包装材料の腐食作用に関する研究 (第1報)*

高橋 教 司**

Study on the Corrosive Action of Package Materials (1st Report)

Kyoji Takahashi

For ten kinds of package materials, the corrosive factors such as pH, chloride content and specific conductivity, were measured, and steel pieces wrapped with these materials were put in humidity chamber for corrosion test. The relation between the content of corrosive components and rusting grade on steel was studied. The results obtained were as follows:

1. ま え が き

金属に接触する包装材料は、金属に防錆剤が適用されていると否にかかわらず、腐食作用があってはならぬことは自明の理である。しかし腐食性を決定する因子として、どのようなものを測定し、そのどの程度が許容限量かということになると、まだはっきりした結論は出ていない。たとえば防錆包装について最も進歩しているといわれる米軍において規定されている、金属を直接包む包装紙類の規格、MIL-B-121 A とか MIL-B-130 A などを見るに、包装材料の腐食因子として pH または酸度のみを問題としている。だが水素イオン濃度のみが腐食を決定するとは考えられない。現に pH 4.8 で NaCl 含量が 100 g 当り 0.1 g の紙は、包装した鉄製品を腐食しないが、他方 pH 6.3 で NaCl 含量が 100 g 当り 0.43 g の紙は激しい腐食をひき起すと述べている人¹⁾もいる。また包装材料の腐食性についての研究の一つとして、包装材料の抽出液の比電導度を測定し、それを包装材料中の全電解質含量に換算し、同時に包装材料の腐食作用との関係を求めようとする報告²⁾がある。この方法は腐食との相関関係が正しく求められるならば、きわめて簡単ではあるし良い方法と考えられる。そこで包装材料の腐食性因子として、それらの持つ水素イオン濃度、塩素イオン濃度ならびに全電解質濃度を定量し、これらの値と実際にこれらの包装材料に包んで腐食環境におかれた軟鋼の腐食程度についての関係を調べてみた。

2. 試験材料ならびに装置

腐食性因子の含量ならびに腐食作用について調べた包

1) About 0.5 mg/l of NaCl content appears the minimum point for package materials allowable to be used for mild steel.

2) If pH is larger than about 5, it will have little influence on mild steel.

3) Any distinct standard to decide the corrosiveness can not be fixed by the specific conductivity of extracts from package materials.

装材料は、単層材としてクラフト紙3種、新聞紙、グラシン紙およびセロハンの計6種類を選び、積層材料としてワックス紙、ポリエチレン貼合紙、塩化ビニリデン紙およびグリースプルーフ布の4種類を選定した。

pH の測定はガラス電極 pH メーターを使用した。

比電導度ならびに塩素含有量の測定には電導度滴定装置と白金電極セルを使用した。

腐食性試験に用いた軟鋼板は JIS G 3310, SPC 1 種に該当する摩鋼板で、その表面仕上げはエメリー 400 番とした。

なお腐食性試験は $40^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$, $90\pm 1\%$ R. H. に調整された恒温恒湿室にて行なった。

3. 実験と結果

(1) 腐食性因子含量の測定

(a) pH および酸度の測定

pH の測定は ASTM D 778-50 により、調湿した 1,000 g の包装材料を細片とし、pH 6.5~7.0 の蒸留水 70 cc にて 1 hr 加熱抽出した後、 25°C にまで冷却し、重フタル酸カリ溶液 (pH 4.01, at 25°C) を緩衝溶液として補正したガラス電極 pH メーターにて測定を行ない、測定値のばらつきが 0.1 pH 以内にある3点の平均値をもって、そのものの pH 値とした。なおアルカリ側の補正には市販の pH 7.0 (at 25°C) の緩衝溶液を検定使用した。

酸度ならびにアルカリ度の測定は同じく ASTM D 548-41 により、調湿した包装材料 5 g を2部取り、1部は 105°C にて恒量となるまで乾燥してその絶乾重量を求め、他の1部は細片として 100 cc の蒸留水にて加熱抽出し、冷却後フェノールフタレン溶液を指示薬とし

* 昭和33年11月18日 学振主催第2回防食技術研究討論会にて発表

** 産業工芸試験所技術第2部

て、 $N/100$ NaOH 溶液または $N/100$ HCl 溶液にて滴定し、つぎの計算により酸度またはアルカリ度を求めた。ただしアルカリ度の計算は ASTM では $\text{Na}_2\text{O}\%$ として求めているが、ここでは $\text{NaOH}\%$ として求めた。その理由は酸度として SO_3 、アルカリ度として NaOH を基準とすれば、ともに化学当量が 40 であるため一つの計算式にて計算を行ないうるし、また酸度を+とすればアルカリ度は-の記号をつけるだけで簡単に表現しうるためである。

$$A = (T_1 - T_2) \times N \times 0.04 \times 100 / W$$

A: 酸度 ($\text{SO}_3\%$) またはアルカリ度 ($\text{NaOH}\%$)

T_1 : 抽出液を中和するに要した酸またはアルカリの cc 数

T_2 : ブランク溶液を中和するに要した酸またはアルカリの cc 数

N: 滴定に使用した酸またはアルカリの規定度

W: 試料の絶乾重量

なお試料の調整は pH、酸度とも JIS P 8111 により $20^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 1\%$ R. H. の恒温恒湿室にて 24 hr 以上行なった。これらの試験結果は第 1 表に示される通りである。

(b) 比電導度の測定

比電導度の測定は白金極セルを使用して行なったが、まずセルの補正のため 25°C にて、比電導度と NaCl 溶液濃度の検量曲線を求めた。実験値は槽恒数の求められたセルを使用して、250, 200, 100, 50, 25, 10, 5, 2mg/l の各濃度の NaCl 溶液の電気抵抗を測定し、それより比電導度を計算して求めた。

第 1 表 包装材料の pH ならびに酸度

大別	種 類	坪 量 g/m ²	厚 さ mm $\times 10^{-3}$	pH	酸度またはアルカリ度**	蒸発減量 %	備 考
単層材	新 聞 紙	58.7	94	4.37	0.0602	10.81	英字新聞紙 ポリエチレン貼合紙ベース 製袋用 #300 普通・無色
	ク ラ フ ト 紙	80.5	115	5.70	0.0266	10.43	
	＃	54.5	65	4.30	0.0986	9.71	
	＃	86.2	118	5.72	0.0063	10.27	
	セ ロ シ ン 紙	28.4	23	4.98	0.0185	13.59	
	グ ラ シ ン 紙	26.2	22	5.60	0.0140	9.80	
積層材	ワ ッ ク ス 紙	75.0	72	7.74	-0.0015	7.15	クラフトベース クラフトベース クラフトベース セロハンベース ワックス塗布スクリム
	ポリエチレン貼合紙	99.4	140	6.31	0.0048	8.42	
	塩化ビニリデン紙	108.5	138	— *	0.0184	7.84	
	グリースブルーフ布	254.1	329	6.53	0.0063	4.49	

* 塩化ビニリデン紙の pH は電極汚染のおそれあるため測定せず。

** 無記号は酸度、一記号はアルカリ度を表わす。

第 2 表 包装材料の比電導度と塩素含量

大別	種 類	密 度 g/cm ³	比 電 導 度 U/cm	比電導度を NaCl に換算した値		Cl 量を NaCl に換算した値	
				mg/g*	mg/cm ³ **	mg/g*	mg/cm ³ **
単層材	新 聞 紙	0.624	2.426×10^{-5}	1.0	0.624	0.093	0.058
	ク ラ フ ト 紙	0.700	2.512×10^{-5}	1.0	0.700	0.126	0.082
	＃	0.838	5.195×10^{-5}	2.3	1.827	0.225	0.189
	＃	0.781	2.282×10^{-5}	0.9	0.658	0.120	0.079
	セ ロ シ ン 紙	1.235	4.053×10^{-5}	1.7	2.100	0.810	1.000
	グ ラ シ ン 紙	1.191	2.689×10^{-5}	1.1	1.310	0.578	0.688
積層材	ワ ッ ク ス 紙	1.042	1.157×10^{-5}	0.4	0.417	0.097	0.101
	ポリエチレン貼合紙	0.710	1.503×10^{-5}	0.6	0.426	0.061	0.043
	塩化ビニリデン紙	0.786	6.152×10^{-5}	2.9	2.279	0.510	0.401
	グリースブルーフ布	0.772	0.868×10^{-5}	0.3	0.232	0.072	0.056

* 包装材料 1g 中に含まれる NaCl の mg 数を表わす。

** 包装材料 1cm³ 中に含まれる NaCl の mg 数を表わす。* の値に密度を乗じて求めた。

理論値の曲線はつぎの二式より計算によって求めた。

$$\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c} \quad \chi = \lambda \cdot c / 1000$$

λ : 当量電導度

λ_{∞} : 無限希釈当量電導度

c: モル濃度

χ : 比電導度

これらの関係を図示すれば第 1 図のごとくなる。

第 1 図 検量曲線

包装材料的比電導度の決定は、調湿した試料 1g を細片とし、電導度測定用の蒸留水（再蒸留した $\chi = 3 \times 10^{-6}$ 程度の蒸留水）100 cc にて 1 hr 加熱抽出し、 25°C まで冷却した後その抽出液の電気抵抗を測定し、それより計算によって求めた。この比電導度と NaCl 換算量（全電解質含量）は第 2 表に示した。

(c) 塩素イオン含量の測定

酸を除く電解質中で軟鋼の腐食とくに大きな影響をもつと思われる塩素についての含量を測定した。塩素（塩化物）の定量法としてはクロム酸銀沈殿法などがある

が操作が複雑であるため、ここでは電導度滴定法を採用した。測定要領は試料 5g を蒸留水 200~100 cc で 1hr 加熱抽出した溶液 50~30 cc を、 AgNO_3 溶液を規定液として電導度滴定により沈殿滴定するものである。各種包装材料について測定した結果は第 2 表に併記した。

(2) 腐食試験

軟鋼板は 5 cm² の大きさに切り、片面のみエメリーの 400 番研摩紙でまず縦方向に、ついでそれと直角方向に前の傷痕がなくなるまで研摩し、ベンジン、アルコールの順に洗浄した。洗浄の完全性については、肉眼ならびに拭取り法により点検し、なんらの異物の存在を認め

第 3 表 包装材料の腐食作用試験

種類	軟鋼板番号	油の有無	視覚判定	基準目発錆率	備 考
新聞紙	1	無	D	57	はっきりした赤錆やや多く点在
	11	有	E	25	
	21	有	E	34	
	31	有	D	34	
クラフト紙 A	2	無	E	32	はっきりした赤錆やや多く点在
	12	有	D	68	
	22	有	E	13	
	32	有	E	11	
クラフト紙 B	3	無	E	16	やや成長せる赤錆群生
	13	有	E	18	
	23	有	C	71	
クラフト紙 C	4	無	E	39	
	14	有	E	13	
	24	有	E	13	
	34	有	F	8	
セロハン	5	無	A	87	局部的に大きく激しく腐食、他に糸状腐食
	15	有	A	72	
	25	有	A	100	
	35	有	A	100	
グラシン紙	6	無	C	30	3カ所激しい点食を中心に糸状腐食
	16	有	D	20	
	26	有	A	100	
	36	有	A	99	
ワックス紙	7	無	E	19	やや成長した点食比較的多く発生
	17	有	G	5	
	27	有	C	50	
	37	有	C	51	
ポリエンチレ	8	無	D	28	やや大きな糸状腐食 2カ所
	18	有	E	20	
	28	有	G	2	
	38	有	G	1	
塩化ビニ紙	9	無	D	28	はつきりした糸状腐食やや多く点在
	19	有	E	18	
	29	有	E	10	
	39	有	F	8	
グリーフス布	10	無	B	66	局部的に点食を中心とした大きな糸状腐食
	20	有	B	60	
	30	有	A	100	
	40	有	A	100	
ブランク	41	無有	C	98	全面的に細かい赤錆
	42	無有	G	4	

A: 著しく発錆あるいは腐食を生じたもの

B: 相当量の発錆または腐食のあるもの

C: やや多くまたは大きく錆ているもの

D: はつきり錆びているもの

E: わずかに錆びているもの

F: ごくわずかに錆びているもの

G: ほとんど変化なしといえるもの

なかった。試験すべき包装材料は 15×7 cm の短冊形に切り、1 種類につき 2 枚は鋼板をそのまま長方向に包み、重ね合せ目を非研摩面とし、他の 2 枚は鋼板に白スピンドル油を塗布したものを上記と同様な方法で包んだ。この試験体はいずれも非研摩面を下にして、40±1°C、90±1% R. H. の恒温恒湿室に 2 週間延 336 hr 放置した。その間定期的に 2 回 (1 回は 45 hr) 運転を中止し、この間温度は約 25°C にまで低下した。試験終了後は試験片の周囲 5 mm を除いた内側の 4 cm² を縦横 10 等分し、4 mm 角のマス目が 100 個あるセルロイド製の砦盤目を作り、これを試験片にあて、肉眼による発錆の砦盤目試験を行なった。また砦盤目のみにては発錆の違いを正しく表現し得ないので視覚判定も併せて行なった。なお視覚判定には相当個人誤差が入ると思われるので、判定は 3 人で行ない、その結果を集約した。試験結果は第 3 表に示した。

4. 考 察

腐食試験法については確立された方法がないため、実験の項で述べたような方法にて行なったが、このような目的を持った腐食試験にはこのような方法が最も妥当ではないかと考えられる。なかでも油 (スピンドル油) を塗布した場合には包装材料と軟鋼との密着が良く、水と酸素の作用による単なる発錆に対しては油膜がある程度の保護性を有し、しかも腐食性因子に対しては保護性がなく、結果の判定を容易にしている。一方油を塗布しない場合には多少包装材料と軟鋼との密着が悪く、極端に腐食作用が大きい場合にははつきりした結果が得られるが、そうでない場合には単なる凝縮水的作用による錆と、腐食性物質が存在してできた錆との見分けがつけにくくなる。しかし油を塗布したもののみの試験にとどめると、油による悪影響といった事実を掴み得ないのでやはり油を塗布しないものをも同時に試験する必要がある。

腐食試験の結果において、砦盤目発錆率と視覚判定の関係を見ると、ABCD と判定される相当量の発錆をみたものについて砦盤目発錆率は大分まちまちであるが、E 以下に評価されたものについては、E=39~10、F=8、G=5~1 と比較的砦盤目試験の値と一致している。これより判断して砦盤目試験は軽度の発錆を評価するには適しているが、錆の深さや激しさを表わすことができないので、激しい発錆の評価には余り適していない。発錆の評価によって材料の腐食作用を決定するのは多少の問題点もあるが、一応視覚判定において C 以上に評価されたものは腐食作用を有するし、E 以下に評価されたものは非腐食性であるとみなして差支えないと思う。

視覚判定を基準にしてそれに砦盤目発錆率を加味し、試験した包装材料について腐食作用の順位をつけるなら

ばつぎのごとくになる。

油を塗布しない場合	油を塗布した場合
①セロハン	①セロハン
②グリースブルーフ布	①グリースブルーフ布
③グラシン紙	①グラシン紙
④新聞紙	④クラフト紙B
④クラフト紙A	④ワックス紙
⑥塩化ビニリデン紙	⑥新聞紙
⑥ポリエチレン貼合紙	⑦クラフト紙A
⑧クラフト紙B	⑧クラフト紙C
⑧クラフト紙C	⑨塩化ビニリデン紙
⑩ワックス紙	⑩ポリエチレン貼合紙

この結果からみて、油を塗布した場合もしない場合も、セロハン、グリースブルーフ布、グラシン紙は序列も一定しており、腐食作用を有する。油を塗布しなかった場合には比較的に良好な結果を得たクラフト紙 B とワックス紙が、油を塗布した場合には序列が上がり、腐食作用をもつと見られるようになっている。この事実に対しては二つの理由が考えられる。クラフト紙 B の場合には密着がよくなったためであり、ワックス紙の場合はワックスが油にとけてベースの紙と軟鋼とが接触したということである。

この腐食作用の序列と pH 値ならびに酸度との比較を単層材のみについて行なってみると（積層材については後でふれる）、そこにははっきりした関係は発見されない。比電導度についても同様にそれほどはっきりした関係は得られなかった。しかし NaCl 含量との間にはかなりはっきりした関係が認められた。すなわち、単位重量当たりでも、単位体積当たりでも、その NaCl 含量の多い順に、セロハン、グラシン紙、クラフト紙 B と腐食作用が大きい。含量の近似しているクラフト紙 A とクラフト紙 C は腐食作用も類似している。ただ腐食作用がクラフト紙 A および C と同じか、むしろやや大きい新聞紙が含量において一番少ない点のみやや異なっている。こうみてくると、NaCl 含量が最も大きく腐食を支配していることがわかり、酸の腐食に影響を及ぼす割合はごく小さく、新聞紙とかクラフト紙 B の場合のごとく、非常に含量が多い時のみ考慮すれば良いことになる。比電導度法においては、ある程度の目安がつけられたとしても、前に述べた通りそれほどはっきりしたものではなくイオン易動度の大きい水素イオンの影響が大きく現われるため、pH だけを腐食性の因子とする考え方よりはいくぶんよいとしても、やはり包装材料の腐食作用を判断する最上の方法とはいえないのでないかと思われる。

なお腐食性因子の含量の表示法としては、在来包装材料の単位重量当たりいくらとされているが、金属を包む場合に大切なのは体積であって重量ではないゆえ、単位体積当たりいくらという表示法の方が適切と考えここには両表示法を併記した。

積層材料の腐食作用については、その腐食性因子含量との間に全然相関々係が存在しない。これは積層材料というものは、多くの場合にその構成々分として防湿防水性のものをもつため、金属とじかに接触する部分の材料のみがその腐食作用の大部分を支配するからである。それにもかゝらず積層材料全体として腐食性因子の含量を測定することは無意味であり、そこに何らの関係をも導き得ないのは当然である。たとえばポリエチレン貼合紙はポリエチレンを内側にして使用したから良いのであって、クラフト側を内側にしたならば、おそらく単層材のクラフト紙 A に類似した結果になったと思う。またグリースブルーフ布にしてもセロハンを内側にしたためこのようなひどい影響があったけれど（ただしこれが正規の使用法である）、逆にして試験したならば大分違った結果になったであろう。

またここで注意しなければならないことは、塩化ビニリデン紙の Cl 含量が非常に大きく、しかもこの Cl は裏面のクラフトから出たものではないことは明らかであるにもかかわらず、これが腐食作用をもたないことである。これは塩化ビニリデン紙は抽出温度では分解が大きく、試験温度では安定であるためと考えられる。したがってこのような材料については実験の項で記したような抽出方法を採用することは望ましくない。

なおワックス紙のような、塗布材料が軟鋼に適用される油（防錆油も含めて）と相溶性をもつ場合、包装材料のそのような使用法は多くの危険性を暗示している。

5. 結 論

以上の実験ならびに考察の結果つぎのごとき結論を得た。

1) 軟鋼に対する包装材料の腐食作用を調べるには、塩素含量を測定することが大切であり、その許容含量は NaCl として 1 cm^3 当たり 0.5 mg 位ではないかと思われる。

2) pH 値は約 5 以上であるならばそれほど大きな要素とならない。

3) 比電導度を NaCl 濃度に換算した値は腐食作用のはっきりした目安とはならない。

4) グリースブルーフ材として多く使用される積層材料については、構成材料個々（特に金属と接触する側）についての測定が必要であり、集合体についての測定は意味がない。

（昭和 34 年 4 月 2 日受理）

文 献

- 1) E. Stephansen: *Papierjournalen*, 2, (1940)
- 2) E. Wallenberg & B. Järnhall: *Modern Packaging*, 29, 163 (1956)