



Title	ボールペンインク溶媒における銅合金の腐食抑制
Author(s)	能登谷, 武紀; Notoya, Takenori
Citation	北海道大學工學部研究報告, 142, 1-10
Issue Date	1988-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42133
Type	departmental bulletin paper
File Information	142_1-10.pdf



ボールペンインク溶媒における銅合金の腐食抑制

能登谷武紀

(昭和 63 年 6 月 30 日受理)

Corrosion Inhibition of Copper Alloys in Ball-Point Pen Vehicles

Takenori NOTOYA

(Received June 30, 1988)

Abstract

Corrosion products prevent a continuous flow of ink by clogging within ink-flowing paths in copper alloy ball-point pen tips, particularly after a long time of non-use under adverse conditions. Microscopic observation of the ink-path surfaces were roughened by heterogeneous dissolution, deposition of insoluble corrosion products, and a number of microcracks perpendicular to the drilling direction in oxide stripped substrates. In order to improve the performance and extend the service life of ball-point pens by preventing the formation of the ink-blocking corrosion products, screening tests of suitable organic inhibitors such as ink additives were conducted to mitigate corrosion of three copper alloys as the tip materials in a simulated solvent in the presence of inhibitors. Effectiveness of the inhibitors were evaluated by visual observation of the immersed surfaces of nickel silver, 60/40 brass and bronze and 30 day weight loss measurements in a mixture of benzyl alcohol (4 parts by volume) and oleic acid (1 part) containing inhibitors under stagnant conditions at 60° C.

The inhibitors tested were benzotriazole and three benzotriazole derivatives, two benzimidazoles, mercaptobenzothiazole, phenyl thiourea, dimercaptothiadiazole and dimethylthiocarbamic acid.

It was found that benzotriazole, together with its methyl- and carboxylic derivatives, and dimercaptothiadiazole were effective for the copper alloys in preventing dissolution and formation of clogging masses of the metallic soap in the solvents.

1. 緒 言

一般に、銅イオンは炭化水素化合物を劣化させることが知られている。例えば、第二銅イオンは、グリコールの酸化を促進する触媒として作用し、天然ゴムに黒色の劣化層を生成させる。また、銅や亜鉛は、脂肪酸と反応して金属石鹸を生成する。

ボールペン先端部金属(チップ)は、ステンレス鋼や13クロム鋼でも作られているが、機械加工性が優れている銅合金製のものが多い。ボールペンは、年々改良が加えられ、今日では、耐久性および筆記性に優れた低廉な製品が市販されている。しかし、インクかすれ(skipping)やインク涸れ(starvation)によって、廃棄されるものも少くない。特に、連続的に使用されずに放置された製品や、使用前に長期間保管されていた製品に多くみとめられる。その原因は、ボールペン先端部におけるインク成分の酸化や乾燥によるボールの回転不良または先端部金属内面の腐食に起因するインク溝の閉塞である。

ボールペンインクの成分は、極めて複雑である。通常、染料、溶剤および樹脂から構成され、溶剤として、水性インクには、グリコール類、油性インクには、ベンジルアルコール類が使用されている。また、筆記性向上のため、不飽和脂肪酸を添加することが多い。これらの他、インクの変色防止、耐光堅牢度の向上、熱安定性向上のための添加剤や乾燥によるボールの固定防止用潤滑剤、衣類に付着した場合の洗浄を容易にするための添加剤が配合されている。

本研究は、ボールペン先端部銅合金材料の腐食を防止するため、油性インクを使用した筆記不良市販ボールペンの先端部金属内面の腐食状況を観察すると共に、その腐食対策を検討した。更に、油性ボールペンインクの主成分であるベンジルアルコール($C_6H_5CH_2OH$)およびオレイン酸($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$)の混合溶媒において、洋白、黄銅および青銅材料の浸漬腐食試験を行い、これらの合金の腐食におよぼす10種の有機インヒビターの抑制効果を評価した。

ボールペンインクへの添加に適するインヒビターには、次の条件を満すことが要求される。(i) 溶媒における十分な溶解度を有する。(ii) インク溝閉塞沈澱物を生成しない。(iii) 染料と化合物をつくらない。(iv) 湿気、酸化および乾燥に対し安定である。(v) 筆記性を損なわない。

2. 実験方法

筆記不良市販ボールペン先端部金属をエポキシ樹脂に埋込み、その内面を光学顕微鏡および走査電顕により観察した。インクの除去には、アセトンまたはベンジルアルコールを使用した。

Table 1 Chemical composition of the copper alloys used.

	Cu	Zn	Ni	Pb	Fe	Mn	P	Sn
NICKEL SILVER	59.0	22.2	15	3.0	<0.3	<0.5	—	—
60/40 BRASS	60.0	36.5	—	2.5	—	—	—	1.0
BRONZE	88.5	3.0	—	4.0	—	—	<0.5	4.0

浸漬腐食試験に使用した洋白、60/40黄銅および青銅線材試料の化学組成をTable 1に示す。

銅合金線材試料(直径2.7 mm, 長さ30 mm)を有機インヒビター5または10 mgを含む60°Cのベンジルアルコール・オレイン酸(容量比4:1)混合溶剤5 ml中に、30日間浸漬することにより、試験前後の重量変化からインヒビターの抑制効果を評価した。オレイン酸は、ボールの回転促進効果による筆記性の向上に不可欠の添加剤であるが、このオレイン酸により腐食が促進される。予備実験の結果、ベンジルアルコール単独溶媒においても、銅合金の腐食は殆んどみとめられなかった。実用インク溶媒(Vehicle)中に添加されているオレイン酸は、数容量%に過ぎない。従って、本実験で用いた混合溶媒は、実用条件よりやや腐食性である。浸漬実験は、いずれも静止条件下で行った。

インヒビターとして、銅および銅合金の腐食に対し効果的であり、上記条件を満すと考えられ

INHIBITORS

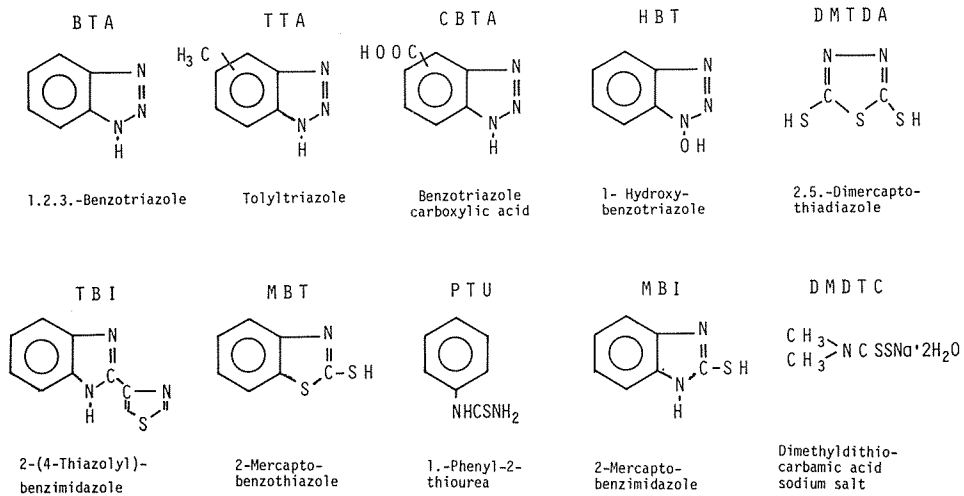


Fig. 1 Chemical structure of inhibitors used.

る 10 種の有機化合物を使用した⁽¹⁾。インヒビターの名称および化学構造を Fig. 1 に示す。

また、インクの通る細溝面に生成する閉塞物の状況を調べるために、洋白試料板に微小ボールを収める半球状の穴およびその底部に細溝をあけた。これを 60°C、30 日間、上記溶媒中に浸漬した。試験後、ボール穴内面および細溝内部を光学顕微鏡で観察した。

3. 実験結果および考察

3. 1 ボールペン先端部金属の構造

Fig. 2 にボールペンチップ断面およびその各部で予想される腐食現象を示す。ボールペン先端には、超硬合金またはセラミックボールが嵌込まれており、プラスチック製管側の太溝から数段階に次第に細く切削されたインク誘導溝を通ったインクが、このボールへ供給されるようになっ

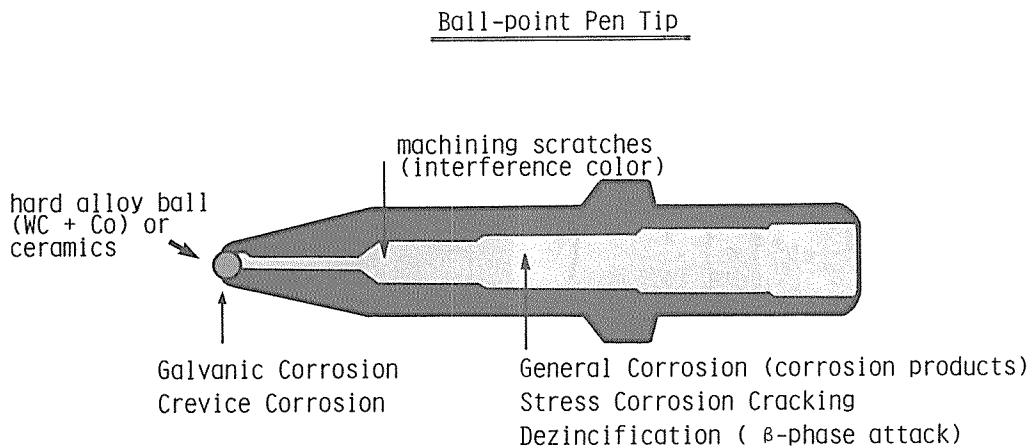


Fig. 2 Cross section of ball point pen tip and possible corrosion.

ている。この先端部では、異種金属接触によるガルバニック腐食およびすき間腐食の可能性が考えられるが、實際上、その影響はみとめられない。チップ内面は、切削工程で生成した酸化皮膜により、干渉色を呈しているものが多い。この部分では、全面腐食、応力腐食割れおよび脱亜鉛腐食が生ずる傾向がある。これらは、加工後の製品の熱処理および内部表面処理によって軽減出来ると考えられるけれども、市販製品では、実施されていない。

3. 2 筆記不良ボールペン先端部金属内面の腐食状況

筆記不良ボールペンのチップのインク溝表面の典型的な様相を Fig. 3 に示す。腐食は、太溝と細溝の境界付近が最も激しい。図中、A、BおよびCは、酸化皮膜の剝離状況を示し、切削時に生

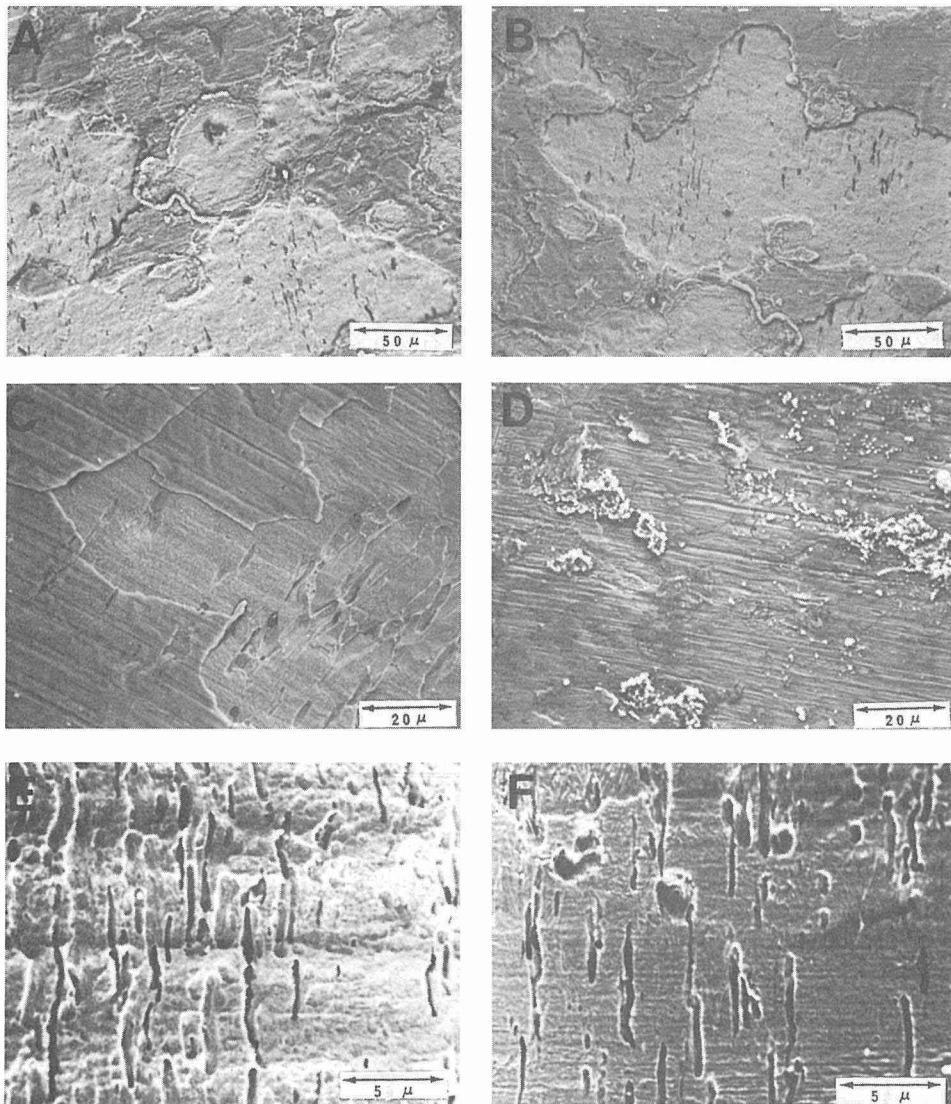


Fig. 3 SEM micrographs of ink-flowing surfaces of ball point pen tips with poor writing performance. Surfaces showing detachment of surface oxide films (A), (B) and (C), deposition of corrosion products (D), localized dissolution and microcracks (E) and (F).

成した酸化皮膜および剥離面共に線状の切削キズがみとめられる。Dには、腐食生成物の析出がみとめられる。EおよびFは、典型的な腐食面であるが、切削キズと直角方向に微細な割れがみとめられる。その長さは、数 μ のものが多く、10 μ 程度のものもみとめられた。インクの詰まりは、これらの剥離生成物および腐食沈澱物が、チップ先端のボール近傍の細溝を閉塞するものと考えられる。また、微細割れは、溝の切削による残留応力の影響による応力腐食割れと推定される。腐食の激しい部分には、脱亜鉛腐食がみとめられた⁽²⁾。

この脱亜鉛腐食は、黄銅および洋白ボールペンチップを60 $^{\circ}$ C、70日間インクに浸漬することにより再現された。典型的な脱亜鉛腐食および粒界応力割れの様子をFig.4に示す。インク溝表面は、銅成分に富む粒子に覆われ、その下地は、 β 相からの亜鉛の優先溶解がみとめられた。また、60 $^{\circ}$ Cのベンジルアルコール・オレイン酸混合液に60日間浸漬させた洋白線材の断面を走査電子顕微鏡により観察すると共に、X線による面分析を行った。その結果をFig.5に示す。SEM像において、左側半分には、洋白の合金成分である銅、亜鉛およびニッケルが分布しているけれども、右半分には、銅のみが検出され、亜鉛およびニッケルは、みとめられなかった。従って、浸漬期間に、両者は優先的に溶出する、いわゆる脱合金化現象がみとめられた。

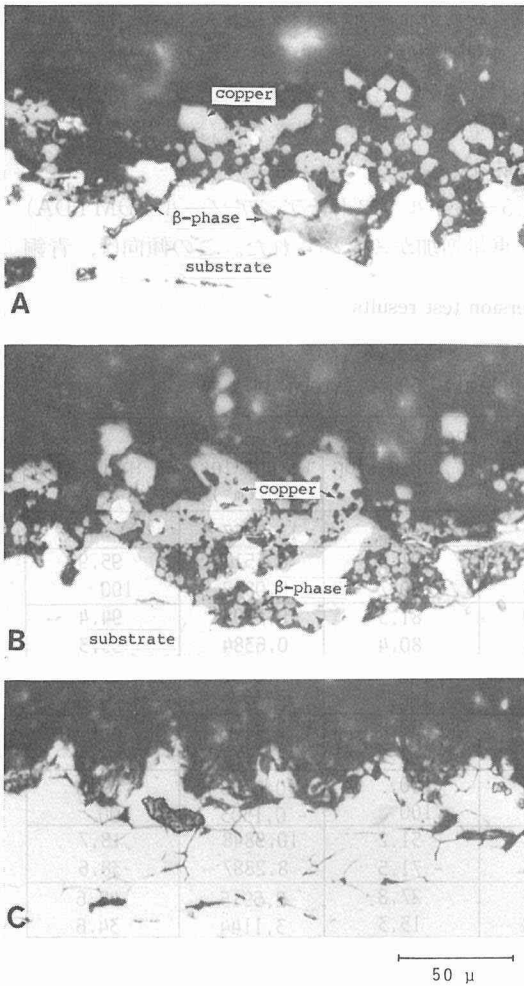


Fig. 4 SEM micrographs of cross section of the surface of a ball point pen tip which had been immersed in ink at 60 $^{\circ}$ C for 70 days.

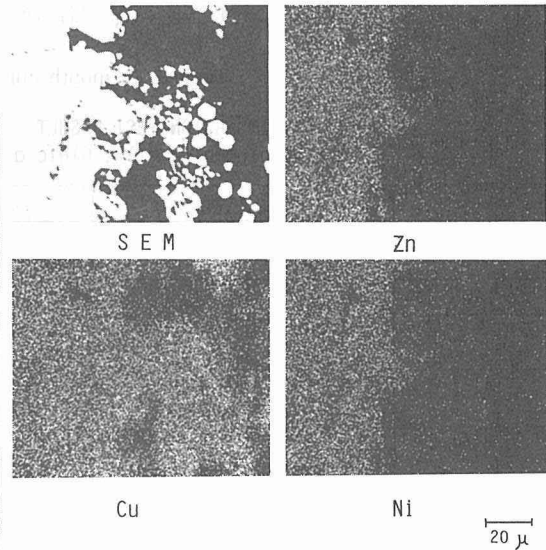


Fig. 5 Scanning electron micrographs of the cross section of nickel silver and those of Cu, Zn and Ni X-ray images. The specimen had been immersed in a mixture of benzyl alcohol and oleic acid at 60 $^{\circ}$ C for 60 days.

3. 3 溶媒中の水分の影響

オレイン酸は、吸湿性なため、空気中の湿気を徐々に吸収する。オレイン酸を含む市販ボールペンインク中の水分の量は、時間と共に増加することが知られている。従って、大気開放条件下で調製した溶媒には、微量ながら水分が含まれている。この水分は、銅合金の腐食を加速することが、予備実験により判った。

60℃のベンジルアルコール・オレイン酸混合溶媒 5 ml 中に、(i)乾燥剤未添加、(ii)シリカゲル細粒 1 g 添加、(iii)過塩素酸マグネシウム粉末 1 g 添加した 3 種類の溶媒に、60/40 黄銅試料を浸漬し、30 日後の腐食量を比較した。(ii)および(iii)溶媒における黄銅の腐食量は、乾燥剤未添加の溶媒における腐食量の、それぞれ 16%および 57%少なかった。以下の実験は、特に乾燥剤を添加しない溶媒で行った。

3. 4 浸漬腐食試験による有機インヒビターの抑制効果

静止した 60℃のベンジルアルコール・オレイン酸混合溶媒における銅合金の腐食は、時間と共に増大する。30 日間浸漬させた洋白、60/40 黄銅および青銅試料の重量変化量およびそれに基づく腐食抑制率(% inhibition)を Table 2 に示す。腐食抑制率は、次式により算出した。 $\% \text{inhibition} = \{(\omega_0 - \omega_i) / \omega_0\} \times 100$ ここで、 ω_0 および ω_i は、各々、インヒビターを含まない溶媒およびこれを含む溶媒における試料の重量である。表中、重量損失のマイナス符号は、重量増加を意味し、腐食抑制率のマイナス符号は、腐食促進を意味する。

最も高い腐食抑制率を示したインヒビターは、2,5-ジメルカプトチアジアゾール (DMTDA) であり、いずれの銅合金に対しても微量であるが、重量増加がみとめられた。この傾向は、青銅

Table 2 A month immersion test results

30 DAY IMMERSION TEST RESULT
Benzyl alcohol(4 ml) + Oleic acid(1 ml), 60 °C, stagnant

INHIBITOR (mg/5 ml)	NICKEL SILVER		60/40 BRASS		BRONZE	
	weight loss (mg/cm ²)	% inhibition	weight loss (mg/cm ²)	% inhibition	weight loss (mg/cm ²)	% inhibition
Blank	2.0135	----	5.2714	----	13.5067	----
BTA 5	0.0658	96.7	0.4488	91.5	0.5517	95.9
10	0.0729	96.4	0.0173	99.7	- 0.0812	100
TTA 5	0.0691	96.6	0.9859	81.3	0.7598	94.4
10	0.0367	98.2	1.0311	80.4	0.6384	95.3
C BTA 5	0.0177	99.1	- 0.3968	100	0.0492	97.8
10	0.0633	96.9	- 0.8706	100	0.0262	99.4
HBT 5	0.0963	95.2	7.9486	- 50.8	1.4791	89.1
10	0.0691	96.6	5.3785	- 2.0	2.3118	82.9
DMTDA 5	- 0.0212	100	- 0.0516	100	0.0038	99.9
10	- 0.0035	100	- 0.0974	100	- 0.1503	100
TBI 5	3.9941	- 98.4	7.9694	- 51.2	10.9848	18.7
10	1.5377	23.6	9.0416	- 71.5	8.2887	38.6
MBT 5	2.5299	- 25.6	3.8073	27.8	2.5915	45.6
10	3.3761	- 67.7	4.4632	15.3	3.1144	34.6
PTU 5	3.5214	- 74.9	20.3560	- 286.2	4.9902	- 4.8
10	4.7301	- 134.9	- 2.1911	100	5.4817	- 15.1
MBI 5	3.4824	- 72.9	5.4069	- 2.6	3.5192	73.9
10	4.3539	- 116.2	6.2173	- 17.9	7.4056	45.1
DMDTC 5	7.7511	- 284.9	3.1867	39.5	5.0658	- 6.4
10	6.6419	- 229.8	3.8724	24.6	6.7492	- 41.8

に対するベンゾトリアゾール (BTA) および黄銅に対するベンゾトリアゾール・カルボン酸 (CBTA) にもみとめられた。

ベンゾトリアゾールおよびその誘導体は、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HBT)を除き、3種の銅合金に対し優れた腐食抑制効果を示した。洋白および青銅に対し、HBTは、比較的良好であるが、黄銅に対しては、腐食促進効果がみとめられた。

水溶液系において、比較的優れた腐食抑制作用を示す2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、1-フェニル・2-チオ尿素 (PTU) および2-メルカプトベンズイミダゾール (MBI) は、この溶媒中では、高い腐食抑制率を示さなかった。特に、PTUは、著しい腐食促進作用を示した。黄銅に対するPTU 10 mgの場合は、固着腐食生成物のため、重量増がみとめられた。

2・4-チアゾリルベンズイミダゾール (TBI) は、青銅に対し、腐食抑制効果を示したけれども、洋白および黄銅の腐食を促進させた。分子内に結晶水をもつジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DMDTC) は、洋白および青銅の腐食を促進させた。

インヒビターの添加効果は、腐食試験後の溶媒の着色度合い、透明度および合金表面の様相に

Table 3 Surface appearance of nickel silver and solvent color after 1 month immersion test.

NICKEL SILVER 1 month Immersion Test

Inhibitor	Surface Color	Vehicle
blank	whitish	green
BTA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) metallic lustre(original)	light yellow light yellow
TTA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) metallic lustre(original)	light yellow slightly yellow
CBTA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) dull	light yellow yellow
HBT 5 mg 10 mg	whitish partly brown	dark green deep yellow
DMTDA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) brown	yellow yellow
TBI 5 mg 10 mg	copper white copper	dark green dark green
MBT 5 mg 10 mg	yellow brown yellow brown	dark green dark green
PTU 5 mg 10 mg	black(thick film) black(thick film)	dark green dark green
MBI 5 mg 10 mg	black(thick film) black(thick film)	green, white p.p.t green, white p.p.t
DMDTC 5 mg 10 mg	black(thick film) black(thick film)	black black

Benzyl alcohol 4 ml + Oleic acid 1 ml, 60 °C

Table 4 Surface appearance of 60/40 brass and solvent color after 1 month immersion test.

60/40 BRASS 1 month Immersion Test

Inhibitor	Surface Color	Vehicle
blank	copper	green
BTA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) metallic lustre(original)	light green light yellowish green
TTA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) metallic lustre(original)	light yellowish green yellow
CBTA 5 mg 10 mg	lightly blackened lightly blackened	yellow yellow
HBT 5 mg 10 mg	copperish white copperish white	dark green dark green
DMTDA 5 mg 10 mg	dark brown(thick film) brown	green green
TBI 5 mg 10 mg	copperish white copperish white	black black
MBT 5 mg 10 mg	brown brown	brown brown
PTU 5 mg 10 mg	black black	black black
MBI 5 mg 10 mg	copperish white copperish white	black black
DMDTC 5 mg 10 mg	brown(thick film) dark brown(thick film)	black black

Benzyl alcohol 4 ml + Oleic acid 1 ml, 60 °C

よって判定することが可能である。試験後の洋白, 60/40 黄銅および青銅の表面の様相および溶媒の色をそれぞれ Table 3, 4 および 5 に示す。

インヒビターを含まない溶媒は, オレイン酸による無色に近い淡黄色の透明な液体であるが, 合金からの銅成分の溶出と共に緑色が増す。また, オレイン酸との反応により亜鉛石鹼 $[(C_{17}H_{33}COO)_2 \cdot Zn]$ を主成分とする白色沈澱を生成する。比較的稀薄な着色の溶媒は, BTA, TTA または CBTA を添加した溶媒であった。これらのインヒビターは, 濃度が高い程, 着色は稀薄であった。DMTDA は, 60/40 黄銅の場合のみ, 黒色皮膜を生じたが, 洋白および青銅に対しては金属光沢を保持した。PTU, TBI または MBI を含む溶媒は, 試験後, 濃緑色を呈し, 試料表面は, 厚い黒色皮膜で覆われていた。

使用したインヒビターは, いずれも水溶液における黄銅の脱亜鉛腐食に対し, 優れた腐食抑制効果を示すものであるが⁽²⁾⁻⁽⁵⁾, この有機溶媒中では, 腐食沈澱物, 浮遊生成物, 非保護性皮膜の生成およびその剥離を生じたのもあった。これらのインヒビターと銅または亜鉛との化合物は, 金属表面への密着性が乏しく, 有機溶媒との親和力が強いものである。これに対し, BTA, TTA, CBTA および DMTDA は, 水溶液系におけると同様に密着性の優れた保護皮膜を形成するもの

Table 5 Surface appearance of bronze and solvent color after 1 month immersion test.

BRONZE 1 month Immersion Test

Inhibitor	Surface Color	Vehicle
blank	copper	dark green, white p.p.t
BTA 5 mg 10 mg	lightly blackened metallic lustre(original)	light yellow light yellow
TTA 5 mg 10 mg	lightly blackened lightly blackened	light yellow light yellow
CBTA 5 mg 10 mg	metallic lustre, deposit metallic lustre(original)	light yellow light yellow
HBT 5 mg 10 mg	copper dark brown(thick film)	dark yellow green brownish green
DMTDA 5 mg 10 mg	metallic lustre(original) metallic lustre(original)	yellow light yellow
TBI 5 mg 10 mg	copper copper	black dark yellow green
MBT 5 mg 10 mg	copper copper	green, brown p.p.t green, brown p.p.t
PTU 5 mg 10 mg	dark brown dark brown	dark green black
MBI 5 mg 10 mg	black(thick film) black(thick film)	green, white p.p.t green, white p.p.t
DMDTC 5 mg 10 mg	brown dark brown	dark green dark green

Benzyl alcohol 4 ml + Oleic acid 1 ml, 60 °C

と思われる。

従って、後者のグループのインヒビターをインク溶媒に添加することにより、銅合金ボールペンチップ内面の腐食をかなり抑制することが出来るものと期待される。これらのインヒビターの他、適用可能なインヒビターとして吸着型の長鎖アルキルアミンおよび各種エチレンオキサイド系界面活性剤も有望であろう。

3. 5 ボールペン先端部模擬試料による浸漬試験

洋白試料板に、ボールペン先端を模擬した半球状の穴をあけ、その底からインク溝に相当するサイズの孔を貫通させた試料 (Fig. 6) を用いて、室温のベンジルアルコール・オレイン酸混合溶媒における 15 日間の浸漬試験を行った。腐食試験後、溶媒をアセトンにより除去した。インヒビターを添加しない溶媒および BTA を 5 ml の溶媒に 5 mg 相当添加した溶媒に浸漬した試料の写真を Fig. 7 に示す。BTA を添加した溶媒に浸漬した試料の穴の周辺には、一種の金属石鹼である不溶性亜鉛オレエートと見なされる微細な粒子の析出がみとめられたが、中央の細孔は塞がれず、内表面は金属光沢を呈していた。その様子を Fig. 7-(B) に示す。一方、インヒビターを含ま

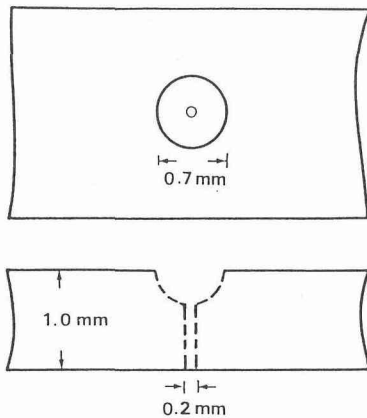


Fig. 6 A model specimen of ball point pen tip for immersion test.

ない溶媒に浸漬した試料 (Fig. 7 (A)) の穴には、金属石鹼を主とした腐食生成物が多く、中央の細孔がかなり閉塞し、内面に金属光沢はみとめられなかった。従って、BTA の添加は、インク溝閉塞沈澱物を著しく減少させるものと期待される。BTA 以外のインヒビターについても、同様の実験を行った結果、インヒビターの抑制効果は、3. 4 項で得られた結果と同じ傾向を示した。

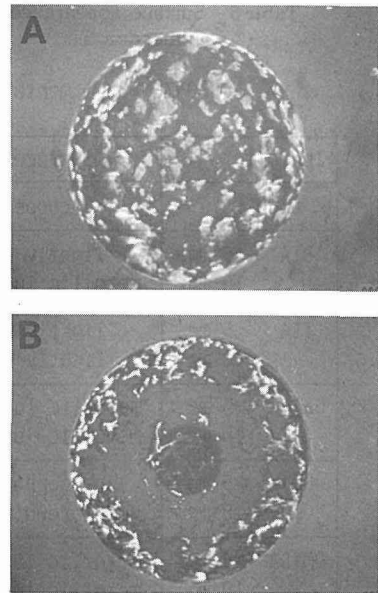


Fig. 7 Microphotographs of silver nickel specimens immersed in uninhibited solvent (A) and BTA inhibited solvent (B).

4. 結 論

(1) ボールペンの筆記不良は、主としてボールペン先端部金属内面の腐食による生成物が、インク溝を閉塞することによって起る。

(2) この閉塞物は、インク溶媒中に含まれるオレイン酸と金属との反応により生成した金属石鹼および切削加工時に生成した酸化物の脱離したものである。

(3) 溶媒中の水分は、ボールペン先端部金属の腐食を促進させる。インク溶媒中に、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジメルカプトチアジアゾールまたはベンゾトリアゾールカルボン酸を添加することにより、ボールペン先端部金属の腐食を抑制することが出来る。

参考文献

- (1) 能登谷武紀：「ベンゾトリアゾール系インヒビターの腐食抑制作用機構およびその適用」, 日本防錆技術協会発行, (1987)
- (2) 能登谷武紀：防食技術, 33 巻, No. 2, 121 (1984)
- (3) 能登谷武紀：ibid, 27 巻, 661 (1978)
- (4) T. Notoya and T. Ishikawa : Proc. 9th Int. Congr. Metal. Corros. No. 1, 333 (1984)
- (5) T. Notoya and T. Ishikawa : Proc. 4th Asian-Pacific Corr. Contl. Conf. 2 巻, 982 (1985)
- (6) T. Notoya and G. W. Poling : Corrosion, 32 巻, No. 6, 216 (1976)