

木材防蟻防腐剤による亜鉛メッキ金属の腐食試験

井上 嘉幸・坂井 健・黒田 健一

Corrosive Test of the Galvanized-iron Wire Caused by Wood Preservatives

Yoshiyuki INOUE, Takeshi SAKAI and Kenichi KURODA

1. はじめに

亜鉛メッキ金属を用い、木材防蟻防腐剤が作用した場合および防蟻防腐処理木材に金属が接触した場合の金属腐食試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 試験方法

金属：直径2.5mmの亜鉛メッキ電線を用い、50mmの長さに切断して試験に用いることにした。電線は、薬剤ごとに6本ずつとし、2個を一組として用いた。

薬剤：薬剤は、防蟻防腐剤（A、油剤）、土壌処理剤（B、乳剤）および防蟻防腐剤（C、乳剤）の3種を用いた。薬剤の組成を Table 1 に示す。薬剤BおよびCは、水で希釈し10倍液として用いた。なお、対照として水を用い、腐食の程度を比較することにした。

金属腐食試験¹⁾：つぎの5方法について比較検討することにした。

1. 電線を薬剤溶液中に浸漬した際の腐食試験
100mlの三角フラスコに10mlの薬液を入れ、この中に電線を浸漬し、密栓したのち、25±2℃で10日間放置して腐食させた。

2. 電線の一部を薬剤溶液中に浸漬した際の腐食試験

試験管に電線を垂直に固定し、長さの約50%が浸漬するようにし、これによって、液面と空気界面の腐食を促進するようにして、密栓したのち25±2℃で10日間放置して腐食させた。

3. 薬剤溶液で処理した口紙で電線を包んだ際の腐食試験

東洋口紙（No. 7、直径9cm）2枚を用い、薬液中に1分間浸漬したのち、取り出し、室温で1時間風乾させた。この口紙2枚に電線を包み、輪ゴムでとめ、40±2℃、湿度98%（硫酸カリウム飽和水溶液を入れたデシケーター）中に10日間放置して腐食させた。

4. 薬剤処理木粉中に電線を埋め込んだ際の腐

Table 1. Composition of wood preservatives.

Wood Preservatives	Type	Ingredient (%)	Remarks
A	oil-borne	2% chlordane 2% pentachlorophenyl laurate 5% zinc naphthenate 5% monochloronaphthalene	decay prevention and termiticide
B*	emulsifiable concentrate	20% chlordane	soil poison and insecticide
C*	emulsifiable concentrate	20% chlordane 5% bis (tri- <i>n</i> -butyltin) oxide 5% 4-chloro-6-phenylphenol 15% <i>p</i> -dichlorobenzene	decay prevention and termiticide

*: B and C were mixed with water 1 : 9

食試験

乾燥したスギ辺材木粉（40～60メッシュ）5 gに、薬剤溶液50mlを加え、5分間浸漬したのち、これを口過し、24時間風乾した。この薬剤処理木粉を直径約9 cmのペトリ皿に入れ、木粉中に電線を埋め込み、木粉を上から軽く抑え、湿度98%としたデシケーター中に入れ、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で10日間放置して腐食させた。水に浸漬しない木粉についても、同様の腐食試験を行った。

5. 薬剤処理木材試験体に電線を打ち込んだ際の腐食試験²⁾

スギ試験体（辺材、木口面 2×2 cm、長さ5 cm）を用い、JIS A 9302（木材防腐剤の防腐効力試験方法）により、減圧で薬液を注入したのち風乾し、キリで試験体に穴をあけたのち、電線を試験体に2本ずつ打ち込み、JIS A 9304（木材防腐剤の金属腐食性試験方法）を準用し、湿度98%のデシケーター中に入れ、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で10日間放置して腐食させた。

6. 金属腐食量の測定

金属腐食量の測定は、さびを除去し重量減少率

による方法によった。さびの除去には、10%クエン酸二アンモニウム水溶液を用いた。また、腐食比は、水に対する比で表わした。メッキした亜鉛のさびは、鉄さびと相違し、さびを除去する際にメッキが除かれ易いため、さび除去の条件をつぎに示す3方法で行った。(a)：電線を30分間10%クエン酸二アンモニウム水溶液（ $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ）に浸漬したのち水洗する方法、(b)：10分間同じ薬剤溶液で煮沸したのち、水洗する方法、(c)：20分間同じ薬剤溶液で煮沸したのち、水洗する方法。

3. 試験結果

1. 薬剤溶液中に電線を浸漬した際の重量減少率をTable 2に示す。電線の腐食状態をFig. 1に示す。

2. 電線の一部を薬剤溶液中に浸漬した際の重量減少率をTable 3に示す。また、電線の腐食状態をFig. 2に示し、浸漬に用いた薬液の着色状態をFig. 3に示す。

3. 薬剤で処理した口紙に電線を包んだ際の重量減少率をTable 4に示し、電線の腐食状態を

Table 2. Corrosive test of galvanized-iron wire steeped in wood preservative solutions.

Wood preservatives	Weight of galvanized iron wire before test (g)	Loss in weight of test wire (%)			Ratio of corrosive action
		a	b	c	
A	4.1355	0.09	0.26	0.66	0.13
B	4.1595	0.50	0.64	1.63	0.32
C	4.1529	0.32	0.50	1.03	0.20
Water	4.1848	1.68	3.53	5.14	1.00

a: Rust was removed by steeping in 10% of diammonium citrate aqueous solution at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ for 30 minutes.

b: Rust was removed by boiling in 10% of diammonium citrate aqueous solution for 10 minutes.

c: Rust was removed by boiling in 10% of diammonium citrate aqueous solution for 20 minutes.

Table 3. Corrosive test of galvanized-iron wire steeped in wood preservative solutions to the extent of about half of wire length.

Wood preservatives	Weight of galvanized iron wire before test (g)	Loss in weight of test wire (%)			Ratio of corrosive action
		a	b	c	
A	4.1840	0.22	0.36	0.75	0.14
B	4.1816	0.36	0.69	2.39	0.45
C	4.1277	0.50	0.75	1.53	0.29
Water	4.1694	1.26	3.13	5.33	1.00

Table 4. Corrosive test of galvanized-iron wire folded in filter paper treated with wood preservatives.

Wood preservatives	Weight of galvanized-iron wire before test (g)	Loss in weight of test wire (%)			Ratio of corrosive action
		a	b	c	
A	4.1816	0.03	0.43	0.88	0.56
B	4.1922	0.10	0.55	1.72	1.08
C	4.1867	0.05	0.67	1.49	0.95
Water	4.1612	0.10	0.51	1.58	1.00

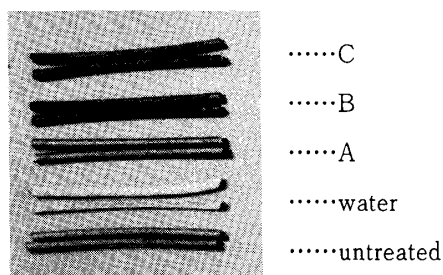
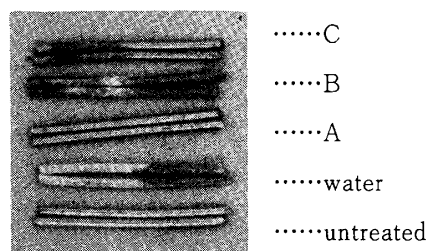
Table 5. Corrosive test of galvanized-iron wire buried in wood meal treated with wood preservatives.

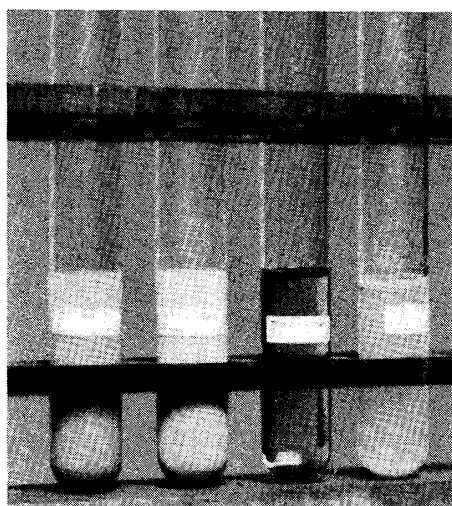
Wood preservatives	Weight of galvanized-iron wire before test (g)	Loss in weight of test wire (%)			Ratio of corrosive action
		a	b	c	
A	4.0594	0.07	0.39	1.85	0.67
B	4.2320	0.25	0.67	2.06	0.74
C	4.1722	0.15	0.66	2.33	0.84
Water	4.2590	0.24	0.84	2.77	1.00
Untreated*	4.1882	0.05	0.23	0.51	—

*: Test wires were buried in wood meal without addition of water.

Table 6. Corrosive test of galvanized-iron wire placed into wood block treated with wood preservatives.

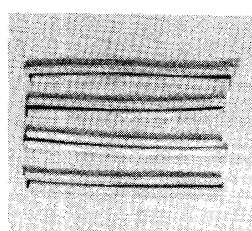
Wood preservatives	Weight of galvanized-iron wire before test (g)	Absorbed solution (%)	Loss in weight of test wire (%)			Ratio of corrosive action
			a	b	c	
A	4.2269	80.0	0.15	0.47	0.78	0.73
B	4.2324	99.1	0.18	0.55	1.71	1.61
C	4.1538	91.3	0.14	0.54	1.22	1.15
Water	4.2393	112.2	0.15	0.44	1.06	1.00

**Fig. 1.** Corrosive condition of galvanized-iron wires steeped in wood preservative solutions.**Fig. 2.** Corrosive condition of galvanized-iron wires steeped in wood preservative solutions to the extent of about half of wire length.



C B A water

Fig. 3. Colored solutions after steeping in wood preservative solutions to the extent of about half of wire length.



.....C
.....A
.....B
.....water

Fig. 4. Corrosive condition of galvanized-iron wires placed in folded filter paper treated with wood preservatives.

Fig. 4 に示す。

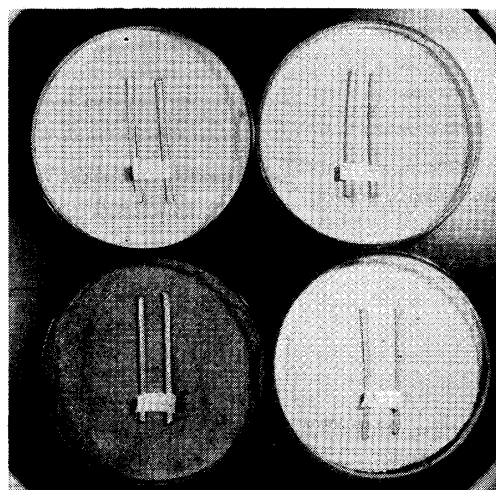
4. 薬剤処理木粉中に電線を埋め込んだ際の重量減少率を Table 5 に示し、腐食状態を Fig. 5 に示す。また、水に浸漬処理を行わない気乾木粉の場合の重量減少率を Table 6 に示す。

5. 薬剤処理木材試験体に電線を打ち込んだ際の重量減少率を Table 7 に示し、打ち込み状態を Fig. 6 に示す。なお、電線の腐食による重量減少率は、つぎの式によって求めた。

$$\text{重量減少率 (\%)} = \frac{[\text{試験前の電線の重量(g)} - \text{試験後の電線の重量(g)}]}{\text{試験前の電線の重量(g)}} \times 100$$

また、腐食比は、つぎの式によって求めた。

$$\text{腐食比} = \frac{\text{薬剤処理試験体の重量減少率 (\%)}}{\text{水処理試験体の重量減少率 (\%)}}$$



upper part : right, A
left, B
lower part : right, water
left, C

Fig. 5. Corrosive condition of galvanized-iron wires buried in wood meal treated with wood preservatives.



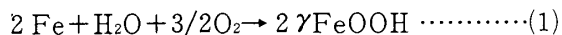
upper part : right, C
left, A
lower part : right, water
left, B

Fig. 6. Corrosive condition of galvanized-iron wires placed into wood block treated with wood preservatives.

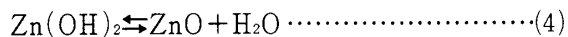
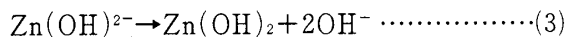
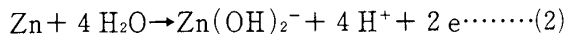
4. 考 察

木材防蟻防腐剤³⁾の主として湿食⁴⁾にもとづく金属腐食性は、処理装置、処理器具および処理材と接触する釘、ボルトなどの金属に対する腐食^{5),6)}のほか、処理現場では処理液が各種の金属に付着する場合があります、著しい腐食性は、実用上極めて不適当である。著者らは、亜鉛メッキ電線を前処理としてアセトンで脱脂したのち、3種の木材防蟻防腐剤（油溶性1種、乳剤2種）について、腐

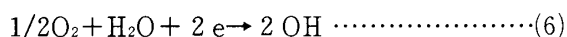
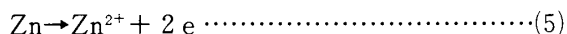
食条件を異にする5方法により金属腐食性を検討したところ、油溶性薬剤は乳剤より腐食性が小さく、また、いずれの薬剤も水より腐食性の少ないことが認められた。鉄の腐食は、つぎの式で表わされオキシ酸化鉄〔赤さび、 γ -FeOOH ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)〕が生成する。



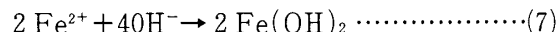
用いた電線は、さび止め用に溶融メッキにより表面を防食した市販品で、耐食性が高められているが、切断したため、両端で鉄が露出し、ガルバニ電池が形成し、この部分では、やや亜鉛が溶出しやすい傾向が考えられた。しかし、実験の結果は、腐食生成物が切断面にほとんど認められず、長さ方向の電着皮膜表面に白色の腐食生成物が認められた。一般に、亜鉛は、その表面に緻密な酸化皮膜を形成して腐食速度を小さくするが、腐食生成物⁷⁾は、つぎに示す反応にもとづく、水酸化亜鉛が主体で、ほかに酸化亜鉛がある。 Fe_2O_3 あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と同様に、これらは保護的である。亜鉛は、水酸化物および酸化物によって不動態化^{8),9)}する。



一般に不動態化皮膜は安定であるが、高温、水、酸素、塩化物、炭酸ガスなどによって腐食が促進される。電線の長さの約1/2を防蟻防腐剤溶液中に浸漬した場合には、溶液と空気界面およびその上部（結露が発生しやすい）に著しい白さび〔 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 〕の発生による腐食が認められた。木材中に電線を打ち込んだ場合には、木粉中に埋め込んだ場合および口紙に電線を包んだ場合より腐食が少なかった。水酸化亜鉛による酸化皮膜には、2種があり、その一つは柔毛状で不動態化の形成には至らないが、他の一つは密着のよい皮膜で不動態化される。また、Iofa¹⁰⁾らは、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 膜の生成による防食を明らかにしている。亜鉛メッキ電線における $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ 系では、陰極と陽極に分極して腐食がおこるが、陰極となるところは電線表面の局所である。



鉄の場合にも白色のさびは、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であって、つぎの反応により生成する。



この場合、溶存酸素が水酸化鉄を部分的に酸化して γFeOOH （赤さび）にする。Fig. 3に示す水の場合には、白色の沈澱物を生成した。鉄の腐食の場合、鉄さびはクエン酸二アンモニウム処理により、クエン酸(Ⅲ)アンモニウムの生成が考えられるが、亜鉛の腐食生成物の除去は、検討が必要であろう。この点に関して、10%クエン酸二アンモニウム水溶液で20分間煮沸処理する方法により、JIS A 9304に規定される鉄釘と本研究に用いた亜鉛メッキ電線のおのおの無処理の場合のさび除去率を比較したところ、電線の方が鉄釘より4～5倍大きい重量減少率が認められた。したがって、クエン酸二アンモニウムによる亜鉛メッキ電線の重量減少についても検討する必要がある。本研究では、JIS A 9304に規定されているさび除去方法を準用したが、メッキされた亜鉛面を保護し、表面の腐食生成物のみを除去¹¹⁾するため、イビット、レスコールなどの腐食抑制剤を含む5%硫酸などによるさび除去効果の検討が必要と考えられる。

文 献

- 1) P. C. Arni et al: J. Appl. Chem. 15, 305(1965)
- 2) 芝本武夫・井上嘉幸：東大演習林報告, No. 56, 362(1962)
- 3) 井上嘉幸：木材の劣化と防止法, 387(1972)
- 4) U. R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals, 128(1960)
- 5) 今村浩人：日本木材学会大会要旨, 第32回, 282(1982), 第33回, 232(1983)
- 6) B. A. Richardson: Wood preservation, 126(1978)
- 7) 日本金属学会編：金属便覧, 改訂4版, 1291(1982)
- 8) 加藤正義・黒田孝一・山本大輔：金属腐食防食技術, 24(1981)
- 9) 木島茂：防食工学, 61(1982)
- 10) Z. A. Iofa et al: Zhur. Priklad. Khim. 22, 983(1943)
- 11) 電気化学協会編：電気化学便覧, 908(1964)

Summary

Corrosiveness is an undesirable characteristic in a wood preservative, because it results in damage to the metal of the treating equipment and to the metal fittings and fastenings, as may be applied to the wood in service. The obviously corrosive chemicals find little or no use as wood preservatives. However, it is necessary to consider the possible deterioration of metals, such as nails, bolts and the like. An investigation to determine the corrosive action on galvanized-iron wire caused by wood preservatives was done by five methods including the similar method described in Japanese industrial standard A 9304.

The results obtained were as follows:

1) It was shown that the corrosive action by oil-borne or emulsifiable concentrates was not serious. On the other hand, water treatment has been shown to have greater corrosive action on test wire.

2) The greater corrosion to the galvanized-iron wire was observed when the wire was steeped in the preservative solution to the extent of about half of the wire length.

3) The oil borne type is found less corrosive to galvanized-iron wire than emulsifiable concentrate.

4) The white rust grown on the galvanized-iron wire was tried to remove by treating with 10 percent of diammonium citrate aqueous solution. In this case, treating conditions showed a remarkable influence to the loss in weight of the test wire.

(Yoshiyuki Inoue *, and Takeshi Sakai ** and

Kenichi Kuroda *)

* Institute of Agricultural and Forestry Engineering.

University of Tsukuba, Niiharingun, Ibaraki Prefecture 300-31

** Faculty of Agriculture, University of Tamagawa, Machida city, Tokyo 194)

(井上嘉幸・黒田健一：筑波大学農林工学系
坂井 健：玉川大学農学部農芸化学科)