

PFOS－PFOA 問題とは？¹⁾

柳澤 雅明*

1. はじめに

有機フッ素化合物は、有用な化学物質だがあらゆるところから検出されるようになって国際的に使用の禁止が検討されることとなり、PFOS 問題の所以となった。

PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)、及び PFOA (ペルフルオロオクタン酸)は、合成有機フッ素化合物で、ペルフルオロアルキル基

(C₈F₁₇-)とスルホ基(-SO₃H)又はカルボキシル基(-COOH) からなる化学物質でそれらの塩も含まれる。Rf 基は自然的变化や生物学的代謝を受けないとされており、きわめて壊れにくい物質である。

2. 地球を汚染する過フッ素化合物類：PFCs(ペルフルオロケミカルズ)²⁾

PFCs は、動物と人間に有毒で、永久に残留し、広く人間の血液を汚染している。EPA は地球を汚染する過フッ素化合物の 1 つを禁止、他の過フッ素化合物も規制しようとしている。各国・地域の規制は、次の状況である。

- ・欧州連合 PFOS 規制提案(2006 年)
- ・カナダ環境省制限強化(輸入・製造禁止 2006 年)
- ・英国 PFOS 禁止提案
- ・スウェーデン PFOS 世界的廃止提案
- ・日本 PFOS/PFOA 化審法第二種監視化学物質指定

このように PFCs は、世界中で人間や動物の血液を汚染する有毒で極端に残留性の高い化学物質として“規制リスト”に載せられるようになった。PFCs は、他の有毒な化学物質とは違って、最も広く分布し、環境中で決して分解しない。発生源から遠く離れた北極からさえ見出された。

PFCs の由来を説明する論文³⁾が 2006 年に報告された。未反応のフッ素化アルコールが好ましく

ない残留化学物質として残り、製品中に見出される。水中で非結合フッ素化アルコールのほとんどは約 2 日間で製品から漏れ出し、製造プロセスだけでなく製品そのものが発生源であることを示した最初の論文である。

US.EPA (米国環境保護庁) は生産 8 社に製品から残留物を除去するよう求め、デュポン社はこの課題を受け入れた。

3. テフロン*と PFOA²⁾

テフロン(ポリテトラフルオロエチレン ; PTFE) そのものは PFOA(ペルフルオロオクタン酸)ではないが、PFOA はテフロン製造プロセスで使用されており、テフロン製造工場で大気中及び水中に排出されている。

PFOA は、テフロン製調理器具が数百℃以上に加熱される時に、他の PFCs とともに大気中に放出される。PFOA はまた、カーペットや家具、食品容器、皮製品用スプレー、靴、衣類、塗料、クリーニング用品などを含む防汚、撥油、及び撥水処理を施した製品、及び、PFCs が界面活性剤として使用されるシャンプーや床用ワックスのような製品に使用されている。

これまで、約半世紀にわたり、排出について法の規制外にあり、結果として、排出は合法であった。

PFOA は、PFCs を含む家庭用品が分解してできる多くの最終成分のうちの 1 つであり、人間の血液を汚染するものとして知られている 15 種類の PFCs のうちの 1 つである。

アメリカの 23 州及びコロンビア特別区で調査された 598 人の子供たちのうち、96%の血液に PFOA が発見された(2001 年)。現在、人間の血液の中から 15 種類の PFCs が検出されている。

PFOA は一旦、体内に取り込まれると数年間、体内を循環する。もし、新たな PFOA への暴露を止めることができたとしても、体内の組織や筋肉に蓄積された PFOA の重量の半分を体外に排出するのに 4.4 年かかると推定されている(PFOS の半減期)。2002 年の調査では 8.7 年と推定された。

従って、たとえ PFOA の使用が禁止されても、環境中及び人間の血液中での蓄積は増大し続ける

* 技術管理部調査役

と考えられる。かつてない量の PFOA に、環境汚染による経路を通じて(例えば、水道水、食物、空気)、暴露することになる。

1972～2002 年までに実施された調査研究結果から、PFOS 類の 8 化学物質と PFOA 類の 7 化学物質が人間の血液から検出されている。

* 米国デュポン社の商品名：フッ素原子と炭素原子のみから成るフッ素樹脂

4. PFCs の検出の経緯と残留性

PFCs が検出された経緯を次に示す。

- 1948-1951 韓国駐留米軍兵士の 10 保管サンプル(PFOS 化学物質が商業生産される約 10 年前)では検出されず。
- 1957 スウェーデン 10 個人サンプルで PFOS 検出。
- 1969-1972 アメリカミシガン州、乳がん調査の 5 個人サンプルで PFOS 検出。
- 1976 アメリカ心臓疾患調査の 3 保管サンプルで PFOS 検出。
- 1994 中国山東省の 6 個人サンプルで PFOS 検出。
- 1995 アメリカ 23 州+コロンビア特別区の子供(2～12 歳;598 人)で PFOS, PFOA, PFHS、PFOSA、PFOSAA、M570、M556 検出。
- 1999 アメリカワシントン州シアトルの老人 PFOS、PFOA、PFHS、PFOSA、PFOSAA、M570、M556 検出
- 2000-2003 アメリカ売血及び血液銀行の血液(20～69 歳,600 人)で PFOS, PFOA, PFHS, PFOSA, PFOSAA, M570, M556, C6, C7, C9, C10, C11, C12, THPFOS, THPFDS 15 種検出。

M556 は、繊維とカーペットの保護に用いられる化学物質の中間分解成分であり、体内で PFOS に変換される。598 人の子供全員から検出されたが、大人では 5%以下であった。

PFOA は、加水分解、光分解、或いは生物分解のような環境的な分解メカニズムによって分解しないので、一度人間又は動物の体内に入り込むと、消化器で分解して変化することなく、数年間は体内に残留する。

環境中で分解する可能性がある、他の残留性有機汚染物質(PCB 類や DDT など)とは異なり、PFOA は、たとえ製造が禁止されてもそれまでに排出された PFOA が永久に残留し、環境、食物連鎖、そして人間の汚染を通じて、再び拡散し続けることになる。

PCB 類や DDT は多くの国々が禁止したため、数十年の間に地球上の総量は減少しているが、同じことは PFOA には起こらない。

5. ポップコーンと PFOA 暴露源⁴⁾

米国食品薬品局(FDA)は、多くの米国内の血中 PFOA 量として 4-5ppb の PFOA が検出されるが、こびりつかないテフロンパンのような調理器具が主要な暴露源でなく、電子レンジ調理ポップコーン袋を処理するために使われる撥油性フッ素テロマー化学物質がポップコーンのオイルの中に移動することによるとの見解を示した。フッ素テロマーは、PFOA や合衆国市民の血中に見出される発がん性と推測される物質(PFAs)に分解することが知られている。ポップコーン袋は 1～2 分で最高 200℃以上に温められる。この温度はパッケージ成分が食物に移動する可能性を増すことを根拠としている。

6. 北極の汚染とその経路⁵⁾

北極で見いだされる PFOA やその他のフッ素化合物が、防汚剤や撥油剤に使われているフッ素テロマー・アルコール類($C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$)→(FTOH)に由来するという学説を、三次元モデルを用いて解析し裏付けている。

7. US.EPA が求めた PFOA 等の排出削減⁶⁾

US.EPA は PFOA 関連製品を製造している主要 8 社に 2010 年までに PFOA 関連化学物質の 95% の排出削減を求め、その削減達成後 5 年以内、遅くとも 2015 年までに曝露源を除去する取り組みを企業(参加要請を受けた 8 社)に求める世界的な PFOA 管理プログラムを立ち上げた。主要 8 社は、PFOA の排出量及び製品中の含有量を 2020 年までに 95%削減するという目標を示し、PFOA 及び関連化学物質の排出削減に大きな成果を上げ

たと報告した。2015年までに更なる削減が期待される、と報じられている(ワシントン DC2008年2月4日付け)。

8. PFOS 製造禁止に伴う日本の対応⁷⁾

経済産業省化学物質管理課が、平成19年5月7日付けの標記項目に対するヒアリング調査の結果、次の用途7項目について代替困難である旨、ストックホルム条約事務局に日本国として報告している。

- (1) 半導体用途(反射防止膜及びフォトレジスト)
- (2) フォトマスク(半導体及び液晶ディスプレイ用)
- (3) 写真感光剤用途
- (4) メッキ(クロムメッキ等)
- (5) 泡消火剤
- (6) 医療機器(カテーテル及び留置針)
- (7) 電気電子部品(プリンター・複写機用転写ベルト・ゴムローラー等)

9. おわりに

撥水コーティング剤、フッ素コートフライパン又は油火災用の消火剤等として非常に有用な物質であるが、人工のそして従来の地球にない化合物が発生することにより、自然の循環に合い入れない物質となってしまった。

PFOSの分析方法は、ISOやJISとして2008年に定められる予定である。各国や国際機関で対応が進められると思われるが、今後も注視し情報を提供していきたい。

引用文献

- 1) つれづれなるままに PFOS 総説(京都大学大学院医学研究科社会健康医学系専攻健康要因学講座環境衛生学分野の“個人運用ページ”)。
- 2) A chemical family that contaminates the planet Report of Environmental Working Group April 2003
<http://www.ewg.org/reports/pfcworld>
- 3) Environmental Science & Technology ; Science News, January 25, 2006
- 4) Environmental Working Group :
<http://www.ewg.org/Environmental>

Science & Technology Online News, November 16, 2005 (2008 Am. Chem. Soc.).

- 5) Environmental Science & Technology: Science News-December 28, 2005 3-D Modeling supports perfluorinated theory.
http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthgw/2005/dec/science/rr_3Dmodeling.html
- 6) EPA Newsroom 02/04/2008
EPA Announces Substantial Decrease of PFOA
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/bd4379a92ceceac8525735900400c27/8f9dbdd044050f71852573e50064439f!OpenDocument>
- 7) 化学物質管理政策(Chemical Management) 経済産業省化学物質管理課
<http://www.meti.go.jp/policy/chemicalmanagement/03kanri/c05temp4.htm>

ねじの不具合と試験

田中 憲治*

1.はじめに

世の中のほとんどの機械にねじが使われている。例えば乗用車に 1000 本、またジェット機となると 1 機に 100 万本のねじが使用されているとされる。環境のためにも、リサイクルやリユース可能なねじは、締結部を分離できる点から、重要性を増していくであろう。¹⁾

多用されるこうした背景から、多くの品質保証関係者、現場担当者がねじによる不具合（ボルト破断、ねじ山破壊、ゆるみ等）を経験しているのではないのだろうか。ねじの不具合と事故そして試験について考えてみる。

2. ねじの不具合

破損事例の多い機械部品は、溶接部、軸、そしてボルト類の順に多いとされている。荷重をささえたり動力を伝える部品に破損事例が多い。これらの原因は、殆どが疲労に起因する。そのほかは静的破壊、応力腐食割れや遅れ破壊があるが、疲労による破損が最も多い。¹⁾

ねじの不具合が発生したら、まず、不具合品を調べ、原因を究明し、対策を打たなければならない。しかし、ねじのどのようなことを確認すれば不具合の原因を究明できるだろうか。

そこで、ねじの不具合時に確認すべきことについて整理してみた。

締結体の設計が適正であれば、ねじの不具合は、ねじ部品の品質、締付け作業、使用環境に由来する要因によって発生する。今回、ねじ部品の中でも不具合の多いボルトについて、その品質と不具合現象との相関を図 1 に示した。不具合が発生した場合は、右側のよくある不具合現象の中から相当する不具合現象を選び、左側へたどっていくと、原因と不具合時に確認すべき項目が簡単にわかるようにした。

3. ボルトの品質と不具合現象の相関

図 1 の一部について説明を次に加える。

(1) ねじ長さの異常と不具合について

(図 1 中の※ 1)

ボルトの軸部やねじ部の長さに過不足があると、めねじとの嵌合状態が設計通りとならず、図 2～4 のような不具合が発生する。この過不足がボルト製造時の不良で発生することは稀で、他の締結で使用するボルトが混入して、間違えて締付けを行ってしまうことが多い。図 2～4 のように長さが極端に異なれば、現場ですぐに気づくのだが、長さが数 mm しか変わらないボルトが混入すると、気づかずにそのまま市場へ出てしまい、重大な不具合となることがある。

(2) μ (摩擦係数) のバラツキと不具合について (図 1 中の※ 2)²⁾

ねじを締付ける方法として、締付けトルクを制御して締付けるトルク法が一般的である。しかし、図 5 に示すように、いくら締付けトルクを正確に制御しても、摩擦係数が安定しなければ、正確な軸力を得ることは出来ない。

トルク－軸力線図の式は図 6 に示す通りである。

締結体の信頼性を確保するためには、適正な軸力を得ることが必須である（大きくても小さくてもいけない）。

従って、摩擦係数がばらつかないように注意が必要である。一般的に、ボルトや相手物に汚れや油等が付着すると、摩擦係数が低下し、発生軸力が増大するので、ボルトの破壊や座面陥没等の恐れがある。また、ボルトや相手物の表面が荒れていると、摩擦係数が高くなることもある。この場合は軸力が低下するので、ゆるみや疲労破壊等の恐れがある。

(3) 遅れ破壊について (図 1 中の※ 3)²⁾

遅れ破壊は、ボルトを固定しある時間放置しておく、ボルトが突然破壊する現象をいう。この原因は完全に解明されていないが、水素が侵入して生じる水素脆化が有力な原因とされている。また、遅れ破壊に大きく影響する要因として次が挙

* 技術部 試験四課

げられている。

- ・硬さ（HV400 以上は要注意といわれている）
- ・応力集中が大きい
- ・加工率が大きい
- ・電気めっき処理（電気めっき処理時にボルト内へ水素が侵入するため、高強度ボルトの場合は、めっき処理後にベーキング処理を行い、水素を追い出しておかなければならない。）
- ・腐食環境（水素発生が伴うため）

4. ねじの検査と試験

重要な部品でありまた破損の不具合も多いため、当社でも多くの調査依頼をいただいている。このねじに次のような項目の試験がある。³⁾

(1) ねじの使用材料の試験

- 化学成分試験
- 機械的性質試験
- 金属組織と結晶粒度試験
- 脱炭検査
- 形状寸法測定
- 外観や表面キズ
- 焼入れ性の試験

(2) 製品となったねじの試験

- 強度試験（引張、硬さ、せん断）
- 組織、脱炭、頭部組織、破面観察
- 疲労試験
- 耐食性試験
- 非破壊試験

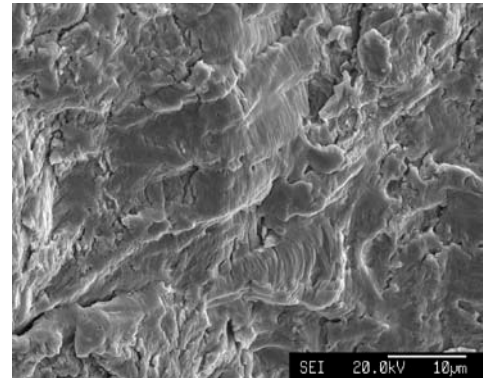
(3) 製品の測定

- 寸法測定

5. おわりに

ねじはあらゆる工業製品に使用されており、重要な役割を負っている。そのため破損の事例も多く、その原因の究明が必要な場合も多い。当社もその要望に応えるべく、試験技術の向上を図っている。今回紹介した図1を不具合原因調査の一助にいただければ、幸いである。

- 1) 西山新一、クレーン、Vol.45,No.12,p4,2007
- 2) 酒井智次、ねじ締結概論、養賢堂（2000）
- 3) ねじ便欄、日刊工業新聞社（1966）



金属疲労破面（ストライエーション）

右下の白線が10μmの長さを示す

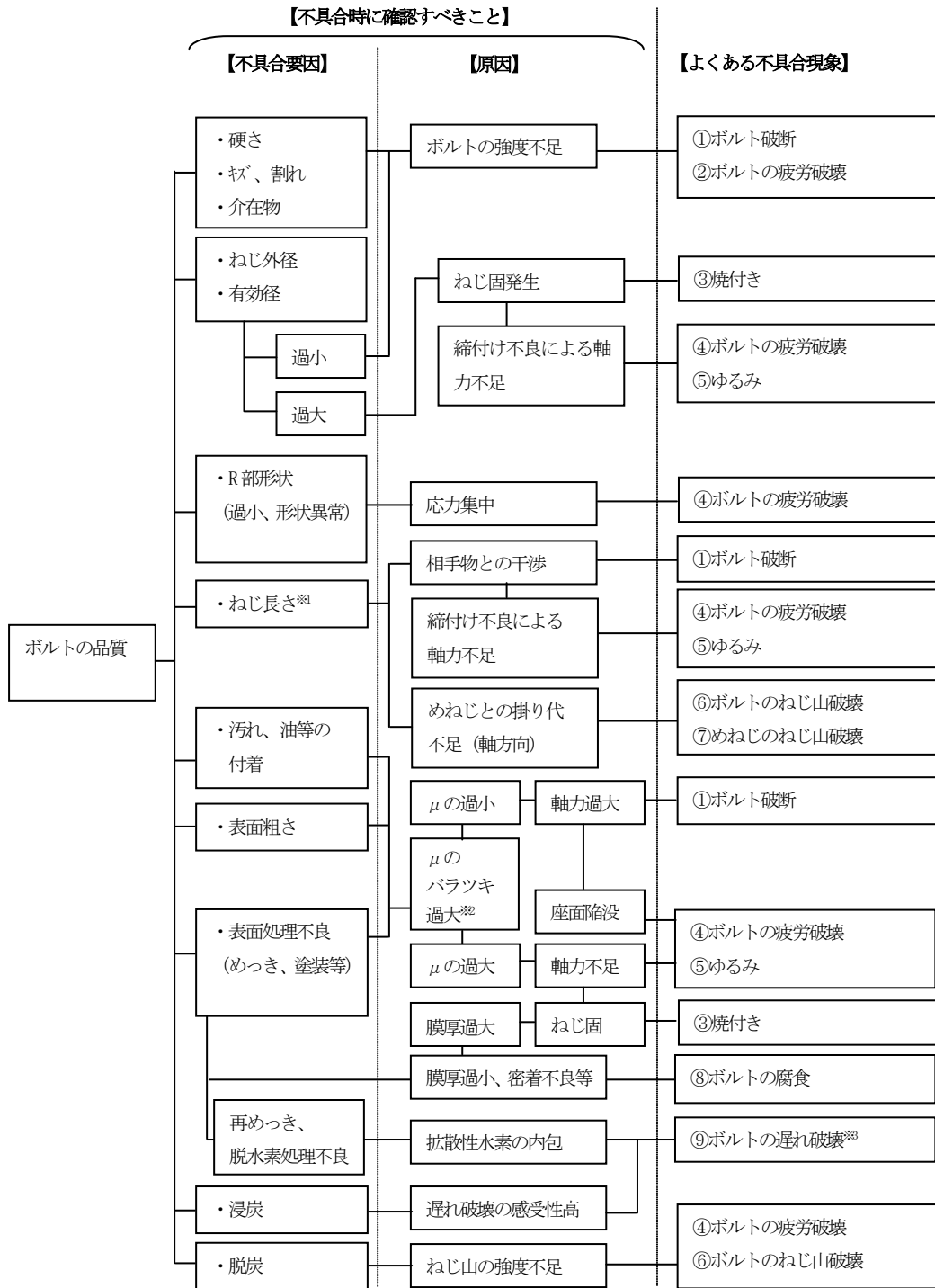


図1. ボルトの品質と不具合現象の相関

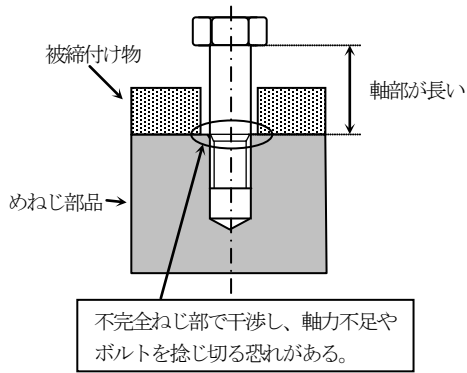


図2. ねじ長さの異常による不具合
～相手物と干渉 (1)～

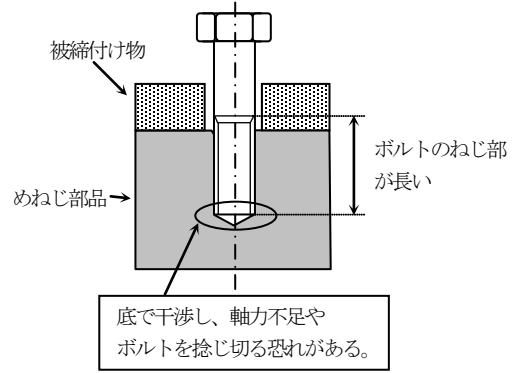


図3. ねじ長さの異常による不具合
～相手物と干渉 (2)～

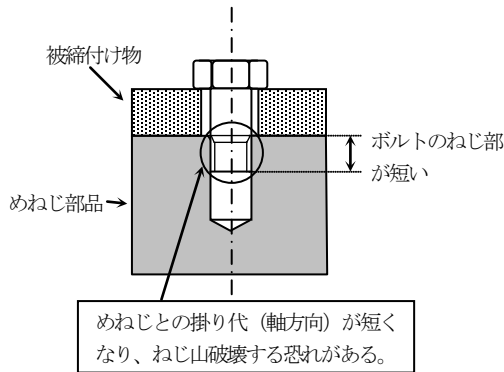
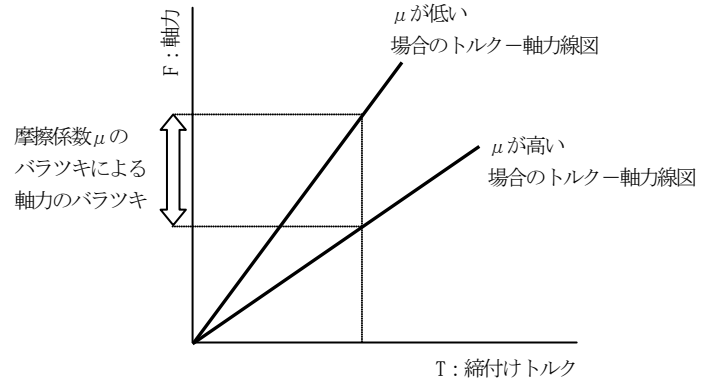
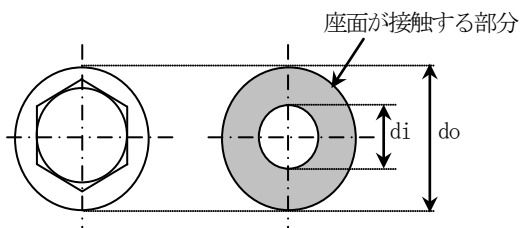


図4. ねじ長さの異常による不具合
～めねじとの掛り代不足～



$$F = \frac{2T}{\frac{d_2}{\cos \alpha} \mu + \frac{P}{\pi} + dw} \quad dw = \frac{2(d_o^3 - d_i^3)}{3(d_o^2 - d_i^2)}$$



do : 座面接触外径 (m)
di : 座面接触内径 (m)

図6. 座面接触外径と座面接触内径

- F : 軸力 (N)
- T : 締付けトルク (N・m)
- d_2 : ねじの有効径 (m)
- α : ねじ山の半角
- P : ピッチ (m)
- dw : 座面の等価摩擦直径 (m)
(説明図を図6に示す)

図5. 摩擦係数μのバラツキと軸力の関係