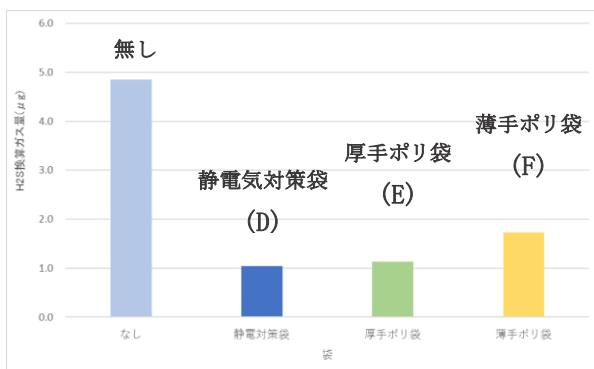


図11 袋の保護による効果

4. おわりに

ダンボール梱包による長期保管において、金属が露出した部品の金属部分が、硫黄アウトガスにより腐食する問題が散見されている。そのため、ダンボールの硫黄アウトガス放出特性の調査と、腐食を抑制する方法として、腐食対策材料と袋の保護による評価を実施した。

アウトガス放出特性の調査では、使用した 17 種の全てのダンボールから硫黄アウトガスの放出が確認された。また、室温 25℃ の環境において、長期間に渡り、ダンボールから硫黄アウトガスが微量に放出され続けることが分かった。

腐食抑制効果の調査では、3 種の対策材料と、3 種の袋保護による評価を行い、いずれも腐食を抑制する効果が見込めることが分かった。対策材料では、使用する量や配置により、硫黄アウトガスの吸収量に差が出ることが分かった。また、袋による保護では、袋の厚みで効果が異なり、厚いほうが、より腐食を抑制する効果が高いことが分かった。

参考文献

- [1] 株式会社ヒキフネ, “めっき製品の長期保管：梱包材等による変色やシミの発生”, <https://www.hikifune.com/report/detail.php?id=37>, (参照 2021-10-21).
- [2] ISO 11844-2:2005. Corrosion of metals and alloys -- Classification of low corrosivity of indoor atmospheres -- Part 2: Determination of corrosion attack in indoor atmospheres.
- [3] ANSI/ISA-71.04-2013. Environmental Conditions for Process Measurement and Control Systems: Airborne Contaminants.

(すがぬま さとし/ユーロフィン FQL 株式会社)