
『クレーム事例から学ぶ革の特性10』

錆

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

今回は革製品の付属として使われている金具が錆びたとして苦情となった事例を紹介する。これまでの報告¹⁾と同様にクレーム事例を示して、苦情の申出内容、現状観察、再現試験等をとおして革の特性に基づく原因考察、並びに改善策などを考えてみた。

2. 錆

いろいろな錆に関する相談を多く受けたが、その中でも明らかに『革が原因と思われる事例』と『革以外の物質が原因』と思われる事例があったので、それぞれに分類して取り上げた²⁾。

2.1. 附属金具等金属の錆に関わる苦情事例

(1) 革が原因と思われる事例

事例 1 : バッグの持ち手の飾り金具が錆びた (写真 1-1、1-2)

申出 : バッグを使用中に、持ち手の飾り金具が徐々に黒ずんで錆びたようになってきた。このバッグから何か有害なガスでも出ているのか心配になって購入店に相談したが、初めての経験で原因はわからないという。苦情は今のところ、この1点だけであるので、バッグに入れた荷物や使用中に何かに触れたのかもしれないと使用方法、取り扱い方法に問題があっ

たのではないかと言われた。思い当たる節もなく、これでは納得できないので市の消費生活センターに相談した。

外観観察 : バッグ全体を観察したところ、バッグに使用されている金具が黒く、あるいは茶色に変色しているのが確認された。原因究明のためにバッグを破壊しても良いということであったので、附属に使われている革と金具を取り出したところ、特に、金具のうち、革と直接接触している部分が著しく黒く変色していることが認められた。また、金属製の鋏も茶色く錆びついているのが確認できた。

原因 : 原因を究明するために以下の手順で再現試験を行った。まず、希塩酸で化学研磨した銅線 (写真 1-3) の一番下の美しい赤褐色に輝いているものを用意した。これを革表面にセロハンテープで密着させたものを60℃に設定した恒温槽の中に静置した。24時間後、恒温槽から取り出し、室温に戻してから銅線の腐食状況や変色を調べた。その結果、写真 1-3 の上部にあるように革表面に貼付した銅線は黒く変色していた。また、セロハンテープで固定した部分も茶色く変色していた。銅は酸化が進むと、赤褐色から褐色になり、更に酸化が進むと暗褐色、黒褐色、緑青色に変化していくことが知られている。今回の場合には、黒褐色 (酸化

第二銅)と暗褐色に変色したことになる。この結果から、この革が銅線を酸化させたようにバッグの飾り金具を同じく酸化させて黒変し錆が生じたものと思われた。しかし、残念ながらこの酸化原因物質の特定には至らなかった。ここで、簡易的な試験方法を紹介しておく。10円硬貨をサンドペーパーで研磨したものを置いて、革など使用素材の上に置いてしばらく観察することで、錆の発生の有無を知ることができる。この時、できればこの複合試料の下から少し加温(40℃くらい)すると反応は促進される。

一方、金属の耐腐食性試験には、品質評価試験のフェロキシル試験や腐食促進試験として塩水噴霧試験などがある。金具の採用に当たっては、これらの試験を行って確認しておく³⁾。

事例 2 : 革製財布の金属製飾りチェーン(黄金色)の光沢が無くなり黄暗色に変色してきた⁴⁾(写真2)

申出 : 購入後、数ヶ月で飾りチェーンの光沢が無くなり茶色く変色してきた。不良品ではないのか。なぜこうなったのか原因を知りたい。

外観観察 : 財布左側に対照として示した同等新品は黄金色に輝いている。これに対してクレーム品のチェーン(財布上に載っている)では、錆びて黄暗色に変色している。

事例 3 : 革衣料に使われている金具が錆びついた⁴⁾(写真3)

申出 : 革衣料を数着持っているが、このブルゾンに限って金具が全て錆びてきた。海外旅行の記念に旅先で購入し、大変気に入っていたので大切に扱ってきた。着用後は、いつも乾いたタオルで乾拭きを

し、タンスの中に吊るして保管しておいた。職業上でも、プライベートでも何か強い酸に触れるような場所にも出かけたことはないと思う。雨に濡れたとか、濡れたまま保管していたような記憶も無い。

外観観察 : 革製ブルゾンの裾部分に装飾として付いているベルトの金具が、赤茶けて錆び付いているのが認められる。さらに、バックル留め穴部分の全てにおいても銀色の金具が錆び付き、白く粉が吹いたように見え、また、その一部には緑色の物が付着しているのも観察できる。

事例 4 : 野球スパイクシューズの金具が錆びた(写真4)

申出 : 大手スポーツメーカーからの委託を受けて、スパイクシューズの金具を靴底に取り付けて納品している。店頭で製品を陳列しようとしたところ、金具が変色していることに気付いた。これでは商品として売れないので改善するように返品された。

事例 5 : 革製の専用のケースに入れておいた理髪用のはさみが錆びた(写真5-1、5-2)

申出 : 理髪店を新規開業するに当たり、師匠に当たる方からはなむけに、はさみのセットをプレゼントされた。大変光栄なことで開業の日まで大切にしまっておいた。開業時に革製のケースを開けてみるとはさみが全て錆びついていて驚いた。はさみの取り扱いや保管方法に誤りがなかったかどうか、また、何が原因で錆びたのか原因を知りたい。まさか、この革製のケースのせいで錆びたのだろうか。

外観観察 : このケースに収納されていたはさみは全て錆びている。また、はさみの

上には写真5-3にあるようにセーム革が載せてあった。これははさみがケースの中で動かないように緩衝材として用いられているように思われた。

原因：このケースに使用されている主な素材を取り出して、それぞれに事例1で行った再現試験をしたところ、セーム革に接触させた銅線が著しく変色して錆びた。この結果から、セーム革によってはさみが錆びたことがわかり、以後、このセーム革を添付しないことで解決した。

事例6：革ベルトの留め金付近の革断面から緑色の物質が出てきた（写真6）。

申出：袋物のショルダー革ベルトの断面から緑色の物質が出てきた。革はクロムなめしがされているのが一般的であるということと、なめしに使われるクロムは3価のクロムで緑色をしているという話を聞いたことがある。この緑色の物質はこの革のなめしに使われた3価のクロムが溶け出して表面に出てきたのではないか。触れると身体に何か有害な物質ではないのか心配である。調べてほしい。

原因：この緑色をした物質を慎重に採取し蛍光X線分析を行ったところ、銅、ケイ素、亜鉛そして微量の塩素が検出された。この結果からはクロムは全く検出されなかった。ケイ素や塩素は砂などを含む汚れ物質と思われた。銅と亜鉛が多量に検出されたことから、この革断面に付着した緑色の物質は、ベルトのバックルの真鍮（黄銅）が錆びたために析出した緑青（ろくしょう）であると考えられた。袋物を使用中にバックルから析出していた緑青が革ベルトの断面に移行して付着したものであると思われる。この真鍮の錆びた原因は特定できていない。また、事例3の革衣料の金具に認められた緑色の物質

についても、同様に分析した結果、この事例と同様の緑青であった。

ここで、錆、腐食について触れておきたい。金属の腐食とは、金属がそれを取り囲む環境との化学的な反応によって浸食される現象であり、空気中の酸素、水、電解質、腐食性ガスなどの環境条件が関与する。金や白金などの貴金属を除き、金属は地球上では鉱石と呼ばれる酸化物や硫化物等の化学的に安定な化合物として存在する。人類は精錬法を開発して鉱石から酸素や硫黄を除去して有用な金属にして利用している。この状態の高純度の金属は化学的に不安定であり、環境にある物質と容易に反応して安定な化合物に戻ろうとする。この現象を腐食という。錆は腐食によって生じた酸化物、水酸化物、炭酸塩などの皮膜をいう。例えば、鉄は赤鉄鉱、褐鉄鉱のような酸化鉄を精錬して作られ、腐食によって錆という酸化鉄の一種に戻る。我々の身の回りで生じる多くの腐食は、何らかの水分が関与する湿食（液相腐食）である⁵⁾。

革製品の金具の変色や錆の原因として、大きく分けて以下の三つのケースが考えられる。すなわち、製革工程で使用した塩類が金属と反応する場合。特に、塩素イオンが多量に溶出する革は、金属腐食を起しやす^{6,7)}。製革工程で使用した酸類が中和不足や水洗不足により革中に残留している場合。製革工程中に還元剤・中和剤として使用したイオウ化合物、特に、チオ硫酸ナトリウムが革中に残留している場合などである⁴⁾。

その中で、事例1～6は上述のいずれか、あるいは複合した原因に相当する。特に、水資源に乏しい国においては、水洗工程を十分に行うことが難しいことが多い。また、製革工程で使用した硫化物が残留し

たことによっても発生したものと考えられた。これを防ぐには、工程で水洗を十分に行うとともに、チオ硫酸ナトリウム等の硫化物の使用を避ける。また、附属金具をしつかりとメッキ処理しておくなどの対策が必要である。一般的に、金具の防食および装飾のためにメッキが良く行われるが、メッキの技術、精密さ、厚さなどによって腐食の起こりやすさが大きく異なる。クロムメッキは極めて安定な青味がかかった白色光沢を有し、装飾用に広く用いられている。メッキ層の厚さは約0.3~0.5 μ mで薄く多孔性になるので下地にニッケル、銅などの耐食性メッキを施すが、この場合でも層の厚さや加工方法によっては、メッキ皮膜の割れやピンホールから塩水などが浸入すると局所腐食を起ししやすい。このため、ニッケルメッキは銅、真鍮、亜鉛、アルミニウム合金などの装飾用にメッキされるが必ずしも耐食性はよくない。結局、事例2の飾りチェーンについては、メッキを改良することで解決した。

(2) 革以外の物質が原因と思われる事例

事例7：革製財布の中に入れていた10円硬貨が黒色化してきた²⁾(写真7-1)

申出：財布の中に入れていた10円硬貨が数日で黒色化してきた。また、財布のボタンも真黒に変色した(写真7-2)。財布の中から何か有害物質が出ているのではないかと不安で使えない。

外観検査：申出どおり、財布の中に入れていた10円硬貨と財布の附属金具のボタン式留め具が真っ黒に変色しているのが認められた。

原因：写真7-1の左側の10円硬貨が新品(対照)で右側が財布を使用中に黒色化した10円硬貨である。製品加工メーカーはこのように金属が錆びるのは革が悪い

からではないかと消費者や販売店から言われたため、タンナーに相談を持ちかけた。タンナーはこの原因を究明してほしいと、現物と同等新品の財布とを持ち込んできた。そこで、予備実験として事例1で行った手法に従って、再現試験を行った。すなわち、当該製品の革表面と財布の中に化学研磨した銅板をそれぞれ密着させたものと、対照として銅板だけのものを準備し、銅板の腐食や変色を調べた。その結果、写真7-1の財布表面に貼付した銅板と対照の銅板はほとんど変色しなかったが、写真7-3(試験前)、7-4(試験後)に示す財布の中に入れた銅板は、写真7-1に示す黒色の10円硬貨(右側の10円硬貨)と同様に著しく黒色化した。そこで、さらにこの錆が何によって生成するのかを特定するために、この財布に使用された素材(革、糸、型紙、裏地布、ファスナー、接着剤など)全てを収集し、その各々について先と同様の条件で再現試験を行った。その結果、使用接着剤に同時に添付した10円硬貨のみが腐食することがわかった(写真7-5)。このことより、錆の原因は接着剤であることが分かった。これは接着剤中の架橋剤アミン、ゴム加硫促進剤中の硫化物、酸、塩基などによることが考えられた。この試験結果を踏まえ、接着剤の選択を行い、接着剤の中にこれらを用いないものに替えることで改善できた。この事例は、使用素材が全て日本国内で調達されたものであったため、問題解決に向け各々の業者の協力が得られた。その結果、正確な情報と材料を収集することができた。このことにより、再現試験実施が可能となり原因究明に至ることができた。

なお、余談ではあるが、この硫化物が

引き起こす事故事例として、この鑄の生成以外に革表面の色合いが変化することも報告されている。これは、仕上げ剤中の無機顔料の構成成分である金属が硫化物の影響を受け変色するからである。このような事故は、無機顔料から有機顔料に変更することでかなり防ぐことができる。

事例 8：革衣料のボタンが錆びてきた(写真8)。

申出：ボタンが錆びてきたと同時に、前身頃には変色してミミズが這ったように連続したキズが見つかった。非常に目立つ箇所なので、とても使用に耐えない。大変気に入って大切に着用していただけに元どおりにならないか購入店に相談した。

外観観察：変色部分を観察すると、ファスナーに平行に一定方向に変色・破損していることが認められる。この部分の革は少し硬くなっている。何か液体状の物が流れ落ちたようにも見える。また、ボタンはこの物質に触れたために錆びたように見える。

原因：変色・破損部分について蛍光X線分析を行ったところ、塩素とカルシウムが正常部に比較して大量に検出された。このことから、この衣料は塩化カルシウムの溶液に接触したことが考えられた。家庭用品の中では、塩化カルシウムは除湿剤に使用されている。また、路上では凍結防止剤として使われている。この塩化カルシウム系の除湿剤は新品時には固体(粒状)であるが、吸湿すると水溶液になる。固体が完全に溶解して水溶液になると交換時期となる。この革衣料を保管する時に、その革衣料のそばにあった塩化カルシウム系の除湿剤の水溶液が何ら

かの原因で漏れ出し、この衣料の上に流れ落ちた。革がこの塩化カルシウム水溶液を吸収すると、たちまち革は変性し収縮硬化(塩縮という)することが知られている^{4,8)}。また、塩化カルシウムは金属を強く錆びさせる性質があるので、ボタンがそれに触れたことで錆びたものと思われる。

3. まとめ

今回は革製品に使用されている金具などが錆びた事例を先の報告と同様に申出、原因、対策の順にいくつか紹介した。また、同時に品質管理上、簡便な確認方法も紹介した。是非、企画、品質管理や再発防止のための参考にしてほしい。

参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019), 190(2019), 192(2020)~198(2021):東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) 稲次俊敬:講座 クレーム事例4, 皮革科学, 51(2), 53~55(2005)
- 3) 皮革工業No.11, 日本皮革技術協会, (社)日本タンナーズ協会編, 9, (2000)
- 4) 新版皮革科学, 264~266(1992):日本皮革技術協会編
- 5) 木原諄二, 雀部実ほか:金属の百科事典, 丸善株式会社, 339, 604(1999)
- 6) 長南康正, 吉村圭司:平成元年度東京都立皮革技術センター事業報告書, 129(1990)
- 7) 長南康正, 吉村圭司:皮革からの溶出イオンと使用薬品との関係(皮革に付属する金属の耐食性向上技術に関する研究), 平成3年度東京都立皮革技術センター事業報告書, 117~126(1992)
- 8) 皮革ハンドブック, 303~305(2005):日本皮革技術協会編



写真 1-1



写真 1-2

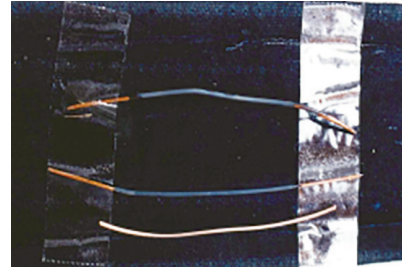


写真 1-3



写真 2



写真 3



写真 4



写真 5-1



写真 5-2

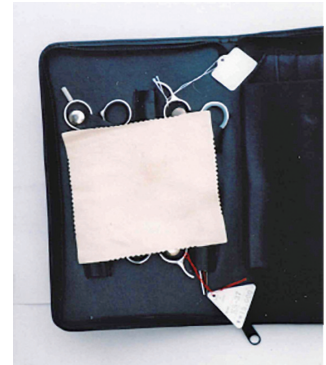


写真 5-3



写真 6



写真 7-1



写真 7-2

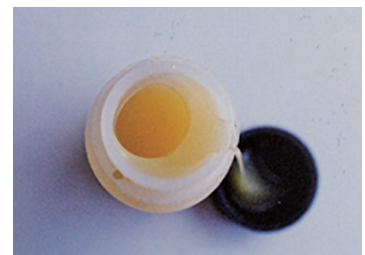


写真 7-5



写真 7-3



写真 7-4



写真 8