サビ止メ油による軟鋼の油焼け

成 瀬 勉・加 藤 陽 一

愛知県工業指導所（名古屋市千種区花田町）

Oil Stain on Mild Steel Induced by Rust Preventive Oil

Tsutomu NARUSE and Yōichi KATŌ

Industrial Research Institute, Aichi Prefecture (Hanada-chō, Chikusa-ku, Nagoya)

Oil stain on mild steel induced by rust preventive oil was studied to elucidate a mechanism of its formation. Modified oil stain testing method of Rock Island Arsenal Laboratory Illinois, U.S.A. was used. Oil stain was slightly observed in the system (liquid paraffine+rust inhibitor) at $75\pm 3^{\circ}\text{C}$, while the addition of unsaturated fatty acid (oleic acid, linolic acid) to this system induced a marked degree of oil stain.

In this mixed system (liquid paraffine+rust inhibitor+unsaturated fatty acid) effect of several additives known as antioxidants or radical scavengers was investigated. The formation of oil stain was retarded by adding these agents, the ability of retardation of radical scavengers being stronger than that of antioxidants. A possible mechanism is proposed on the basis of these results.

1 緒 言

圧延鋼板の貯蔵に際しサビ止めのためにサビ止メ油を鋼板に塗布し積み重ねて保持することが多い。このとき、鋼板表面に溶剤などでは除去不可能な、すなわち油焼けという現象が表われる。この現象の生ずる原因としてはサビ止メ油の基油が鋼板面に不均一に分布するとか、添加したサビ止メ剤が基油中に不均一に存在するためといわれているが現段階においては定説がないようである。

また、この現象に対する研究報告は、きわめて少ない^{1)~4)}。今のところ市販スルホン酸塩に関するもの³⁾、すなわちある種のスルホン酸塩の場合油焼けを誘発する物質は水溶性のスルホン酸塩および無機塩とし、これらが油焼けのおもな原因と推測している。ほかの報告としては油焼けの試験法に関するものである⁴⁾。したがって油焼けの生成機構、これと裏表の関係にある防止法については不明であり未知領域となっている。

ここでは Rock Island Arsenal Laboratory の方法、すなわち、試料を種々の割合の水と混合し、それを2枚の FS-1020 鋼板試験片でサンドイッチにして合わせ、 180°F で 24 hr 放置し、これを洗浄乾燥してケイ光燈下で目視で判別する方法で、著者らは温度を 75°C 、湿度を 90%、2 枚の鋼試験片をボルト・ナットで固定し上記方法とはいくぶん変更した方法で行ない、油焼けの機構解明のために種々の興味ある結果を得たので報告す

る。

2 実 験

2.1 実験試料および方法

試験片としては $60\times 100\text{ mm}$ の熱間圧延鋼板を使用した。その組成は Table-1 に示す。

Table-1 Composition of mild steel.

C : 0.01%	Mn : 0.24%	Si : 0.014%
S : 0.01%	P : 0.014%	

塗布基油は流動パラフィン、添加した水は蒸留水を使用し、サビ止メ添加剤は Table-2 に示す。そのほか添加した種々の試薬は市販一級品または化学用を精製せずを使用した。恒温恒湿ソウは温度 $75\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度 90% に設定して行なった。

方法としては前記鋼板を No. 240 エメリー紙で研磨し、メタノール-エチルエーテル (1:1) の溶液で充分洗浄し、温度 105°C に保った乾燥機で 5~10 min の間乾燥し、デシケーター中で冷却保持した。この洗浄した2枚の鋼板の間に所定の割合で基油+水+添加物(サビ止メ添加剤およびほかの種々添加剤)を混合しサンドイッチにした。サンドイッチした2枚の鋼板を固定するために木製のわくとボルト・ナットで絞めつけた。このボルト・ナットでの絞めつけ強度に差があると実験誤差となり得るので常にほぼ一定の強度で絞めつけ(トルク・レンチで約 0.3 kg/cm), 混合物が鋼板の間でできるだけ

Table-2 Some properties of rust inhibitor.

Material	Description	Acid number (or neutralization value)	Saponification value
Oleysarcosine	Technical grade	167.9	128.6
Laurylamine salt of oleysarcosinate	Technical grade		
Stearylamine salt of maleinized oleic acid	Synthesized		
Solbitanmonooleate	Technical grade	1.4(0)	
Calcium petroleum sulfonate (N)	Neutral calcium petronate (Sonne Born Co.)	0 mg KOH/g	
Dioleyl phosphoric acid	Synthesized		
Calcium naphthenate	Synthesized		
Rosin amine salt of monooleyl phosphoric acid	Synthesized		
Rosin amine salt of oleic acid	Extra pure		
Calcium petroleum sulfonate (B)	Basic calcium petronate (Sonne Born Co.)	20 mg KOH/g	
Imidazolyl oleate of rice bran fatty acid	Synthesized		

均一に分布するようにした。

このように準備した試験片を設定条件に保った恒温恒湿ソウに 24 hr 静置したのち、銅板をメタノール-エチルエーテル (1:1) 溶液で洗浄し、10 W ケイ光燈直下で目視により油焼けの度合を観測判定した。

3 結果および考察

Table-2 に示した種々のサビ止メ添加剤 (添加濃度: 基油に対し 10 wt%)、これに基油として流動パラフィンおよび水 (基油に対し 5 wt%) を添加した系で行なった結果、ヌカ油脂脂肪酸イミダゾリンオレエート (Niol) を添加したときのみ油焼け強度がほぼ 1 になることが認められたが、ほかの場合においてはほとんど無視し得る程度の油焼けを生ずるにすぎない。したがって本報においてはおもに Niol を取り上げ、この系に第 3 成分の添加の挙動を実験した。また、上記油焼け強度は 5 段階に分けて判別し、その順序は油焼けの著しい順から 5, 4, 3, 2, 1 とした。

- 5: 試験片の 2/3 以上の面に油焼けを生ずるとき
- 4: 試験片の約 2/3 の面に油焼けを生ずるとき
- 3: 試験片の約 1/2 の面に油焼けを生ずるとき
- 2: 試験片の約 1/3 の面に油焼けを生ずるとき
- 1: 試験片の 1/3 以下の面に油焼けを生ずるとき

なお、小数点以下の値 0.1 は油焼けが生じたか否か判定が困難なもので、小数点以下 5 の値はサンドイッチした 2 枚の試験片の油焼けが異なるときそれぞれの平均値としたために小数点以下 5 の値となる。

Fig.-1 には Niol の添加濃度に対する油焼けの様子を示したもので実験濃度範囲で添加濃度による変化はほ

とんど認められない。**Fig.-1** において Niol 濃度=0 における値は Niol が存在しないとき黒サビを生じ油焼けを判定することができない。

Fig.-1 Effect of added imidazolyl oleate of rice bran fatty acid on oil stain in the (liquid paraffine+H₂O: 5wt%*) system.

*: Indicates weight percent of water on liquid paraffine

つぎに基油の酸化を積極的に促進することは不明であるが一般的に不飽和脂肪酸は酸化されやすい物質であることは既知である、したがって不飽和脂肪酸を添加することによりその系が酸化を受けやすい系となることが期待されよう。このような立場でオレイン酸またはリノール酸を Niol 系に添加したときの油焼けの様子を **Fig.-2** に示す。図から明らかなように不飽和脂肪酸の添加により油焼けの著しい促進効果が認められる。そこでこの効果が不飽和脂肪酸単独による効果 (サビ止メ添加剤が存在しない系) によるものか否かを調べた結果、オレイン酸およびリノール酸だけを添加してもほとんど油焼けは生じない。

Fig.-2 Effect of added unsaturated fatty acid on oil stain in the (liquid paraffine + imidazolyl oleate of rice bran fatty acid: 5 wt%*+H₂O: 5 wt%*) system.

*: Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

つぎにほかのサビ止メ添加剤とオレイン酸またはリノ

Table-3 Effect of addition of unsaturated fatty acid on oil stain.

Anticorrosive additive agent (5%*)	Degree of oil stain	
	Addition of oleic acid (10%*)	Addition of linolic acid (10%*)
Laurylamine salt of oleylsarcosine	2.5	3.5
Stearylamine salt of maleinized oleic acid	0.5	
Solbitanmonooleate	0.1	0.1
Calcium petroleum sulfonate (N)	0.5	1
Dioleil phosphoric acid	0.5	0.1
Calcium naphthenate	1	1
Rosin amine salt of monooleyl phosphoric acid	0.5	0.5
Rosin amine salt of oleic acid	3	2
Oleilsarcosine		2.5
Calcium petroleum sulfonate (B)		0.1
Imidazolyl oleate of rice bran fatty acid	4.5	3.5

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

ール酸の共存で油焼けを促進する効果が認められるか否かを調べた。結果は **Table-3** に示す。表からわかるようにオレイルザルコシンのラウリルアミン塩、オレイルザルコシン、オレイン酸ロジンアミン塩の系に添加した場合、かなり強い油焼けが生ずることが示される。このとき、オレイン酸とリノール酸の効果の間の相異はほとんど認められない。

Table-4, 5, 6 にはそれぞれ、オレイン酸+Niol, リノール酸+オレイルザルコシン・ラウリルアミン塩, リノール酸+オレイルザルコシンに対する種々の添加剤の効果を示す。**Table-4** で添加した物質は酸化防止能を有する物質、酸化過程がラジカル的に進行するとすれば積極的な抑制能が期待されるラジカル捕捉剤、油に対し銅板より優先的に反応すると思われる金属粉末 (240 mesh) および一般には油の酸化促進剤として知られている金属塩である。**Table-4** より明らかなように一般的傾向は抑制に強弱はあるがかなり強い抑制作用が認められる。また **Table-5, 6** には **Table-4** で効果的であった添加物の幾種かについてリノール酸+オレイルザルコシン・ラウリルアミン塩, リノール酸+オレイルザルコシンの系においての効果を調べた。これら三つの図からいずれの系においても抑制作用は一致しておりとくにラジカル捕捉剤, ある種の酸化防止剤, 金属粉末および金属塩が油焼け抑制能が大きいことがわかる。

つぎに **Table-4, 5, 6** で抑制作用が大きかったDPPH, Al 粉末, 2-メルカプトベンツチアゾールの亜鉛塩のそれぞれの系に対する濃度効果を調べたのが **Fig.-3, 4, 5** である。油焼けは濃度の増加とともに著しく減少し 2.5

Table-4 Effect of addition of substances on oil stain in the (liquid paraffine+oleic acid : 10%*+imidazolyl oleate of rice bran fatty acid : 5%*+H₂O : 5%*) system.

Added substance (2.5%*)	Degree of oil stain
None	4.5
Mercaptobenzothiazole	0.5
Zinc salt of mercaptobenzimidazole	0.5
2,5-Dimethyl cresol	1
Aluminum powder	0.5
Copper powder	0.1
Zinc powder	0.1
Benzoquinone	0.5
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	0
Aluminum oleate	0.1
Diphenyl- <i>p</i> -phenylenediamine	2
Zinc salt of 2-mercaptothiazole	0.1
4,4-Thio-bis(6- <i>tert</i> -butylcresol)	2
3,2-Methyl-bis (methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	3
Zinc dimethyl dithiocarbamate	2

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

Table-5 Effect of addition of substances on oil stain in the (liquid paraffine+linolic acid : 10%*+lauryl amine salt of oleylsarcosine : 5%*+H₂O : 5%*) system.

Added substance (2.5%*)	Degree of oil stain
None	3.5
Aluminum oleate	0.5
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	0.1
Benzoquinone	1
Aluminum powder	0.1
Zinc salt of mercaptobenzimidazole	0.1
Zinc salt of 2-mercaptobenzothiazole	0.1

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

%の濃度で油焼けがまったく防止され、それぞれの物質の濃度に対する抑制効果はほぼ一致している。

Table-7 には油焼けが著しく生成するオレイン酸+Niol 系に、さらに **Table-3** において調べた不飽和脂肪酸存在下で油焼けを生ずるサビ止メ添加剤, 不飽和脂肪酸共存でも油焼けをほとんど生成しないサビ止メ添加剤を加えたときの様子を示した。オレイルザルコシン・ラウリルアミン塩, オレイン酸ロジンアミン塩を加えても相乗効果を示さずオレイン酸+Niol 系の油焼けと大差がない。一方ソルビタンモノオレエート, マレイン化オレイン酸・ステアリアルアミン塩の場合には油焼けが抑制され、この作用はマレイン化オレイン酸・ステアリアルアミン塩の添加の場合に著しい。

以上の結果において、サビ止メ添加剤 5 wt%, オレイン酸またはリノール酸 10 wt%, H₂O 5 wt% と添加量

Table-6 Effect of addition of substances on oil stain in the (liquid paraffine+linolic acid : 10%*+oleylsarcosine : 5%*+H₂O : 5%*) system.

Added substance (2.5%*)	Degree of oil stain
None	2.5
1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl	0.1
Aluminum oleate	0.1
Mercaptobenzothiazole	0.1
Aluminum powder	0.1

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

Fig.-3 Effect of added DPPH on oil stain in the (liquid paraffine+imidazolyl oleate of rice bran fatty acid : 5 wt%*+oleic acid : 10 wt%*+H₂O : 5 wt%*) system.

* : Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

Fig.-4 Effect of added aluminum powder on the oil stain in the (liquid paraffine+imidazolyl oleate of rice bran fatty acid : 5 wt%*+oleic acid : 10 wt%*+H₂O : 5 wt%*) system.

* : Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

を限定した系で実験を行なったのであるが、これらの値はそれぞれの濃度効果を検討し、上記濃度領域において油焼けの生成度が飽和となることが確かめである。

これらの結果より油焼けの現象を考察すれば油焼けは鉄と有機化合物の間の現象であり、金属-有機化合物の界面における作用を考慮せねばならない。すなわち界面においてはつぎのようなことが考えられる。有機化合物が鋼板へ化学吸着しさらに皮膜にまで成長する過程であ

Fig.-5 Effect of added zinc salt of 2-mercaptobenzothiazole on oil stain in the (liquid paraffine+laurylamine salt of oleyl-sarcosine : 5 wt%*+linolic acid : 10 wt%*+H₂O : 5 wt%*) system.

* : Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

Table-7 Effect of rust inhibitors on oil stain in the (liquid paraffine+imidazolyl oleate of rice bran fatty acid : 5%*+oleic acid : 10%*+H₂O : 5%*) system.

Rust inhibitor (2.5%*)	Degree of oil stain
Calcium petroleum sulfonate (N)	3
Stearylamine salt of maleinized oleic acid	0.5
Rosin amine salt of oleic acid	3
Laurylamine salt of oleylsarcosine	4
Solbitanmonooleate	2

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

Table-8 Effect of various additives on oil stain in the (liquid paraffine+imidazolyl oleate of rice bran fatty acid : 5%*+H₂O : 5%*) system.

Additive (10%*)	Degree of oil stain
None	1~0.5
Stearic acid	1
Caproic acid	1
Citric acid	0
Castor oil	0.5
Lice bran oil	0.5
Wood oil	0.5
Hexadecene	0.5
Methyl oleate	0.5

* Indicates weight percent of additive on liquid paraffine

り、最近、鉄の酸化膜上でのステアリン酸の化学吸着は鉄のステアレートの状態、すなわち金属セッケンの薄層を生ずるという報告がある^{5)~7)}。この現象の類推から油焼けが金属セッケンの皮膜とも考えられよう。事実オレイン酸、リノール酸の促進効果はこの考え方で説明できる。しかし **Table-8** に示されるステアリン酸、カプロン酸のような飽和脂肪酸の添加で促進されないこと、お

よび不飽和脂肪酸のみを添加したときは油焼けがほとんど生じないことから、油焼けが単なる金属セッケンの皮膜という単純なものではないようにも思われる。

つぎにオレイルザルコシンのラウリルアミン塩、オレイルザルコシンおよび Niol の系に不飽和脂肪酸を添加したときに著しい油焼け促進効果があることは興味がある。これら不飽和脂肪酸が促進効果を示す要因としてつぎのようなことがあげられる。④酸としての作用、⑤不飽和結合の作用、⑥酸と不飽和結合の相乗作用、⑦酸化促進作用。④は Table-8 からわかるようにオレイン酸と同数の炭素を有するステアリン酸およびほかの脂肪酸での結果より否定される。⑤も同様に Table-8 の長鎖不飽和炭化水素・ヘキサデセン、オレイン酸メチルおよび不飽和化合物を比較的大量に含有するヒマシ油、キリ油、ヌカ油での結果より否定される。⑥、⑦の作用において、酸化防止剤で油焼けを抑制することから、われわれは⑦の作用と考える。さらにすべてのサビ止メ添加剤に対し促進作用が認められないことより、⑥の作用はサビ止メ添加剤と不飽和脂肪酸との間の相溶性が関係すると思われる。

Table-4, 5, 6 の結果において、著しい抑制効果を示す物質は三つの系では同じ傾向を示す。Niol+オレイン酸系において、メルカプトベンツイミダゾール、メルカプトベンツチアゾールおよびその亜鉛塩を除けばフェノール系およびアミン系の酸化防止剤で抑制効果はそれほど強くない。ところが積極的ラジカル捕捉剤としての

DPPH, ベンゾキノンでは著しい抑制作用が認められる。これらの相異は酸化過程がラジカル的に進行していることで説明できる。

金属塩は一般には酸化防止よりむしろ促進を誘発する物質であり、前記結果と相反するが、最近エステル類の酸化において金属塩による酸化防止作用が見いだされている⁸⁾。かような報告より類推すればわれわれの結果も金属塩が酸化防止剤として働いているとも解釈できよう。

以上の結果を要約すれば不飽和脂肪酸のような酸化促進する物質で著しい促進、酸化防止剤での抑制作用の結果から油焼けの詳しい素反応は不明であるが、基油とサビ止メ添加剤の系において、ある種の酸化生成物の鋼板面への吸着によると推論される。

(昭和43年3月26日受理)

文 献

- 1) J. Messina, A. Mertwoy, *Lubrication Eng.*, **23**, 46 (1967)
- 2) R.F. Connelly, *Lubrication Eng.*, **23**, 266 (1967)
- 3) H.C. Muffley, V. Hong, Dootzin, *Corrosion*, **12**, 411 (1956)
- 4) *Petroleum week*, **29** (7), 34 (1960)
- 5) D.C. Walker, H.E. Bies, *J. Colloid Sci.*, **17**, 789 (1962)
- 6) 松浦, 油化学, **11**, 585 (1967)
- 7) H.A. Smith, R.M. McGill, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1025 (1957)
- 8) J.L. Snead, J. Messina, H. Gisser, *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 222 (1966)

書 評

Petroleum Microbiology

J. B. Davis 著 604 ページ Elsevier Publishing Co. (1967)

Dallus. Mobil Oil Cop. の Field Research Lab. 研究員である。J.B. Davis の大著であって、まず石油の微生物学と応用微生物学の集大成ともいえる本であって、広く石油を研究するものにとっては必読の書といえよう。この方面はこんなに進歩発達したという意味では啓蒙の書である。Davis は元来が微生物学者であり、その仕事も応用微生物学が主たる領域のようである。

まず緒論に形態学的な微生物の解説があり、つぎに第1部が Microbial activities related to petroleum geology and geochemistry で、まず海底に沈殿した微生物から石油の生物学的起源の問題にふれ、さらに沈殿物の経時的変化から石油の組成にふれている。さらに泥の問題を詳細に論じている。泥の中有機物がどう変わるかあるいは泥の中の微生物が石油をどう利用しているかなどである。第2部は Microbial activities beneficially oriented within petroleum technology で、私にはこの本の主体であり、一番良く読まれる箇所ではないかと思えるが、正に微生物の応用である。まず石油炭化水素を酸化する微生物の分類、分布、さらにそれを利用した井戸の試掘にまで及んでいる。また硫酸還元菌による石油成分の遊離は詳しく述べられている。ついで、石油炭化水素を炭素源とする菌体内生成物と菌体外生成物について詳述されており、前者はいわゆる菌体成分でタンパク質等があり、後者はいわゆる酵素化学的記述であって、ともに興味深い。また Oil Waste の微生物による処理も大変に有効であろう。第3部は Microbial activities detrimental to the petroleum industry で、微生物の害の項であるが、まず腐食の問題、パイプ等をつめてしまう問題等、まさかこんな所まで、微生物の害を考えなくてはならないかという点が強調されている。(原 一郎)