

環境にやさしい洗浄技術に関する調査研究（Ⅱ）

—金属材料・洗浄剤の違いによる洗浄効果について—

高萩 泰* 浅野 俊之* 酒井 洋一*

1. 緒 言

主に機械金属加工業で洗浄剤として広く使われてきた、特定フロン、トリクロロエタン等のオゾン層破壊物質（以下フロン等という）がモントリオール議定書締約国会合の結果により、昨年末（1995 年末）製造禁止となった。このため各企業とも早急に代替洗浄へ転換する必要に迫られているが、コストの増加や代替後の清浄度の問題から、特に中小企業での進捗状況は遅れている。

フロン等は人体に有害性がなく、洗浄力に優れ、乾燥が早く、ほとんどの材料に使用でき、不燃性であるなどの特徴から洗浄剤として広く使われてきた。しかし、代替洗浄剤はフロン等の様に万能ではないため、ワークの材質と付着油の組み合わせで使用する洗浄剤の効果が違ってくる。つまり、代替洗浄剤を決定するにはワークとそれに付着している油を考慮しなければならない。そのためこれに代わる代替洗浄方法（洗浄剤及び洗浄機）に転換するには転換前後の洗浄度の測定が不可欠である。このことから材質、付着油及び代替洗浄剤の条件を変えて洗浄し、洗浄度評価装置により測定するとともに、炭素分析装置（米国LECO社製）での測定データとの相関性及び顕微鏡による洗浄物の表面状態の観察も併せて行い検討した。

2. 試験方法

(1) テストピース

大きさは4×2cm とし材質は以下のものを用いた。

a：アルミニウム

b：SUS

c：リン青銅（磨いたものとそうでないもの）

d：鉄（磨いたものとそうでないもの）

e：亜鉛めっきした鉄

注）リン青銅、鉄及び亜鉛めっきした鉄の磨いていないものの表面は錆がついている

(2) 付着油の種類と塗布方法

試験した付着油は切削油と防錆油の2種類でありそれぞれ以下の製品で使用した。

切削油：日本石油加工(株)ユニカットGT-20

（以下「ユニカット」と記す）

防錆油：松村石油(株)錆止め油2種2号

（以下「松村石油」と記す）

塗布方法は各油ともトリクロロエタンで10倍に希釈し、その中にテストピースの上部にあけた穴を針金でつるして入れ、かるく揺動させてから取り出しドライヤーで乾燥する。

(3) 洗浄方法

a：水系洗浄剤

500mlのビーカーで洗浄剤をメーカー推奨の希釈倍数で希釈し、塗布方法と同様に強く揺動させて洗浄した。一部の試験では超音波を使用し、洗浄後のリンス時間及び液温は原則として洗浄（表-1）と同じ条件とした。

b：炭化水素系洗浄剤

500mlのビーカーで水系洗浄剤と同様に洗浄し、リンスは行わなかった。

(4) 測定方法

測定に使用した装置は以下の通りである。

a：清浄度評価装置（以下「HPLC」と記す）

洗浄度のテストピースをガラス製の抽出ビンに入れ、抽出液（クロロホルムとメタノール混合液）10mlで1分間残留油分を抽出し、HPLCで測定した。なお、この装置は当センターと県内企業が高速液体クロマトグラフを基本に共同開発した装置である。

b：炭素分析装置

洗浄後のテストピースを装置の石英管の中に入れ、一定温度で燃焼し発生する二酸化炭素の量から残留油分の炭素量を測定する。

3. 結 果

(1) 洗浄剤の違いによる洗浄効果

付着油をユニカット、テストピースの材質をアルミニウムとし、洗浄剤を替えて試験した結果を表-1及び図-1に示す。

この結果、ユニカットとアルミニウムの組み合わせでは、代替洗浄剤の選択性が非常に強いことを示している。

(2) 材質の違いによる洗浄効果

テストピースの材質の違いによる洗浄効果を比較した結果が表-2及び図-2である。

付着油にはユニカットと松村石油を使用し、トリクロロエタンで洗浄してから残留油分をHPLCで測定した。その結果、ユニカットについては亜鉛めっきした鉄の測定値が高く、SUS、リン青銅磨きの測定値が低かった。松村石油については、アルミニウム、SUS、リン青銅が低い値を示したのに対し、鉄、亜鉛めっきした鉄が高い値を示している。

この結果については、洗浄終了後のテストピース表面の顕微鏡観察写真から、テストピースの表面が酸化及び微細な傷等で荒れているため、付着油とワークの表面の接着面積が大きく、これが洗浄を妨げていると言える。

(3) 付着油の違いによる洗浄効果

付着油の違いによる洗浄効果を測定した結果は表-2及び図-2のとおりである。

この結果から、鉄及びSUSを除く材質では松村石油の測定値がユニカットの測定値の 1/2~1/3 になっており、付着油の種類により清浄度に差があることを示している。

(4) 表面状態の観察

アルミニウムについて電子顕微鏡による表面状態の観察を行った。試料はユニカットを付着させ、炭化水素系洗浄剤で洗浄したものとした。

以下観察に用いた電子顕微鏡観察像の特徴について簡単に述べる。

電子顕微鏡観察像

2次電子像（電子線でみた表面像）

組成像（元素の軽重の差でできた像）

金属上の軽元素（炭素、酸素）の判別が出来る。

特性X線像（元素の状態を見る像）

写真1は電子顕微鏡による観察像である。

アルミニウム上の残留油分の2次電子像と炭素の特性X線像であり、表面上の凹凸部に残留油分が付着していることを示している。アルミニウム上の凹凸はアルミニウムの酸化物であり、この様に細かな凹凸が存在しているため炭素分析装置が見られるように油の吸着力が強く、残留油分が多くなると考えられる。

写真2はSUS上の残留油分の2次電子像、組成像、炭素と酸素のそれぞれの特徴X線像である。

2次電子像で分かるように結晶粒界が存在し、結晶と結晶の間に残留油分が入りそれが楔の役割をしてより大きな残留油分を付着させていることが分かる。

これはSUSの研磨工程において、強力な研磨液を用いたためエッチングが進みすぎ結晶粒界を析出させてしまい、この様に油を付着させ易くしたと考えられる。この様なSUSの場合、普通洗浄では問題とならないが精密洗浄の場合洗浄をより難しくしている。通常のSUSの場合は、この様な粒界の析出は見られなかった。

SUSは本質的には油の吸着力の弱い材料ではあるが表面状態次第で洗浄の難しい材質に一変する。生産効率のみを考え表面状態を考慮しないと洗浄においてかえって悪い結果を及ぼす一例である。

4. まとめ

以上のことから、洗浄剤、洗浄物の材質、付着油の洗浄に及ぼす効果については以下のことが分かった。

- (1) 代替洗浄剤は油による選択性が強い。
- (2) 鉄は空気中ですぐ錆びる。錆びた場合、残留油分が多くなる。
錆の程度を一定することは困難であり、データにばらつきが生じる。標準試験片には不適である。
- (3) アルミニウムは他の金属より付着油との吸着力が強く、反対にSUSは弱い。このため、アルミニウムは標準試験片に最適である。
- (4) SUSは研磨工程次第では表面状態が変わり、洗浄が難しい材料となる。

表1 HPLCの測定値

単位：ppm

No.	洗浄剤	種類	洗浄条件	測定値
1	A	W	室温で 30 秒、US(強)有り	0.01053
2	B	W	35°Cで 30 秒、US(弱)有り	0.01492
3	C	W	65°Cで 60 秒、US 有り	0.02599
4	D	HC	室温で 30 秒	0.03057
5	E	HC	室温で 30 秒	0.03135
6	A	W	室温で 30 秒、US(弱)有り	0.03423
7	トリクロロエタン	CC	室温で 30 秒	0.03476
8	F	HC	室温で 30 秒	0.03478
9	B	W	35°Cで 30 秒、US(強)有り	0.03549
10	G	HC	室温で 30 秒	0.03557
11	H	HC	室温で 30 秒	0.04184
12	I	W	室温で 30 秒	0.12942
13	B	W	室温で 30 秒	0.18805
14	J	W	室温で 30 秒	0.33854
15	K	W	80°C、60 秒	0.55991
16	K	W	室温で 30 秒、10 倍希釈	0.67593
17	K	W	室温で 30 秒、20 倍希釈	1.25717
18	L	W	室温で 30 秒	1.68659

※ W：水系 CC：塩素系 HC：炭化水素系 US：超音波

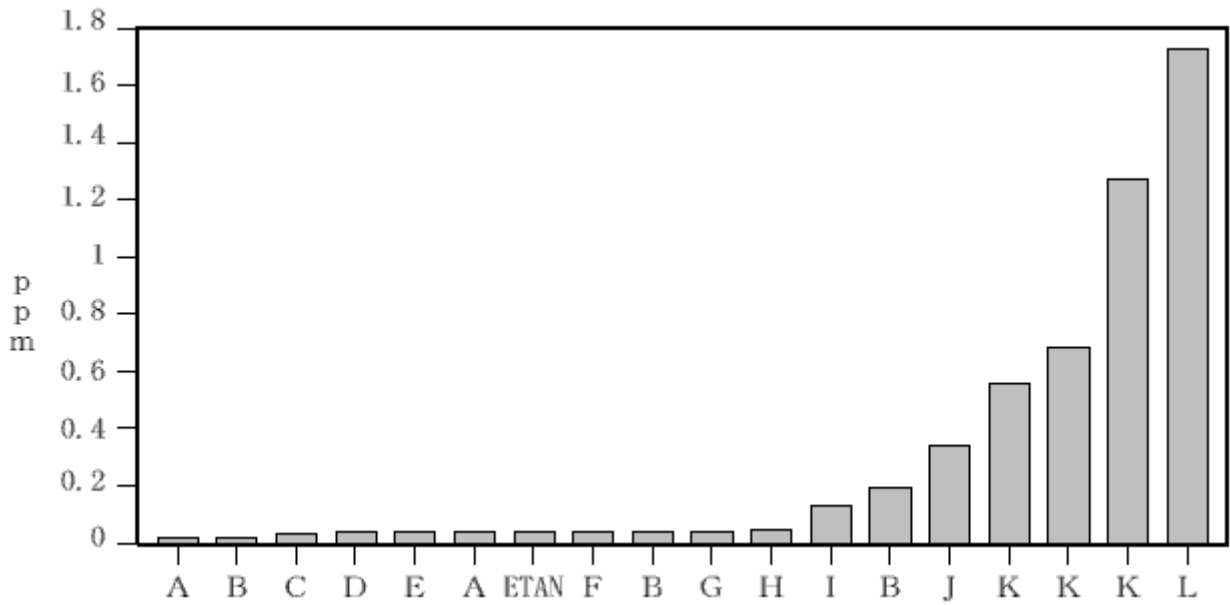


図1 HPLC測定値

表2 テストピースの材質と付着油の違いによる測定値 単位：ppm

No.	材質	ユニカット測定値	松村石油測定値
1	アルミニウム	0.03476	0.01007
2	SUS	0.01526	0.01110
3	リン青銅 (錆つき)	0.03110	0.00800
4	リン青銅磨き	0.02227	0.00788
5	鉄 (錆つき)	0.03673	0.03216
6	鉄磨き	-----	0.01769
7	亜鉛めっき鉄 (錆つき)	0.05247	0.02418

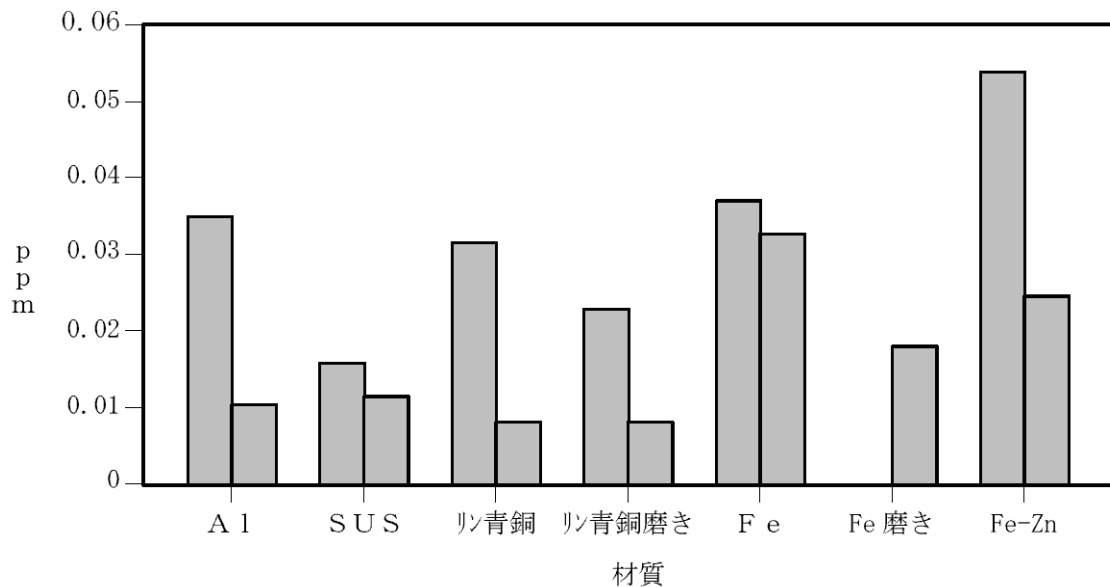
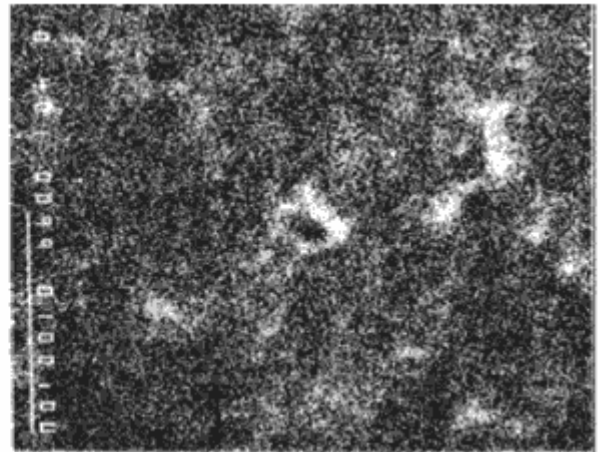


図2 材質と付着油の違いによる測定値 (左：ユニカット、右：松村石油)



2次電子像 (×400) 25 μm

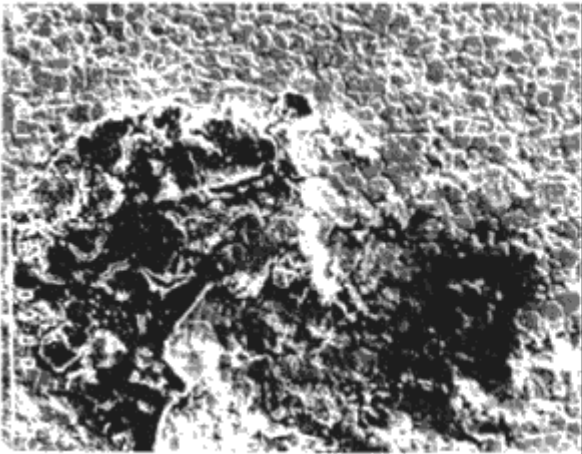


炭素の特性X線像 (×400)

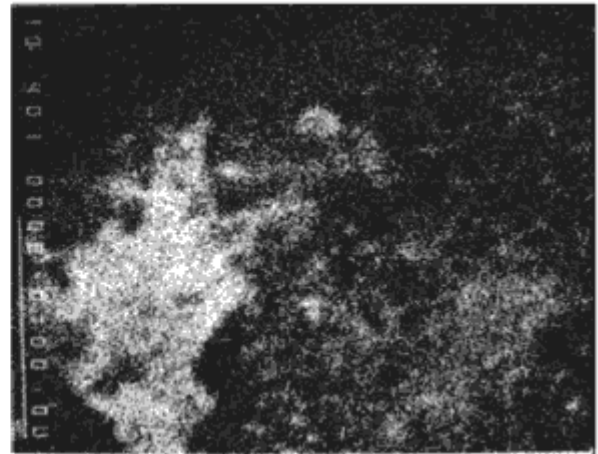
付着油：日本石油加工㈱ユニカットGT-20

洗浄剤：炭化水素系代替溶剤 洗浄方法：ピーカーにて1分間揺動

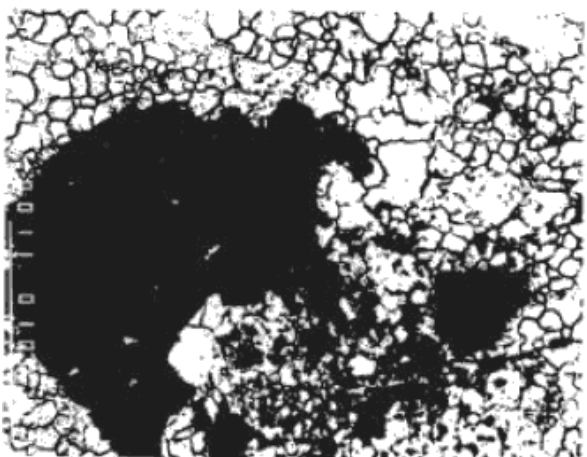
写真1 電子顕微鏡によるアルミニウム上の残留油分



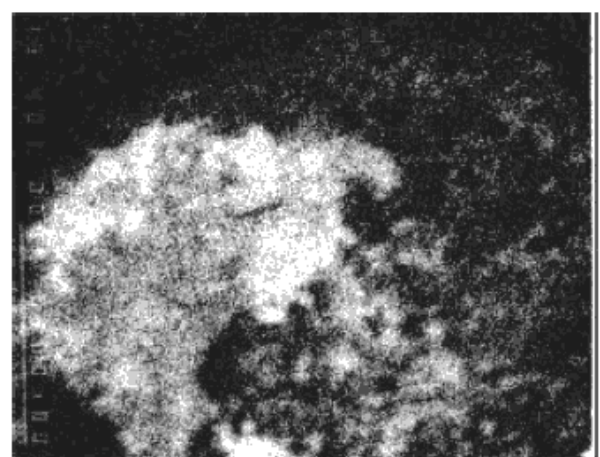
2次電子像 (×400) 25 μm



炭素の特性X線像 (×400)



組織像 (×400) 25 μm



酸素の特性X線像 (×400)

付着油：日本石油加工㈱ユニカットGT-20

洗浄剤：炭化水素系代替溶剤 洗浄方法：ピーカーにて1分間揺動

写真2 電子顕微鏡によるSUS上の残留油分