

## 還元性硫黄による各種製品のトラブル事例

キーワード：還元性硫黄、硫化物、羊毛、羽毛、レーヨン、塩化ビニル、蛍光X線

## はじめに

トラブル原因解析に長年携わっていますが、対象物や現象は異なっているにもかかわらず、それらの原因が同じものである事例をよく見受けられます。

たとえば、羊毛セーターの付属品の金属ボタンが黒く変色した、ホットカーペットが故障した、ダンボールに入れていた精密電子機器が故障した、肥料製造工場の鉄骨が白っぽくなったなど、実は、それらは同じ原因物質（還元性硫黄）が作用したトラブルであり、ゆで卵の卵黄表面が黒っぽくなるのと同じメカニズムによるものでした。ここでは、それらの事例を示し、その詳細を解説します。

## 繊維製品でのトラブル

繊維製品に関し、繊維素材から発生する還元性硫黄がボタンやチャックなど金属製付属品を腐食させることがあります。羊毛や羽毛などがその典型的な発生素材です。

長期保管していたセーターの付属品の金属ボタンが黒っぽくなってしまった事例が持ち込まれました（図1）。事故品には白セーター（以下、白）と黒セーター（以下、黒）があり、同じ保管期間にもかかわらず白の金属ボタンの腐食が激しい状況でした。その原因としてセーターの素材である羊毛繊維から発生した還元性硫黄の作用が考えられ、白の方が発生量が多いためであると推察されました。これを確認するため、酢酸鉛を含浸させた濾紙を当該繊維素材で挟み込み、密封して約60℃で48時間放置し、濾紙の変色度合いを調べました。

その結果、白に挟んだ酢酸鉛濾紙の変色度

が黒よりも大きくなりました。これは精練漂白により黒よりも白の繊維表面が荒らされており、白からの還元性硫黄の発生量が多いためです。



図1 金ボタンの腐食

同様にダウンジャケットのファスナー部分が腐食した事例や金属ラミネートされたアクセサリーの光沢がなくなった事例は過去に多く見られました。一部の硫化染料で染めたジーンズの金属ボタンやホックが真っ黒になった事例もあります。対策は防さびを目的としたコーティング済みのボタンやアクセサリー類を使用することです。

また、銀系無機抗菌剤を使用した繊維製品をダンボール中に保管していたところ、部分的にやや茶褐色になった事例があります。これは銀がダンボールから発生する還元性硫黄により硫化銀となったためです。なお、塩素による銀の変色（塩化銀）の可能性も考えられるので、以下に述べるヨウ素-アジ化ナトリウム溶液を用いた試験を行い、還元性硫黄の存在を確認しました。この試験では、試料にヨウ素-アジ化ナトリウム溶液を滴下し、顕微鏡で観察して発泡が確認できれば還元性硫黄が存在します。すなわち、還元性硫黄が触媒的に作用することで、アジ化ナトリウム

から窒素が気泡となって分離するのを確認する方法です（図2）。

なお、ヨウ素－アジ化ナトリウム溶液はアジ化ナトリウム 3g を 0.1N ヨウ素溶液 100ml に溶かしたものです。

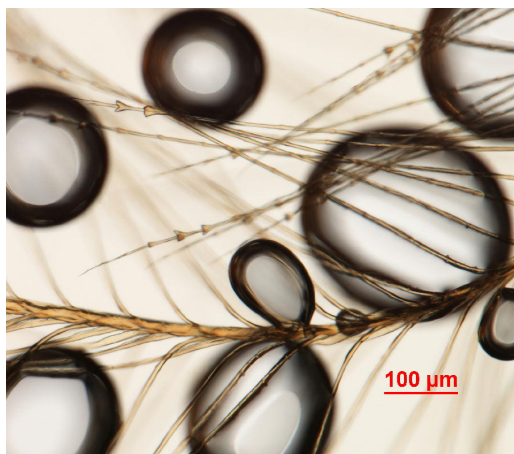


図2 ヨウ素－アジ化ナトリウム溶液による羽毛からの発泡

### 電機・電子製品でのトラブル

ホットカーペット（繊維素材にビスコースレーヨンを使用）で、温度コントロールに異常が発生しました。これはビスコースレーヨンから発生する還元性硫黄がコントローラー内部を腐食させたためです。レーヨンでも硫黄を含まないキュプラでは事故は発生しません。ビスコースレーヨンと同様に、羊毛からも還元性硫黄が発生しますから、羊毛もホットカーペットの素材として使用できません。

長期間ダンボール箱内に保管していた精密電子機器で故障が頻発した事例もあります。ダンボールから発生する還元性硫黄が銀メッキされた接続端子を腐食したためと考えられました。

ダンボールに関しては、箱内に保管されていた塩化ビニル部品が変色した事例もあります。これは塩化ビニル中の金属系安定剤が還元性硫黄により硫化物となったためです。前述のホットカーペット付属の塩化ビニル電線

も黒くなっていましたが、同じ原因です。

ダンボールによる電機・電子製品の事故を防ぐために、発生する還元性硫黄を吸着する薬剤を塗布した防さびダンボールが開発されています。保管が短期間であれば、製品をポリエチレンやポリプロピレンフィルムで包装するのも事故防止効果があります。

### 鉄骨建造物のトラブル

鶏糞や牛糞を加工して肥料を製造する工場の屋内鉄骨表面が白っぽくなり、それが剥がれ落ちるトラブルが発生しました。剥がれ落ちた試料について蛍光X線分析を行うと亜鉛と硫黄が確認されました（図3）。またヨウ素－アジ化ナトリウム溶液でも発泡を確認しました。その原因は、鉄骨には亜鉛メッキが施されており、メッキ部分に肥料原料から発生した還元性硫黄が作用して白色の硫化亜鉛を形成したためです。

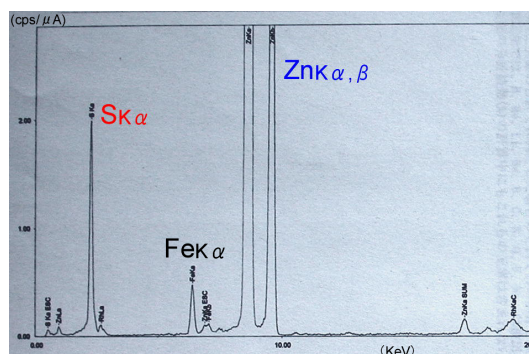


図3 蛍光 X 線分析結果

### おわりに

還元性硫黄による様々な製品トラブル事例を紹介しました。なお、還元性硫黄が作用してできる金属の硫化物は一般的に黒色ですが、硫化亜鉛は白色であり、硫化カドミウムは黄色になるなど例外があります。還元性硫黄が発生する原材料、被害物の変色状況等の知識をあらかじめ持っている、予防はもちろん、トラブル発生時の対応にも役立ちます。