さび止め油による指紋除去作用の観察*

野瀬 良治**, 松崎 幸雄**

Optical Studies of the Finger Print Removers*

by Yoshiharu Nose** and Yukio Matsuzaki**

Summary : An investigation was made on the finger print removing action of rust preventive oils by using the light microscope in relation to their performance. The finger print removing action of the rust preventive oils takes place in the following five steps :

- (1) Condensation of water on the finger print.
- (2) Dissolution of the finger print into water and removing of small-size water drop from the finger print.
- (3) Sphering of the water drops dissolving the finger print.
- (4) Re-solubilization of the water drops in rust preventive oils.
- (5) Removal of the water drops by slushing.

1 緒 言

さび止め油の指紋除去作用については、すでにパルスポーラライザー法および放射性トレーサー法により、油膜の還元性と指紋除去性に密接な関連があることまた各指紋成分の除去性に大きな差異のあることを報告したり^{1)~3)}。さらに指紋除去作用を考えるうえに重要なさび止め添加剤の溶存状態⁴⁾、水の可溶化現象⁵⁾についてもすでに報告した。しかしながら指紋除去作用を行なっている主体的な成分はさび止め油中の水であり、水分の挙動がどのようなものであるかについては報告がない。

油中に水を可溶化する能力のある界面活性剤は数多くあるが、このうちさび止め作用があり、しかも指紋除去作用を発揮するのに十分な量の水を可溶化できるものは限られており、ナトリウムアルキル芳香族スルフォネートとアミン塩とだけが実用化されている。指紋除去型さび止め油の基本成分は、このように水と水を可溶化する能力のあるさび止め添加剤と石油系溶剤から成り立っており、このほかに油としての特長をだすために他の成分が添加されている。

油中に溶解している水による塩類の第2可溶化については、Aebi⁶⁾、北原ら^{7)~10)}の研究がある。これらの研究により第2可溶化現象は界面活性剤に可溶化されている水の量がある程度多い時に起こり、塩類の種類、界面活性剤の種類によりその程度が変動することが明らかにされている。アニオン系界面活性剤では塩のアニオンはあまり影響しないがカチオンの相違は水の可溶化量に影響し、逆にカチオン系界面活性剤ミセルでの水の可溶化量は塩のアニオンが強く影響する^{7)~10)}。

指紋の主成分は水、食塩、尿素、乳酸であり、指紋除去型さび止め油はこれらの成分を短期間に(さびの発生が起こる前に)

鉄鋼表面から除去しなければならない。これらの成分を除去するためには水を可溶化した界面活性剤非水溶液成分だけでは不十分でさらに別の添加剤が必要である。この成分については現在までのところさび止め油製造者のノウハウに属することで、どのような成分であるかは明らかにされていないが、2種類のタイプの異なる化合物があり、一つは強い吸着力のある化合物で膜の還元力により効果を発揮するもので、もう一つは3種類の指紋成分の第2可溶化速度を速める性質を持った化合物である。

本報ではこれらの構成要素によってつくられた代表的な3種類の指紋除去型さび止め油によって鉄鋼表面上の指紋がどのように除去されるかを顕微鏡により観察した結果をまとめたものである。また、指紋中の各成分の相違および水分の量の効果についても検討し、指紋除去作用の外見的な機構についても言及する。

2 実 験

2.1 試料および試薬

実験に使用した指紋除去型さび止め油は次の3種類である。

さび止め油—A : スルフォネート系添加剤、吸着膜型指紋除去剤、水を石油系溶剤に溶解したもの。

さび止め油—B : スルフォネート系添加剤、水を石油系溶剤に溶解したもの。

さび止め油—C : アミン塩、第2可溶化促進型指紋除去剤、水を石油系溶剤に溶解したもの。

実験に使用した水は純水を蒸留したもので、食塩、尿素、乳酸は市販試薬特級品をそのまま使用した。人工指紋溶液は JIS Z 1804 に規定されているもので、塩化ナトリウム 7g、尿素 1g、乳酸 (85%) 4g を 1l の蒸留水-メタノール等量溶液に溶解したものを使用した。

2.2 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。光学顕微鏡を水平にセットし、

* 昭和 47 年 8 月 24 日受理

この報文を“さび止め油の実用性能に関する基礎的研究(第3報)”とする。

** 日本石油株式会社中央技術研究所(横浜市中区千鳥町8)
Central Technical & Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama)

Fig. 1 Apparatus for Observing Finger Print Removing Action

ステージ上に比色分析用のキューベット (2.5×2.5×2.5 cm) を置いて、これに人工指紋を付着させた試験片を垂直に保持し、試料油を注入して静的な状態で指紋除去作用を観察した。顕微鏡の倍率は50倍とし35mm写真および8mm映画を撮影した。観察はすべて室温で行なった。試験片はJIS Z 1804の指紋除去性試験に用いる鋼板を14mm角に切り、#250, #500, #600のエメリー紙で順次研磨したのち、沸騰アセトンで3回洗浄した。人工指紋は、毛細管を用いて試験片上に直径1mm程度に付着させ、さびの発生を防ぐためドライヤーで熱風乾燥させた。試験片の保持には小形磁石を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 指紋除去型さび止め油による指紋除去作用

Fig. 2 Light Micrograph of Finger Print Removing by Rust Preventive Oils

Fig. 2に3種類のさび止め油による人工指紋の除去作用および人間の指紋に対するさび止め油-Aによる除去作用を観察した結果を示す。各試料油の除去作用は次のようなものである。

さび止め油-A: 浸せきすると、ただちに油中の水分が人工指紋に凝縮し始め、1min ぐらい経過すると比較的少量に付着している人工指紋結晶の表面の部分が一部細粒となって、ちょうど煙がたちのぼるように除去される。この際、時にはやや大きい固まりとなって除去されることもある。これと同時に水分の凝縮が引き続いて起こり、人工指紋が薄く付着している部分では小さい球状の水滴ができる。さらに3~4min すると全体に水分が付着して大きな水滴が見えるようになる。大きい水滴は最初平たい感じで付着しているが、やがて各部分で瞬間的な球状化が起こり、小さい水滴も含めて10min 以内にすべての水滴は球状化する。一方この間に、一度生成した水滴の油中への再可溶化が球状化と並行して起こり、小さい水滴はしだいに消失する。この結果、10min もすると大きい球状の水滴だけが残る、これらは自然に脱落することもあるが、試験片を前後に動かしてスラッシングすると完全に除去される。またスラッシングせずに長時間放置してもさびは発生せず、結局はすべて再可溶化される。

さび止め油-B: この場合はさび止め油-A同様に水分の凝縮は比較的早く起こるが、さび止め油-Aのような細粒状の除去作用がなく、大きな水滴の球状化も起こらない。したがってスラッシングしても水滴はほとんど除去されない。しかしながら周辺部の小さな水滴は大部分消失しており、再可溶化作用のあることを示している。

さび止め油-C: この場合も水分の凝縮は早く起こり、細粒化作用は認められないが、凝縮した水分の可溶化がすみやかに起こり、15min 以内にすべての水滴が再可溶化され消失してしまう。

人間の指紋: さび止め油-Aによる実際の指紋についての結果は、人工指紋の場合と本質的には同じである。実際の指紋は付着量が少ないので浸せき前には指紋の付着個所が明りょうでないが、浸せきすると直ちに小さい球状の水滴が付着し、10min 後には大部分可溶化され、スラッシングにより完全に除去される。

以上の結果をFig. 3にまとめた。すなわち、指紋除去作用は次の4段階に分けられる。

- (1) 指紋成分への水分の付着と細粒状除去
- (2) 指紋の水への溶解
- (3) 水滴の球状化
- (4) 球状水滴の再可溶化

また指紋除去試験ではスラッシング操作が行なわれるので、この操作による水滴の除去も(3)の段階と関連して意味の

Test panel finger print materials

Fig. 3 Schematic Illustration of Finger Print Removing Action

ある過程である。

3.2 さび止め油成分の効果

つぎに、さび止め油-A について各成分の指紋除去作用に対する効果を検討した。まず、スルフォネートを除いた場合の結果を Fig. 4 に示す。この場合は水を可溶化する能力が失なわれるので、水を入れない場合の結果とそこに水をあらかじめ付着させて浸せきした場合の結果を示す。この場合は指紋除去作用は全くなくなり、水とスルフォネートが必要な成分であるこ

Fig. 4 Light Micrograph of Finger Print Removing by Rust Preventive Oil-A without Sulfonate

Fig. 5 Light Micrograph of Finger Print Removing by Rust Preventive Oil-A Except Finger Print Removing Agent

とがわかる。また、水を添加してもスルフォネートがない場合は指紋水滴を再可溶化する能力がないため、指紋は除去されない。

つぎにさび止め油-A から指紋除去剤を除いた場合の結果を Fig. 5 に示す。この場合も水が添加された場合と添加されない場合の結果を示す。水がなければ指紋除去作用はなく、ここに水が加わると指紋に水分が付着、凝縮するようになる。しかしながら、この場合は水滴は球状化せず、また浸せき初期の細粒状の除去作用および水滴の再可溶化もほとんど起こらず、大きい水滴部分では 10 min 前後でさびが発生する。Fig. 5 中で 15 min 後の写真の中央に黒く見えるものはさびである。

次いで指紋除去作用を行なうのに必要な水分量について検討を行なった。観察結果を Fig. 6 に示す。水分は 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 および 3.0% のものを用いた。Fig. 6 の結果は次のとおりである。

水分 0.5% : 浸せき時間の経過とともに人工指紋の輪郭が不明りょうになるが除去作用は見られない。

水分 1.0% : 写真では明らかでないが、浸せき後 1 min ぐらいで人工指紋の一部が結晶のままだけで落ちるとともに周辺部が白くなり、やがて消えていく。一見人工指紋がかなり除去されたように見えるが、リグロインで洗浄してみると周辺部に多量に残存している。水滴の付着は見られない。

水分 1.5% : 浸せき後人工指紋の一部が細粒として除去され、水滴の付着も見られるが、除去作用は不十分である。

水分 2.0% : 十分な除去作用を示す。

水分 3.0% : 水分 2.0% よりも水滴の付着が速く起こりしかも多い。しかし除去作用はほとんどかわらない。

3.3 各指紋成分に対する除去作用

次に人工指紋の成分である食塩、乳酸、および尿素について、さび止め油-A、さび止め油-B について除去作用を観察した。この場合、人工指紋溶液のかわりに、人工指紋溶液中の濃度に等しくした各指紋成分の単独溶液を用いたほか、実験方法は 3.1 と同様にした。Fig. 7 に示すように観察結果は次のようであった。

食塩 : さび止め油-A では人工指紋と同様に細粒状の除去作用、水滴の再可溶化および球状化が起こるが、人工指紋の場合と違って、水滴が大きくなり、また水滴の瞬間的な球状化が見られない。10 min たつとほとんどの水滴は再可溶化され、スラッシングすると完全に除去される。さび止め油-B では人工指紋の時と同じように細粒状の除去作用が起こらないが、水滴はよく球状化する。水滴の再可溶化も顕著ではないが、スラッシングするとほとんど完全に除去される。

乳酸 : 乳酸単独では浸せき前の付着状態は見にくいですが、さび止め油-A 中に浸せきすると 30 min ぐらいで乳酸の付着箇所が白くなり、やが

Fig. 6 Effect of Water Content on Finger Print Removing

て水滴が明りょうとなり、人工指紋と同様に大きい水滴の瞬間的な球状化が起こる。水滴はスラッシングにより完全に除去される。これに対してさび止め油-Bの場合は、小さい水滴は球状化するが大きい水滴は球状化せず、しかもいずれの水滴もスラッシングによりほとんど除去されない。

尿素：さび止め油-A、さび止め油-Bとも浸せきするとコントラストがなくなって付着箇所が見えなくなり水滴の付着その他の変化は起こらない。スラッシング後試験片をリグロインで洗浄して観察すると浸せき前と変化がなく、尿素はこれらの試験油によって除去されないことがわかる。

以上の観察結果から指紋除去型さび止め油による鉄鋼表面の指紋の除去作用は次のような機構によって進むものであることが明らかとなった。

(1) 鋼板上の指紋成分への油中からの水の付着

前報⁵⁾で報告したように、さび止め添加剤により可溶化されている水にはさび止め添加剤に水和していない部分があり、これらの水は系内に塩が導入されるとこれらと相互作用するほうがより熱力学的に安定な方向となり、油中から指紋成分へ水が分離することになる。したがって、この水の付着現象はさび止め油中に可溶化されている水の活量が通常の水と同じ活量である場合に最も起こりやすくなり、水分が2%以上必要な理由もここにあると考えられる。人工指紋成分のうち水分凝縮を示すものは食塩と乳酸であって尿素にはそれが認められない。指紋除去作用の第一歩は被除去物質への水分の凝縮である。

(2) 指紋成分の水への溶解と細粒化除去作用

紋指成分に凝縮した水はただちに指紋成分を溶解し水溶液となる。この速度は指紋の付着量によって異なり、少ないところは速く、大きいものは遅い。指紋除去試験で指紋付着量を多く

Fig. 7 Removing of Sodium Chloride, Urea and NaCl, Lactic Acid

するとどのようにすぐれたさび止め油でも不合格となるのはこの段階がきいてくるため、普通 15 min 以上溶解に時間が必要な時にはさびが発生してしまう。実際の指紋では付着量がそう多くないので、成分を溶解するのに必要な時間はすぐれたさび止め油では十分である。この段階では並行して人工指紋の多量に付着している部分で固体状あるいは小水滴として除去される細粒化作用が起こる。この点をさらに食塩の単結晶を用いて観察すると食塩表面に凝縮した水滴は鋼板表面と違って非常に動きやすいものであった。したがって浸せきの初期に観測される細粒化作用は、人工指紋結晶の表面に凝縮した水が直ちに細粒状として油中に分散されるものであると考えられる。したがって細粒は人工指紋を溶解したきわめて小さい水滴であろう。また人工指紋の結晶には結晶粒界や、金属表面との接触部にすきまがあると思われるから、浸せきと同時にこれらの表面

に水分が凝縮して水の薄層ができ、その部分から結晶がさび止め油の置換作用によりはがされ、固体状態で除去されるようになるものと思われる。

(3) 水滴の球状化

さらに水滴の凝集が進み一段落すると付着し指紋除去成分を溶解した水滴が球状化する。この段階は小さな粒子では速く、大きな粒子では遅いが観察していると瞬間的に起こる。この作用は主にさび止め油中の吸着膜型指紋除去剤によってもたらされる。この現象は前報¹⁾で報告したパルスポーライザー法での膜の復元力と相関関係のある行程で、指紋の付着により破壊された膜の修復力によって鉄鋼表面は再びさび止め油膜で保護されることになる。水滴が球状になるのは指紋除去剤が水滴の油膜上での接触角を大きくし、ほとんど 90° にする作用があるためである。この点については続報で詳述するのでここでは触

れないことにする。また、人工指紋成分のうち食塩よりは乳酸のほうがこの作用に関係が深く、スルフォネートだけを含まさび止め油にはこの作用がない。

(4) 人工指紋水滴の再可溶化

人工指紋を溶解した水滴は小さなものから再びさび止め油中に再可溶化されるようになる。前報⁹⁾で報告したように塩が加わるとさび止め添加剤の可溶化水量は減少するが、かなりの濃度にならなければ顕著な能力の低下をもたらさない。したがって、微量の指紋成分を再可溶化する能力は2%以上の水分を可溶化したさび止め油は持っていると考えられる。この再可溶化能力はスルフォネートによってもたらされており、この成分がなければこの作用はなくなる。

(5) スラッシングによる水滴の除去

(3)の行程で球状化した水滴はスラッシングにより簡単に除去される。この操作により水滴がはずれることは実用上また試験法上意味のある現象である。この操作によって最後まで付着していた大きな水滴も除去される。

4 結 論

指紋除去型さび止め油による鉄鋼表面上の指紋除去現象を顕微鏡により観察した結果、指紋除去作用は次の五つの段階によ

って行なわれていることがわかった。

- (1) 指紋成分への水の凝縮
- (2) 指紋成分の水への溶解と細粒化除去
- (3) 指紋溶液の球状化
- (4) 指紋水滴の再可溶化
- (5) スラッシングによる球状水滴の除去

謝 辞

終りに本研究をまとめるにあたり十分な論議を行っていただいた当所鹿島実第1研究室長、渡辺治道氏に深く感謝する。

引 用 文 献

- 1) 鹿島, 野瀬, 工化誌, **58**, 886 (1955); Kashima, M., Nose, Y., Takuma, H., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **1**, 46 (1959).
- 2) 鹿島, 野瀬, 工化誌, **64**, 2149 (1961).
- 3) Kashima, M., Nose, Y., Takuma, H., *Proc. 2nd Intern Congress on Metallic Corrosion*, 612 (1963) New York.
- 4) Nose, Y., Watanabe, H., *Bull Japan Petrol. Inst.*, **15**, (1) (1973) 掲載予定.
- 5) 野瀬, 渡辺, 石油誌, **16**, (4), 292 (1973).
- 6) Aebi, C.M., Wiebush, J.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **14**, 161 (1959).
- 7) Kon-no, K., Kitahara, A., *ibid.*, **33**, 124 (1970).
- 8) Kon-no, K., Kitahara, A., *ibid.*, **34**, 221 (1970).
- 9) 今野, 大野, 北原, 日化誌, **91**, 598 (1970).
- 10) Kitahara, A., Kon-no, K., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).