

マイクロバブルを用いた環境調和型洗浄技術に関する試験研究事業

安達 卓也* 永島 佑樹* 岩澤 健太* 安藤 亮* 大城 靖彦*
Yu Ruoyi** 金子 暁子*** 阿部 豊***

1. はじめに

工業分野における洗浄は製品性能に直結する重要な工程である。さらに、洗浄は製造業全般の製造工程に採用されており、その使用範囲は非常に多岐にわたる。洗浄の多くはアルカリ性水溶液や有機溶媒が用いられているが、環境保護の観点から改良が求められている。例えば、有機溶媒による洗浄は、従来広く用いられていたトリクロロエチレンから臭素系洗浄溶剤へ変わってきている。しかしながら、臭素系洗浄溶剤での洗浄では、十分な環境保護を達成しておらず、より環境に配慮した洗浄技術が求められている。

環境負荷の少ない洗浄の需要増加に伴い、その一つであるマイクロバブルによる洗浄技術が注目されている。マイクロバブル技術は、その特性から、食品¹⁾、医療²⁾、排水処理³⁾、生化学⁴⁾、化学工学⁵⁾等の様々な分野に展開されている。化学物質を用いずに「泡(バブル)」自体の性質を活かすことができるため、洗浄への応用も期待されている。実際、医療⁶⁾、印刷⁷⁾、半導体⁸⁾等の各種分野における洗浄への試みが進んでいる。

本研究では、阿部らにより洗浄への効果が確認され始めているベンチュリ管式マイクロバブルを用いることとした⁹⁾。ベンチュリ管式マイクロバブルは気泡崩壊により発生したマイクロバブルを圧力波とともに被洗浄物に照射する特徴を有している^{9,10)}。この特徴に基づき、工業分野における洗浄への活用をめざした。

2. 目的

ベンチュリ管式マイクロバブル技術を用いた環境調和型洗浄の実現を目指し、分析化学的観点からの各種条件検討及び実際の工業製品生産工程への適用検討を目的とした。

3. 研究内容

3.1 試料

真鍮、銅、SUS304、アルミニウム製のハルセル試験片(6.7 cm×10 cm)に油脂を一定量付着させ試験試料とした。油脂は、シリコン系離型剤、塩素系金属切削加工用切削油、焼付防止潤滑剤とした。

3.2 洗浄方法

環境調和型洗浄として、ベンチュリ管式マイクロバブルによる洗浄を行った。ベンチュリ管は、喉部の直径2 mmのものを使用した。試料に対して垂直にベンチュリ管を設置し、噴流出口と試料の距離は5 mmとした。従来法として、炭化水素系溶剤による溶剤脱脂と、アルカリ性洗浄剤を用いたアルカリ脱脂を行った。

3.3 洗浄評価方法

分析化学的評価として、蛍光 X 線分析装置 (HORIBA XGT-7200) を用いた。X 線照射径は直径 1.2 mm とし、照射部の元素分析結果から油脂付着量を求めた。その際、シリコン系離型剤の場合はケイ素を指標として、塩素系金属切削加工用の場合は塩素を指標とした。これを基に、式(1)により洗浄率を算出した。

$$\text{洗浄率(\%)} = \frac{\text{洗浄前付着量} - \text{洗浄後付着量}}{\text{洗浄前付着量}} \times 100 \cdots (1)$$

分析化学的評価以外の方法として、重量法による洗浄評価を行った。洗浄前後での試料の重量及び油脂付着前の試料重量から式(1)により洗浄率を算出した。

3.4 めっき試験方法

めっき浴は酸性 Ni 浴とし、浴温 45 °C、電流密度 5 A/dm²、めっき時間 5 分とした。評価は、ふくれ、剥離、ピット、ピンホール、割れ、くもり、こぶ状めっき、しみ、変色、無めっきの 10 項目の外観により行った。

4. 研究結果と考察

4.1 分析化学的手法による洗浄評価の妥当性の検討

分析化学的手法である蛍光 X 線分析による洗浄評価が妥当なものであるか検討するため、重量法との比較を行った。洗浄時間を変化させた溶剤脱脂及びアルカリ脱脂について、それぞれの評価を行った。その結果を図 1 に示す。

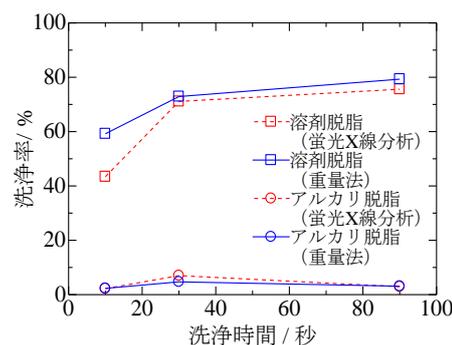


図1 重量法と蛍光X線分析による洗浄評価比較

図 1 によると、溶剤脱脂では時間の増加とともに洗浄率が増加しており、アルカリ脱脂では時間によらずあまり高い洗浄率が得られていない。この傾向は、蛍光 X 線分析による評価と、重量法による評価で同様となっている。このことから、蛍光 X 線分析による評価は洗浄評価として適当であると考えられる。そのため、以下の結果と考察における洗浄率は、蛍光 X 線分析結果により算出することとした。

4.2 洗浄条件の検討

ベンチュリ管式マイクロバブルを洗浄に適用するためには、各種条件が洗浄に対してどのように作用するか明らかにする必要がある。条件としては、洗浄位置、時間、液相体積流量及び気相体積流量比、気相種類が挙げられる。なお、これら条件を検討する上で、検討条件以外は一定とし実験を行った。

まず、洗浄位置（噴流直下からの距離）の検討を行った。図 2 に洗浄率の位置依存性を示す。これによると、噴流直下から 2 cm の位置で洗浄率が最大となり、4cm の位置では極端に洗浄率が減少している。噴流直下から約 3 cm の位置では跳水と呼ばれる現象が起きている。跳水の内側（斜流）と外側（常流）では、極端に流速が不連続に変化するため、図 2 にあるような傾向は、この現象によるものと推測される¹³⁾。

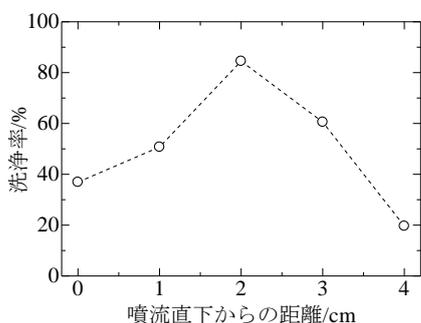


図2 洗浄率の位置依存性

次に、洗浄時間の検討を行った。図 3 からわかるように、洗浄率は 5 分から 15 分にかけて 46.4 %から 65.2 %へと増加している。洗浄時間が 30 分の際は、洗浄率が 70.4 %であることから、15 分以上では洗浄率はほぼ一定となっているといえる。このことから、15 分の洗浄が最も時間対効率が高いと考えられる¹⁴⁾。

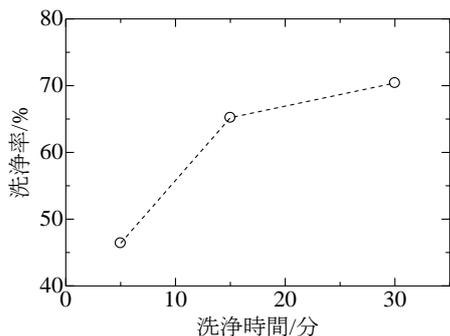


図3 洗浄率の洗浄時間依存性

気相体積流量比 β は、液相体積流量 Q_L と気相体積流量 Q_G から式(2)のとおり定義される。

$$\beta = Q_G / (Q_L + Q_G) \dots (2)$$

β を固定した条件で、 Q_L を増加させると音速に達する条件付近でマイクロバブル発生の有無に変化が見られるといわれている。このことから、ベンチュリ管喉部において液相が音速に達する条件が、この洗浄を考えるにあたって重要となると考えられる。

図 4 に直径 2 mm のベンチュリ管喉部において液相が

音速に達する条件を実線にて示す。この条件は、ベルヌーイの式に基づく計算式から算出される。この実線より上部において音速に達しているといわれている。

$\beta = 0.04$ とし、 Q_L 変化させて洗浄実験を行った。その結果を表 1 に示す。洗浄率は Q_L が 3.2 L/min 以上になると急激に上昇し、それよりも低い条件では、極端に低いことがわかる。この傾向は、おおよそ液相が音速に達する条件を満たした際に洗浄率が上昇しているとみることができる。そのため、液相が音速に達することが、少なからず洗浄には重要であると考えられる¹⁴⁾。 Q_L が 3.2 L/min と 3.7 L/min の際の洗浄率では、前者の方が大きいことがわかる。このことから、単純に Q_L が大きいほど洗浄率が上がるわけではなく、洗浄には最適な Q_L が存在すると推測される。

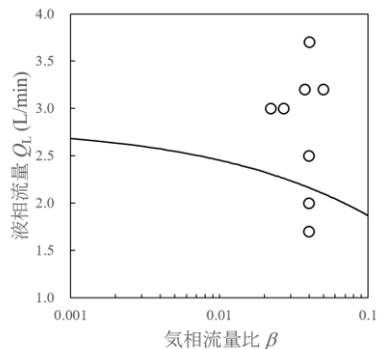


図4 ベンチュリ管喉部（2 mm）において音速に達する条件（実線）（○は表1, 2での測定条件）

表 1 洗浄率の流量依存性（気相流量比 β 固定）

Q_L (L/min)	Q_G (mL/min)	β	洗浄率 (%)
1.7	71	0.040	6.6
2.0	83	0.040	6.3
2.5	104	0.040	0.0
3.2	125	0.038	65.2
3.7	155	0.040	51.2

表 2 に、 Q_L を固定し、 β を変化させた際の洗浄率を示す。これによると、 β が 0.027 以下では極端に洗浄率が低く、0.038 以上で急上昇しその後ほぼ一定となっている。 $Q_L = 3$ L/min では、基本的に音速に達する条件を満たしているが、 β に依存し洗浄率が大きく変化している。このことは、液相が音速に達する条件以外にも、 β が重要な条件であることを示している。

表 2 洗浄率の気相流量比 β 依存性（液体流量 Q_L 固定）

Q_L (L/min)	Q_G (mL/min)	β	洗浄率 (%)
3.0	68	0.022	12.8
3.0	83	0.027	24.0
3.2	125	0.038	65.2
3.2	168	0.050	67.2

ベンチュリ管によるマイクロバブル発生方式では、流入する気体の種類を変化させるだけで、様々な気体のマイクロバブルを発生させることが可能である。半導体のレジスト洗浄では、オゾンが効果的に洗浄に寄与していることが報告されており⁸⁾、気体の種類によって洗浄効率が変化することが予測される。

オゾン、酸素、空気と気相の種類を変化させた際の切削油の洗浄率を図5に示す。図中のエラーバーは、標準偏差から算出した99%信頼区間を示している。これによると、空気と酸素に比べ、オゾンはわずかながら低い洗浄率となっている。これは、気体の酸化作用といった化学的効果がほとんどなく、せん断応力といった物理的効果が支配的であることを示唆している。

上述したように、半導体のレジスト洗浄では、オゾンが効果的に寄与しているのに対し、この切削油洗浄ではほとんど効果が表れていない。このことから、洗浄対象により効果的に働く気体が異なると考えられる。

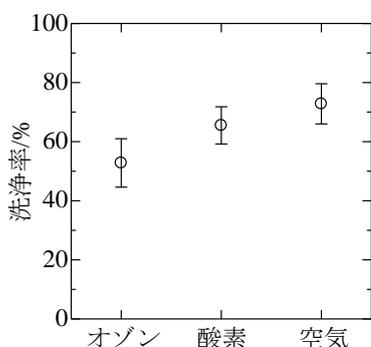


図5 気体の種類による洗浄率への影響

ここまでで得られた知見を基に、条件を最適化したベンチュリ管式マイクロバブル洗浄と、他の洗浄方法を比較した(図6)。比較対象としたのは、ベンチュリ管を用いた気相体積流量 $Q_g = 0$ での洗浄(水噴射)と、加圧溶解式マイクロバブルによる洗浄、一般的な洗浄方法である溶剤脱脂の3種類である。

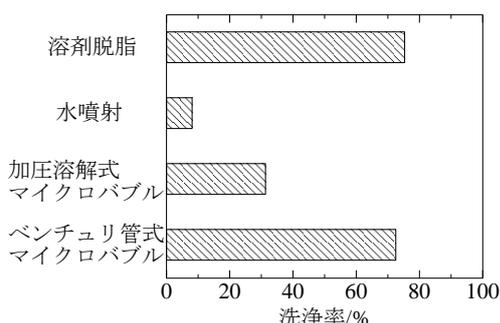


図6 洗浄方法ごとの洗浄率の比較

水噴射や加圧溶解式マイクロバブルによる洗浄と比較すると、ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄の方が数倍高い洗浄率が得られている。水噴射との違いは、気相導入の有無のみであるため、①ベンチュリ管により発生したマイクロバブルが洗浄に効果的であることを示唆する結果となった。加えてベンチュリ管式によるマイクロバブルの発生では、②液相の圧力変化による圧力波が発生している。この圧力波が加圧溶解式との大きな違いであることから、これが加圧溶解式より

も高い洗浄率の要因と思われる。ベンチュリ管式マイクロバブルによる洗浄は、これら二つの効果の複合作用により高い洗浄率が得られていると考えられる。

ベンチュリ管式マイクロバブルの洗浄率は72.8%であり、溶剤脱脂による洗浄率は75.6%であることから、ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄は、溶剤脱脂相当の洗浄能力を有しており、従来法の代替法となりうるということがわかった。

4.3 被洗浄物による影響

異なる3種類の油脂に対する各種洗浄の評価を行った。使用した油脂は、シリコン系離型剤、塩素系金属切削加工用切削油、焼付防止潤滑剤とした。焼付防止潤滑剤を油脂とした場合、油脂が塊状で除去されるため定量的な評価が困難であった。そのため、定性的な評価としている(表3)。

いずれの油脂に対しても、ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄は、溶剤脱脂相当の洗浄能力を有していることがわかった。しかしながら、油脂の種類により洗浄率は大きく変化している。これは、油脂と母材の密着性や親和性をはじめとする油脂の特性により、効率的な洗浄条件が異なると推測される。

表3 各種油脂に対する洗浄率の比較

洗浄種類	各種油脂に対する洗浄率 (%)		
	離型剤	切削油	潤滑剤
アルカリ脱脂	56.1	2.9	×
溶剤脱脂	92.6	75.6	○
水噴射	63.3	8.4	×
ベンチュリ管式マイクロバブル	77.8	65.2	△

試料であるハルセル板の材料を変化させて洗浄率の検討を行った(図7)。アルミニウムを除いた試料については、噴流直下から2cmの箇所において最も洗浄率が高く、4cmの箇所では極端に低下する結果となった。対してアルミニウムの洗浄率に関しては、噴流直下の洗浄率が最も高く、他の素材とは異なる傾向となった。この結果は、母材の種類により効率的な洗浄条件が異なることを示しており、油脂だけでなく母材に合わせた調整が必要となると予想される。

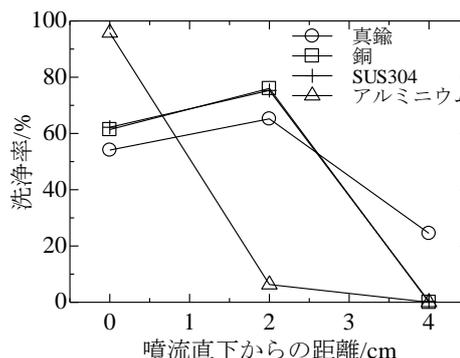


図7 母材の違いによる洗浄率への影響

すべての材料において、洗浄位置の違いはあるものの溶剤脱脂（75.6 %）相当の洗浄率が得られた。このことから、いずれの母材についてもベンチュリ管式マイクロバブル洗浄が従来法の代替法として十分な能力があることがわかった。

4.4 工業製品生産工程への適用検討

工業製品生産工程へのベンチュリ管式マイクロバブル洗浄の導入に向けての検討を行った。適用工程としては、めっき加工における前処理を想定した。めっきを行う製品に付着していると思われる切削油について、その粘度、付着量がめっきにどのように影響するかについて知見を得るため、実際にめっきを施した後、外観検査を行った（表4、図8）。

表4 めっき試験結果一覧表

試料 No.	1	2	3	4	Ref.
条件	油脂粘度 大	小	小	大	-
	付着量 多	中	少	少	なし
めっき外観検査結果	×	△	○	○	○



図8 めっき試験外観

上左) 試料No. 1, 上右) 試料No. 2,
下左) 試料No. 3, 下中) 試料No. 4, 下右) Ref.

試料1と2では、塗布した油脂の粘度が異なる。それに伴い試料1の油脂付着量は多くなっている。図8からも明らかとなおり、試料1は、試料2と比較して明らかに洗浄が不十分であることがわかる。このことから、油脂の粘度と付着量のいずれかもしくは両方が洗浄に大きく寄与する可能性が示唆された。

試料3と4は、試料1と2と基本的に同じように作製しているが、試料作製の最終段階で物理的なふき取り作業により付着量を少なくしている。これは、実際のめっき工程においても行われることのある洗浄前工程と同様の工程である。試料3と4では、同じふき取り作業を行っていることから、試料付着量としては同程度であると考えられる。これらの外観検査結果を見ると、いずれも油脂未付着の試料と同様の、良好なめっきが施されている。これは、めっきの前処理としての洗浄には、付着している油脂の粘度よりも量が重要

な要素であることを示している。さらに、洗浄前工程であるふき取り作業後の洗浄として、ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄の適用可能性を見出したといえる。

5. まとめ

マイクロバブルを用いた環境調和型洗浄技術について研究を行い、以下の知見を得た。

- 蛍光 X 線分析による分析化学的手法は、洗浄評価に適用することができる。
- ベンチュリ管式マイクロバブルの各種条件による、洗浄率への影響を明らかにした。
- ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄では、被洗浄物である油脂と母材の両方の特性により、最適な洗浄条件が異なる可能性があることがわかった。
- めっきの前処理としての洗浄には、付着している油脂の量が特に重要であることがわかった。ベンチュリ管式マイクロバブル洗浄の、ふき取り後の洗浄としての適用可能性を見出した。

本研究により、環境負荷の少ない洗浄技術としてのベンチュリ管式マイクロバブルの可能性が見出された。実際の生産工程導入には、それぞれの条件に合わせた調整が重要であると考えられる。

6. 参考文献

- 1) H. Onari, *et al.*, Resources Processing, vol. 46, pp. 238-244 (1999).
- 2) R. F. J. Kwekkeboom, *et al.*, Ultrasound in Medicine and Biology, vol. 41, pp. 163-176 (2015).
- 3) T. Zheng, *et al.*, Journal of Hazardous Materials, vol. 287, pp. 412-420 (2015).
- 4) F. Zhang, *et al.*, Separation and Purification Technology, vol. 114, pp. 126-133 (2013).
- 5) X. Li, *et al.*, Separation and Purification Technology, vol. 165, pp. 101-106 (2016).
- 6) P. Lin, *et al.*, Procedia Manufacturing, vol. 3, pp. 13-20 (2015).
- 7) K. Matsuura, *et al.*, Separation and Purification Technology, vol. 142, pp. 242-250 (2015).
- 8) M. Takahashi, *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, pp. 12578-12583 (2012).
- 9) N. Tamura, *et al.*, Japanese Journal of Multiphase Flow, vol. 27, pp. 577-584 (2014).
- 10) S. Uesawa, A *et al.*, Japanese Journal of Multiphase Flow, vol. 27, pp. 531-538 (2014).
- 11) 新井喜博, 加速するファインバブル技術の産業化, 旭リサーチセンター (2016).
- 12) ファインバブル・マイクロ・ナノバブルの基礎・実用・新展開一, 東レリサーチセンター.
- 13) 加藤健, *et al.*, 茨城県工業技術センター研究報告, 45, pp. 9-12 (2017).
- 14) 加藤健, *et al.*, 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告, 46, pp. 13-16 (2018).