

工業部品の洗浄評価に関する研究

三神武文・三井由香里・宮川俊介*¹・小林規矩夫*¹

Study on the Cleaning Evaluation of Industrial Components

Takefumi MIKAMI, Yukari MITSUI, Shunsuke MIYAGAWA*¹ and Kikuo KOBAYASHI*¹

要 約

多くの工業部品は機械加工（切削，プレス，ダイカストなど）において加工油・離型剤などが使用され，加工後に洗浄されている．要求される洗浄度は様々であるが，当然洗浄残渣は少ない方が好ましく洗浄度の把握は重要である．また環境負荷の低い炭化水素系や水系洗浄剤の採用が増えており，十分に洗浄ができていないか確認が必要な機会も増加している．洗浄評価にはさまざまな方法が存在するが，画一的な方法がなく洗浄評価に関する技術相談は少なくなっている．特に ①定量的な評価が難しい，②現場で簡単に評価できない，③比較データが少ない，などが課題となっている．本研究では，現場で簡単に利用でき，洗浄度確認や工程改善に用いることのできる評価法の提案を目的とし，機械加工部品の加工油を対象とした洗浄評価方法を検討した．

1. 緒 言

洗浄は幅広い分野で行われている．工業部品の製造においては，素材の汚れ除去だけでなく，加工時の加工油をとるための洗浄工程がある．切削加工では水溶性加工油，プレスでは鉱物油系の加工油，ダイカストではシリコン系の離型剤など，加工の種類によって多様な加工油が使用されている．したがって洗浄を行う部品・付着物の種類も広範であり，洗浄は重要な工程である．要求される洗浄度も製品によって異なり，ボルトなど汎用機械部品や表面処理の前処理などの一般洗浄，精密部品・電子部品などの精密洗浄，さらには高性能な医療機器・半導体部品・真空部品などの超精密洗浄などに分類される．

以前は，非常に洗浄力の高い塩素系溶剤（トリクロロエチレン，ジクロロメタンなど）やフロン系洗浄剤が多く工業部品の洗浄に用いられていた．しかし塩素系溶剤はヒトへの有害性からその取り扱いが法規で厳しく管理されることになり，フロン系洗浄剤はオゾン層破壊など環境負荷が大きいことから使用が制限され全廃へと進められている．これらの背景から，現在は水系洗浄剤や炭化水素などの非水系洗浄剤への切り替えが進んでいる．しかし塩素系やフロンは非常に優秀な洗浄剤であったため，切り替え後に洗浄不良が発生した・管理が難しくなったなど，企業からの種々の問題の相談が一定数ある．

これらの問題を把握・解決するには適切な洗浄方法の選択が必要である．そのためには洗浄対象の洗浄度評価が重要となるが，多くの企業では仕上がり品の外観検査のみであり，本当に良好な洗浄が行われているか把握が難しい状況と推測される．

洗浄評価にはさまざまな方法が存在するが，定量的な評価（溶媒抽出後のガスクロマトグラフ分析や紫外分光光度計・赤外分光光度計による吸光度からの定量など）には高価な分析機器を用いる必要がある上に時間がかかる．一方で現場でも可能な簡単な評価（目視や水ぬれ法など）では定量的な判断基準がないため，善し悪しの判断が曖昧である．

そこで本研究においては，現場で簡単に利用でき，洗浄度確認や工程改善に用いることのできる評価法の提案を目的とし，機械加工部品を対象とした加工油の評価方法を検討した．水ぬれ試験は現場でも利用できる簡便な手法であるが，より細かな基準で判断するため，①水接触角，②ぬれ張力試験を検証した．また，機器分析として③フーリエ変換赤外分光分析(FTIR)の顕微反射法による対象物直接測定と，④溶媒抽出・回収後のガスクロマトグラフによる定量分析を検証した．定性的な接触角測定やぬれ張力試験と，機器分析による付着油分の定量的な評価による相関関係の把握を目指した．

*¹ 株式会社山梨県環境科学検査センター

2. 実験方法

2-1 試験片

試験片として TP 技研製の SUS304 テストピースを用いた。外寸 70×50×t5 の板である (図 1)。表面研磨などの加工は特に行っておらず購入したままの状態を使用した。表面の拡大写真を図 2 に示す。



図 1 使用した SUS304 試験片

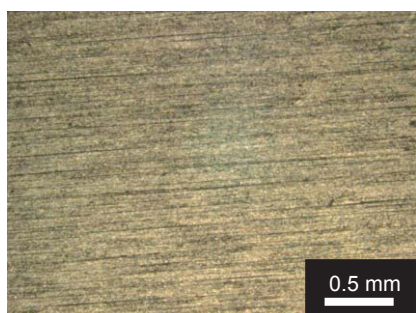


図 2 試験片表面

2-2 油分付着試料の作製

試験片はジクロロメタンで超音波洗浄したのちに使用した。試験片をジクロロメタンで満たしたステンレスバーカーに入れ、超音波洗浄器 (東京硝子器械 FU-16C, 周波数: 28 kHz) で 5 分間洗浄した後、風乾しデシケータに保存した。

付着成分としては鉱物油と類似の化学構造を有するトリアコンタンと、県内企業から提供いただいたプレス加工油 (日本工作油 G-6376FX) を溶剤で希釈した試験液を作製して使用した。

油分の付着方法は、①試験液を試験片に滴下して乾燥させるドロップキャスト法、②シリコーンゴムの枠型を用いた溶液キャスト法、③バーコーター (ワイヤーバー) を用いて試験液を試験片全体に塗り広げるバーコート法を検討した。

使用した試薬は、ジクロロメタン (特級, 関東化学), ジエチルエーテル (特級, 関東化学), ヘキサン (特級, 関東化学), トリアコンタン (東京化成工業) であり, 購入時のまま使用した。

2-3 接触角の評価

携帯式接触角計 (マツボーPG-X) を使用し評価した。純水を滴下し 10 秒後の静的接触角を測定した (図 3)。測定値は 10 カ所の平均値とした。



図 3 接触角測定 (試験片上の水滴)

2-4 ぬれ張力試験

ぬれ張力試験は JIS K 6768:1999 「プラスチックフィルム及びシート-ぬれ張力試験方法」に準じて行った。使用したぬれ張力試験液は和光純薬から購入した。ぬれ張力試験用混合液および試験片に塗布した状態を図 4 に示す。

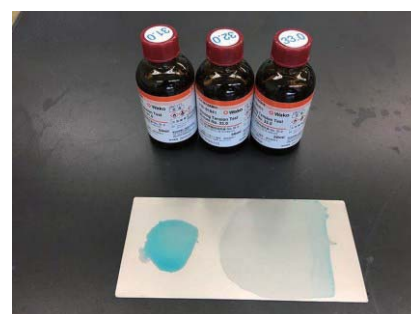


図 4 ぬれ張力試験用混合液

油分付着試験片にぬれ張力試験用混合液を数滴滴下し, バーコーター (wet 膜厚: 13.7 μm), 綿棒, フェルトペンなどを使用して直ちに塗り広げ, 液膜が破れを生じないで 2 秒以上塗布されたときの状態を保っていればぬれていると判断した。ぬれを 2 秒以上保つ場合は, さらに次に表面張力の高い混合液に進み, また逆に 2 秒以下で液膜が破れる場合は, 次の表面張力の低い混合液に進み評価した。

また, 市販ダインペン (Enercon Industries Corporation: Water-Based EnerDyne Pens) を使用して同様に評価した。評価時間はぬれ張力混合試験液とは異なり, 使用説明書どおりの塗布後 4 秒で評価した。使用したダインペンを図 5 に示す。



図5 使用したダイインペン

2-5 赤外分光分析

顕微型の赤外分光分析装置（日本分光 FT/IR6100・IRT-5000・RAS-5000）により測定した。高感度な狭帯域 MCT 検出器(4000~750 cm⁻¹)を使用し、アパーチャサイズ 50×50 μm で、試験片表面を直接反射法あるいは高感度反射法により測定した。

2-6 ガスクロマトグラフによる定量分析

油分付着試験片から溶媒で油分を抽出し、測定試料を調整し、ガスクロマトグラフ(GC)により分析した。試料作製および測定条件を表1に示す。

表1 GC 試料作製および測定条件

抽出溶媒	ジクロロメタン
抽出操作	超音波抽出（室温，5 分間）
試料調製	抽出後溶液をドラフト内で室温放置し溶媒を除去した後，ヘキサンを加え目的物を再溶解させ，1 mL まで濃縮
使用装置	アジレント・テクノロジー 6890A
カラム	DB-1: 長さ 5 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 1.00 μm
注入方法	スプリットレス（オートサンプリング使用）
注入口温度	350℃
注入力	1 μL
キャリア	ヘリウム 1 mL/min コンスタントフロー
カラム温度	40℃(5 min)→(20℃/min)→ 350℃ (10 min 保持)
検出器	水素炎イオン化検出器 (FID)
検出器温度	350℃

3. 結果および考察

3-1 試験片の作製

油分の付着・洗浄評価に関する相談をいただいた複数の県内企業に調査をしたところ，ステンレスのプレスに関する内容が多かった。そこで試験片の材質は SUS304 とし，付着油はプレス加工油を対象とした。また，実際

の製品を試験品とすると各種評価に不適であったり，場所によって付着量が異なったりするなどの問題が生じるため単純な板状の試験片とした。

均一に油分が付着した試験片の作製方法を検討した。接触角・ぬれ張力試験・赤外顕微鏡による反射測定はピンポイントでの評価となるため，試験片全体に均一に付着していないと測定部位によって結果が異なることが懸念される。

はじめにプレス加工油を直接塗布・拭き取ることで試験片を作製したが，この方法では目視で簡単に判別できる量が付着してしまった。そこで溶剤で油を希釈しての塗布を検討した。

まず，ジクロロメタンで希釈したプレス加工油（濃度 0.1 mg/mL）を 1 mL ピペットで滴下・乾燥するドロップキャスト法を試した。滴下直後は希釈溶液が丸く広がるが，溶媒の蒸発に伴って小さくなり，最後に小さな液滴になって乾燥し中心に油染みを生じた。乾燥に伴ってプレス油が濃縮，中心に集まってしまうため均一な付着は困難であった。

次にシリコーンゴムで作製した枠型（50×50 mm）を用いた溶液キャスト法を検討した。枠内に希釈溶液を注ぐと，ドロップキャスト法と異なり均一な厚みの溶液となるが，乾燥に伴って枠型付近に溶液が集まり枠型にそって染みが残った。これは表面張力が要因である。またシリコーンゴムからの溶出成分があることが判明し，この方法も不適であった。

適当な試料の作製には，均一な塗布・乾燥が必要であると考え，バーコーター（ワイヤーバー）による塗布・乾燥を検討した。バーコーターは芯棒に細いワイヤーを隙間無く巻き付けた器具であり，塗料やインクを一定の膜厚で塗布することができる。ワイヤー径によってその膜厚が決まり，塗装の試験などに利用されている（塗膜厚さとバーコーターNo の関係は表3を参照）。

ジクロロメタンで希釈したプレス加工油（濃度 0.1 mg/mL）0.5 mL を滴下後直ちにバーコーターで塗り広げた。ジクロロメタンは揮発速度が速いため，バーコーターで塗り広げる速度が遅いと（10 mm/秒以下），広がる前に乾燥してしまい均一に塗布できなかった。溶媒としてジエチルエーテルを用いた場合も同様であり，安定して塗り広げるためには 100 mm/秒である必要があった。また均一に塗布されていても安定して均一に揮発せず，細かな無数の液滴となって乾燥し，プレス加工油の染みが点々と残ることもあった。揮発速度と加工油の溶解性を考慮して各種溶媒を検討した結果，ヘキサンが最も適当であった。最終的には，プレス加工油を 10 mg/mL でヘキサンに溶解した試験液を作製し，100 mm/

秒程度の速度で塗り広げることで全面に付着した試験片が作製できた。試験片端部で不均一な部分が目視で確認できるが、それ以外では目視では全く分からない程度であり、おおむね均一であると判断した。

乾燥前の塗工膜厚（Wet 膜厚）と試験液濃度から計算した単位面積当たりの付着量 $[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$ 、さらにプレス加工油の密度 $0.808 \text{ g}/\text{cm}^3$ により計算した付着油分の膜厚 $[\mu\text{m}]$ は表 2 のようになった。このプレス加工油の不揮発分は 15 wt%であり、塗布後の時間経過で揮発分は減少していると考えられる。そのため、各種評価には塗布後室温で 48 時間以上経過した試験片を使用した。

表 2 バーコーターと付着量・付着膜厚

バーコーター (No)	Wet 膜厚 [μm]	付着量 (計算値) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	付着膜厚 (計算値) [μm]
#2	4.6	4.6	0.057
#4	9.1	9.1	0.11
#6	13.7	13.7	0.17

トリアコンタンについてもほぼ同様の方法で試験片を作製した。試験液濃度は $1 \text{ mg}/\text{mL}$ であり、プレス加工油の 1/10 の濃度で実施した。

3-2 接触角の評価

バーコーターでプレス加工油を塗布した試験片の水接触角を測定した。結果を図 6 および表 3 に示す。ジクロロメタンで洗浄した試験片の接触角は 79° であった。一方プレス加工油が塗布されると、塗布膜厚の厚さ順に 83° (#2), 86° (#4), 87° (#6)と大きくなり付着量と相関があった。ただし、測定箇所によるバラツキが大きく、再現性のあるデータとするため測定点を増やし、10 カ所の測定結果の平均値を採用した。

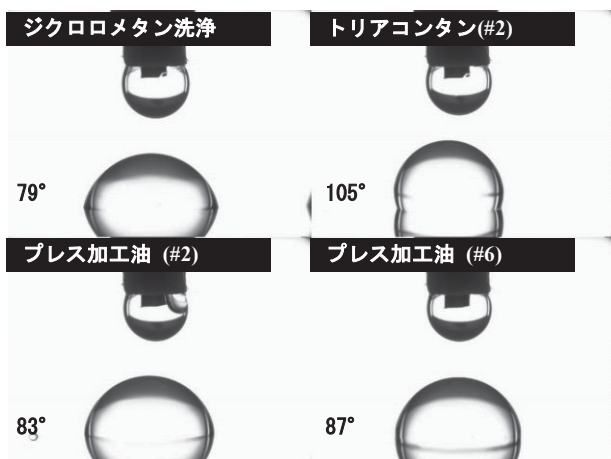


図 6 水接触角測定

また、トリアコンタンとプレス加工油の#2 のバーコーター塗布試料と比較すると、トリアコンタンは塗布試験液の濃度が 1/10 (したがって付着量も 1/10) であるにもかかわらず大きい値を示した。トリアコンタンは鉱物油のモデル加工物として比較したが、今回使用したプレス加工油とは挙動が異なった。トリアコンタンは不揮発性で塗布時の付着量がそのまま維持されたが、プレス加工油は大部分が揮発し一部の不揮発成分のみになったことが原因と考えられる。

表 3 接触角結果

試験片 (バーコーターNo)	接触角 (平均値) [$^\circ$]
ジクロロメタン洗浄	79
プレス加工油 (#2)	83
プレス加工油 (#4)	86
プレス加工油 (#6)	87
トリアコンタン (#2)	105

3-3 むれ張力試験

むれ張力試験は JIS K 6768:1999 「プラスチックフィルム及びシート-むれ張力試験方法」に規定されている。本来プラスチックフィルムの塗装・接着のための表面改質度合いを評価するための規格であるが、表面の洗浄度は水などの液体の付着状態（むれ性）に影響することから洗浄評価にも利用できる。むれ張力試験液は市販されており、その液の表面張力の単位は mN/m で表される。

市販むれ張力試験液を試験片に塗布し、ぬれた場合とぬれない場合の様子を図 7 に示す。



図 7 むれ張力試験

(左：ぬれている 右：ぬれていない)

JIS 規格では塗布 2 秒後の状態で判断することになっている。むれ張力試験液はエチレングリコールモノエチルエーテルとホルムアミドの混合液に着色剤が添加された有機溶剤であり、短時間で揮発して状態が変わってし

まうため手早く評価する必要がある。また、12 μm 塗布可能なバーコーターを用いるよう記載されており、適用可能な試験品形状が制限されるが、同規格には「同じ結果が得られるならば、代替として綿棒又はブラシを使用してもよい」ともあり、綿棒の利用が簡便であった。

この方法で評価した結果を表4に示す。おおむね水接触角に対応する結果となったが、「ぬれている・いない」の判断が難しいことが多かった。特に綿棒で塗り広げる場合は再現性が悪く慣れが必要であった。この点は市販のブランクのフェルトペンを利用し、ぬれ張力試薬をインクとして充填、後述のダインペンを自作することで安定した塗布を可能にすることができた。

表4 ぬれ張力試験結果

ぬれ張力 試薬 mN/m	試験片				
	ジクロロ メタン 洗浄	プレス加工油			トリア コンタン
		#2	#4	#6	#2
30	○	○	○	○	○
31	○	○	○	○	△
32	○	△	△	△	×
33	○	△	×	×	×
34	○	×	×	×	×
35	○	×	×	×	×
36	×	×	×	×	×
37	×	×	×	×	×
38	×	×	×	×	×

○：ぬれている △：中間 ×：ぬれていない

また、ぬれ張力試験液をペン型にしたダインペンとよばれる海外製の製品が市販されており入手可能である。溶剤系は揮発しやすいので、水系の市販ダインペン (Water-Based EnerDyne Pens) を入手して、市販ぬれ張力試薬と比較した。ダインペンによるぬれ張力試験を図8・9に示す。



図8 ダインペンによるぬれ張力試験
(左：ぬれている 中央・右：ぬれていない)

ぬれ張力試薬は1 mN/m単位で入手できるが、ダインペンは2~3 mN/m刻みとなっている。そのため同じ数値で比較はできないが、プレス加工油・トリアコンタンともに同程度の結果となった。1 mN/m単位で評価できない欠点はあるものの、ペン型であるため簡単に安定して塗布・評価が可能であった。また水系の試薬であるため揮発せず、ある程度時間が経っても変化しない。従って安定して判断しやすく利用価値は高いと思われる。

ぬれ張力は表面形状（表面粗さなど）の影響も受けるが、今回はすべて同じ試験片を使用して比較しているため特に考慮しなかった。

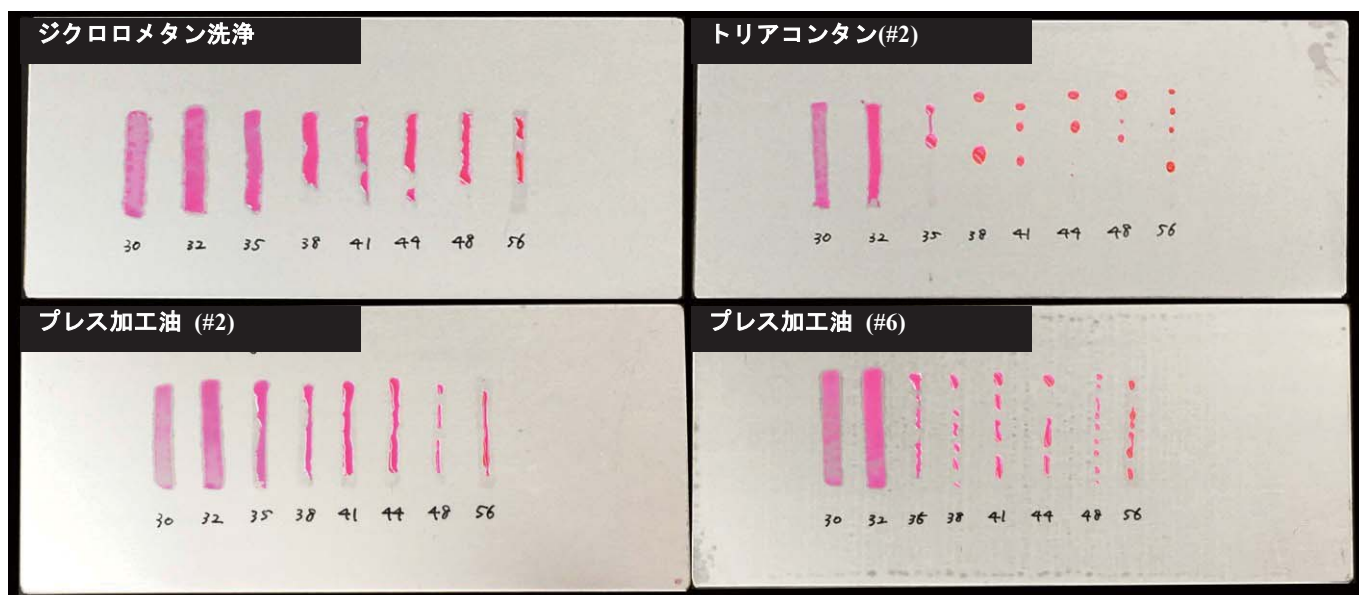


図9 ダインペンによるぬれ張力試験

3-4 赤外分光分析

赤外分光分析は微量の有機物の検出に有効な分析手法の一つである。洗浄評価においては、試料から付着物を溶媒抽出で回収し溶液セルで吸光度を測定、標準試料の測定結果から作成した検量線により定量する手法が主に用いられる。また赤外顕微鏡（顕微鏡型の赤外分光分析装置）では、金属など赤外線を反射する試料表面に付着した有機物を反射法で直接測定が可能である。この方法では金属部品を直接測定することで付着油分の有無が判別できる。この付着油分の検出限界確認を目的に、試料をそのまま反射法で測定した。付着量が少ないため、高感度な狭帯域 MCT 検出器(N-MCT)を使用して、作製した試験片でプレス加工油の付着量が最も多い#6 を測定したが全くピークが検出されなかった。そこでより微量の付着物が検出できる高感度反射法(RAS 法)により再度測定したがこちらも全く検出できなかった。プレス加工油および RAS 法により測定した赤外吸収スペクトルを図 10 に示す。水接触角やぬれ張力試験では差が認められたが、赤外顕微鏡による表面直接測定では検出できず、洗浄評価法としては適当でないと判断された。定性的な判断ではあるが、赤外顕微鏡による表面直接測定は目視で油染みが確認できるほどの付着量がなければ検出できなかった。

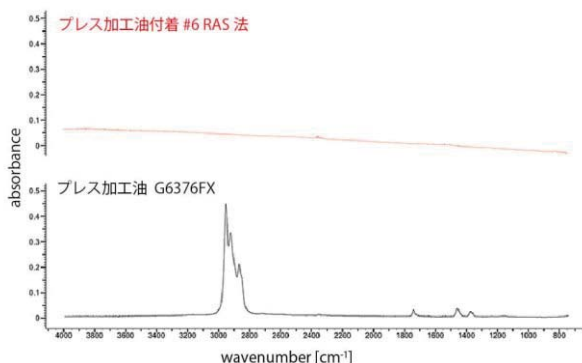


図 10 付着試料および加工油の赤外吸収スペクトル

3-5 ガスクロマトグラフによる定量分析

2-6の試験条件にて分析したところ、リテンションタイム 25-32min付近にプレス加工油に由来すると思われるピーク群が検出された(図11)。これら検出されたピーク群は2回目以降の測定でピーク強度が高くなり、また測定後に洗浄しても消失せず定量が困難であった。注入口(シリンジ、セプタム、インサート等)の洗浄、部品交換をおこなってもピークが消失しなかったため、おそらくカラム入口部分に高沸点成分を中心に試料が残留したと推測される。プレス加工油のSDSでは沸点200℃以上、不揮発分が15%となっており、この不揮発成分が

高沸点であることがGCでの定量が困難な理由と考えられる。今後の対応としては、①より高温に対応したカラム等による測定、②GCでの定量にこだわらず、抽出試料の赤外や紫外の吸光度からの定量などを検討する。

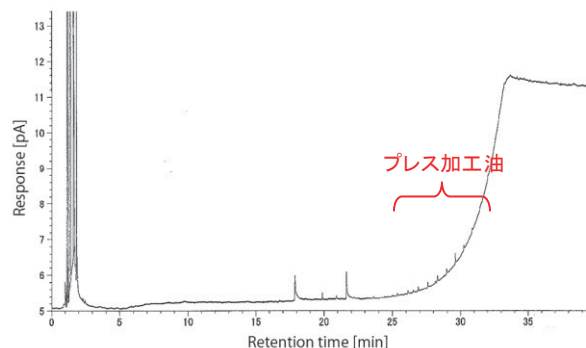


図11 プレス加工油のGC-FIDクロマトグラム

4. 結 言

SUS304 板とプレス加工油を対象とし、バーコート法により油が付着した試験片を作製した。①水接触角、②ぬれ張力試験、③赤外分光分析、④ガスクロマトグラフ測定により、洗浄度を評価した。水接触角とぬれ張力試験は推定付着量に対応して変化しており、簡便な洗浄評価法として利用可能であった。赤外分光分析では赤外顕微鏡により試験片表面の付着油分を直接測定したが、微量のため検出できなかった。ガスクロマトグラフは残存油分が高沸点と推測され分析は困難であった。簡便な接触角・ぬれ張力試験の有効性を示すことはできたが、定量的な評価は不十分であった。定量的な評価に関しては引き続き検討する。

参考文献

- 1) 日本産業洗浄協議会編:現場で役立つ洗浄評価法(丸善出版), pp.10-106 (2013)
- 2) 柳川敬太:自動車部品における洗浄のニーズと当社の環境への取り組み, デンソーテクニカルレビュー, Vol.14, pp.128-133 (2009)
- 3) 宮本達也, 伊藤伸広, 中塚朝夫:工業洗浄における洗浄度評価技術に関する研究, 宮城県産業技術総合センター研究報告, No.1, pp.15-21 (2002)