

# 工業部品の洗浄評価に関する研究（第2報）

三神武文・三井由香里・奥山裕二<sup>\*1</sup>・小林規矩夫<sup>\*1</sup>

## Study on the Cleaning Evaluation of Industrial Components (2nd Report)

Takefumi MIKAMI, Yukari MITSUI, Yuji OKUYAMA<sup>\*1</sup> and Kikuo KOBAYASHI<sup>\*1</sup>

### 要 約

多くの工業部品の機械加工（切削，プレス，ダイカストなど）においては種々の加工油が使用され，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，加工油の残留は外觀不良や後工程（めっき・塗装・溶接など）で不良の原因となり，これら不良の技術相談・依頼試験は非常に多い．近年では品質要求が高まり，従来問題とされなかった残留が問題となることも増えている．また，優れた洗浄力を有する塩素系溶剤から低環境負荷の洗浄剤（炭化水素系や水系）への切り替えが進んでおり，仕上りの評価や洗浄工程管理の必要性も増している．これらの高まる品質要求に応えるため，企業の現場では簡便な洗浄評価法が必要とされている．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．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に分類される．

要求される洗浄度は様々であるが，加工油の残留は外觀不良や後工程（めっき・塗装・溶接など）で不良の原因となる．近年では品質要求が高まり，従来問題とされなかった微量加工油の残留でも問題となることも増えている．また，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が，これらは環境への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．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の問題が起きやすい．これら種々の不良や問題に関する

企業から技術相談・依頼試験は非常に多い．

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り，洗浄対象の洗浄度評価が重要である．洗浄評価にはさまざまな方法<sup>1)</sup>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分析など）には高額な分析機器を用いる必要がある上に時間がかかる．一方で多くの現場で用いられる簡単な評価（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た．前報<sup>2)</sup>から対象となる加工油と材料を広げ，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．

現場で用いることが可能な手法としては，前報で有用と判断した水接触角，ぬれ張力試験を引き続き検証した．分析機器による定量的な評価手法としては，溶媒抽出によるUVとIR吸光光度分析を検証した．これらの両面の評価により，現場で判断のしやすい評価手法としての提案を目指した．

### 2. 実験方法

#### 2-1 試験片

試験片としてTP技研製の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

<sup>\*1</sup> 株式会社山梨県環境科学検査センター

工は特に行っておらず購入したままの状態で使用した。材質として、前報の SUS304 に加え、純銅の C1050、黄銅の C2680、純アルミの A1050、アルミ合金の A5052 を用意した。



図 1 使用した試験片

左から SUS304, C1050, C2680, A1050, A5052

## 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ビーカーに入れ、超音波洗浄器（東京硝子器械 FU-16C, 周波数：28kHz）で 5 分間洗浄した後、風乾しデシケータに保存した。

付着成分としては各種の加工油を対象とし、県内企業数社から提供いただいた加工油を用いた。使用した加工油の一覧を表 1 に示す。

表 1 使用した加工油

加工油種類	メーカー	型番
プレス加工油	日本工作油（株）	G-6231F <sup>※1</sup> G-6316F <sup>※2</sup> G-6376FX <sup>※2</sup>
	JXTG エネルギー（株）	ユニプレス テラミ DP68 <sup>※3</sup>
水溶性 切削油	藤本油化（株）	レーヌ FU60 <sup>※4</sup>
ダイカスト 離型剤	ユシロ化学（株）	AZ440W <sup>※5</sup>

※1 無洗浄プレス加工油（完全乾燥型）

※2 乾燥性打抜油, ※3 非塩素系深絞り加工油

※4 難削材加工用（合成エステルベース）

※5 水溶性離型剤, 汎用塗装品用（ワックス系）

油分の付着方法は、バーコーターを用いて試験液を試験片全体に塗り広げて試験片を作製した。

使用した各種溶剤（アセトン、エタノール、ヘキサン、四塩化炭素、ジクロロメタン）は関東化学の HPLC グレードを購入したまま使用した。

## 2-3 接触角の評価

携帯式接触角計（マツボーPG-X, 図 2）を使用し評

価した。純水 2.5  $\mu\text{L}$  を滴下し 10 秒後の静的接触角を測定した。試験片の 10 カ所を測定し、結果を算出した。



図 2 携帯式接触角計

## 2-4 ぬれ張力試験

ぬれ張力試験は市販ダインペン（Enercon Industries Corporation: Water-Based EnerDyne Pens）を使用した。油分付着試験片にダインペンでラインを引き、使用説明書どおり液膜が破れを生じないで 4 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。使用したダインペンを図 3 に示す。



図 3 ダインペン

## 2-5 紫外可視吸光分析

紫外可視分光光度計（島津製作所 UV-1800）を使用し、1 cm $\times$ 1 cm の石英セルを使用して測定した。

## 2-6 赤外吸光分析

ST ジャパン製の組立溶液セル（Demountable FTIR Liquid Cell）を使用し、赤外分光分析装置（日本分光 FT/IR6100）により測定した。窓板は KBr で 1.0 mm のスペーサーをセットして測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 試験片の作製

前報ではステンレスのプレス加工を想定し、加工油として油性のプレス加工油を、材質として SUS304 を使用した。今回はより広い加工油と材質を対象とした。

加工油としては、油性のプレス加工油 4 種、水溶性の切削油 1 種、ダイカスト離型剤 1 種を県内企業に提供い

ただいた。

材質としては、鉄系は SUS304 のみであるが、銅系では純銅の C1020 と切削加工でよく用いられる黄銅の C2680、アルミ系では純アルミの A1050 とアルミ合金の A5052 を対象とした。ダイカスト用に ADC12 の試験片を用意する予定であったが、試験片形状等の条件が同じものを用意できなかった。

加工油付着試験片は、前報で確立した溶剤で希釈した加工油をバーコーターで塗布する方法を採用して作製した。今回の塗布には、小型のバーコーターである、松尾産業（株）の Select-Roller（幅 60 mm）を使用した。通常の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のため、ワイヤー間に塗布物が残留しやすい。一方で Select-Roller は巻き付けたワイヤー同等の形状で加工で表面に設けてあるため、塗布物の残留が少なくクリーニングが簡単である。今回は様々な加工油を対象としており、適した器具である。



図 5 使用したバーコーター

前報で塗布用の溶剤を検討した結果、ヘキサンが優れていたため、表 1 の加工油をヘキサンの溶解し、上述のバーコーターで試験片に塗布した。今回は付着量による影響の評価よりも、加工油の種類と材質による違いの検証を主目的としており、濃度は 1 mg/mL の 1 水準のみとした。

プレス加工油はすべて容易にヘキサンに溶解し、塗布後は均一に乾燥した。水溶性切削油・ワックス系離型剤は若干懸濁しており、完全には溶解していない様子が見て取れたが、バーコーターで塗布・乾燥したところ、プレス加工油と同じようにきれいに乾燥し、均一に加工油が付着していると判断した。

バーコーターの設計上の塗工膜厚（wet 膜厚）と試験液濃度から単位面積当たりの付着量[ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]を算出、さらに加工油の密度により付着油分の膜厚[ $\mu\text{m}$ ]を計算すると、表 2 のように非常に微量となっている。実際には加工油に揮発分があるため、この量より少なくなると考えられる。今回は塗布 10 分後で合わせて評価している

が、揮発分の制御は困難で付着量のバラツキが生じている可能性はある。

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 [ $\mu\text{m}$ ]	付着量 (計算値) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	付着膜厚 (計算値*) [ $\mu\text{m}$ ]
OPS-02 #1	2.0	0.2	0.0025

\*加工油の密度を  $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$  として計算

### 3-2 接触角の評価

バーコーターで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 に示す。水接触角は経験上バラツキが大きいので、出来るだけ条件（試験片表面の清浄度や粗さなど）を同じにするため、洗浄した試験片の半分だけに加工油を塗布し、同一の試験片内で洗浄面と加工油塗布面を測定して比較した。試験片素材は、SUS304、C1020、C2680、A1050、A5052 を、加工油はプレス加工油の G-6376FX、ユニプレステラミ DP68、水溶性切削油のレーヌ FU50、ダイカスト離型剤の AZ440W を使用した。離型剤はアルミ素材のみで評価した。

プレス加工油 G-6376FX と DP68 を塗布した各種材料では、塗布面の水接触角は逆の傾向であった。DP68 塗布面の水接触角は大きくなる傾向であり、特に SUS304 では有意な差が見られたが、それ以外の材質はバラツキの範囲内の差であった。一方で G-6376FX 塗布面の水接触角は小さくなる傾向であった。一般的に、金属表面に油が付着すれば水をはじき接触角は大きくなると予想される。水接触角が低下した要因としては、今回の試験片の付着油分は微量なため、加工油の添加成分などが影響したと考えられる。

水溶性切削油レーヌ FU60 を塗布した各種材料では明らかに水接触角が低下した。レーヌ FU60 は水で希釈しエマルジョンとして使用するタイプであるため、水との親和性が高い。金属表面に塗布することで水が広がりやすくなり、水接触角が低下したと考えられる。

離型剤 AZ440W を塗布したアルミ系試験片では、水接触角は大きくなる傾向であった。AZ440W はワックス系の離型剤であり、水で希釈してエマルジョンとして使用する。同じエマルジョンとして使用する水溶性切削油では塗布すると接触角が低下したが、傾向は逆であった。

これら結果から、油の種類によっては水接触角が向上したり、低下したりすることが判明した。単純に油分が付着すると水をはじきやすくなり、水接触角が大きくなるとは限らないということになる。また、材質によっては同じ加工油でも有意な差を生じない場合があった。付

着量を 100 倍以上と極端に増やせば、当然有意な差が確認できた。したがって、材質と加工油の組み合わせによって接触角の感度が異なるといえる。接触角による評価は、加工油・材質に合わせて検討が重要であった。

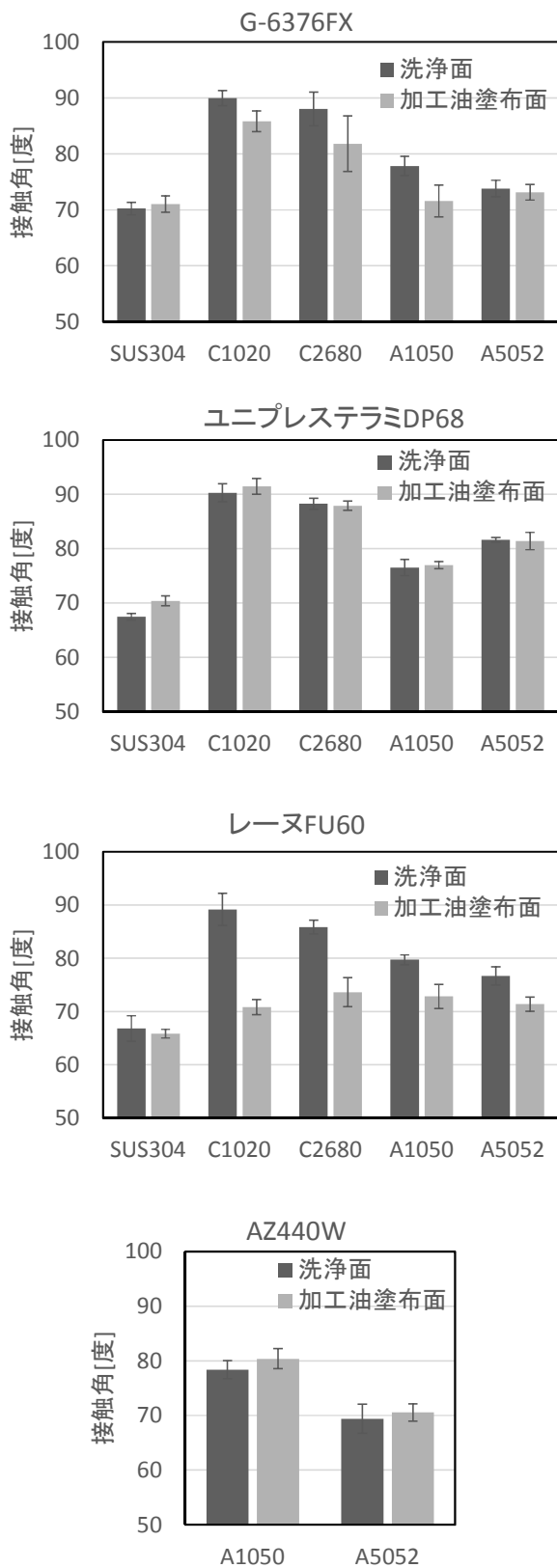


図 6 水接触角測定の結果

水に親和性の高い物質が付着すると接触角が低下するのであれば、界面活性剤も影響すると思われる。界面活性剤を含む水系洗浄剤は多く、部品表面に界面活性剤が残留する可能性があり追加で調査した。アルカリのみと、アルカリ+界面活性剤の洗浄剤(脱脂剤)で、SUS試験片を洗浄したところ、図7のように明らかに界面活性剤入りの洗浄剤で接触角が低下した。このような場合も、接触角による評価は注意が必要と判明した。

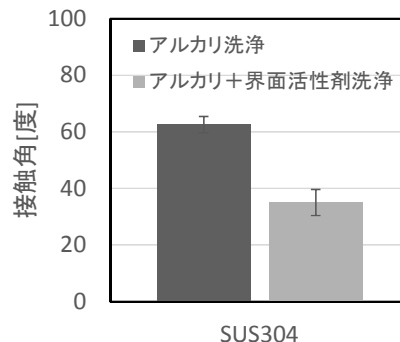


図 7. 界面活性剤の水接触角測定への影響

### 3-3 むれ張力試験

JIS に規定されているむれ張力試験 (JIS K 6768:1999) は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。前報でプレス加工油塗布の SUS304 試験片で有用な方法であることが分かった。特に水系の市販ダイペン(図 3)は試験片にラインを引くだけのため、現場での評価に利用しやすい。今回は様々な加工油や材質に対しても有用な方法であるか検証した。水接触角と同じく、洗浄した試験片の半分だけに加工油を塗布し、同一の試験片内で洗浄面と加工油塗布面にまたがるようにダイペンでラインを引いて比較した。試験片素材は、SUS304, C1020, C2680, A1050, A5052 を、加工油はプレス加工油の G-6376FX, ユニプレステラミ DP68, 水溶性切削油のレーヌ FU50, ダイカスト離型剤の AZ440W を使用した。離型剤はアルミ素材のみ評価した。その様子を図 8 に示す。

写真では分かり難いかもしれないが、上半分を洗浄面、下半分を加工油塗布面としたことで、判別が容易であった。SUS304 では「はじく」のではなく「ラインが細くなる」ことで差があった。他の材質では「はじく」様子が見て取れ、加工油の有無が容易に判別できた。「ユニプレステラミ DP68 塗布の A5052」, 「レーヌ塗布の A1050」の例がわかりやすい。材質と加工油種類で、差異の出る「むれ張力」は異なるものの、いずれの組み合

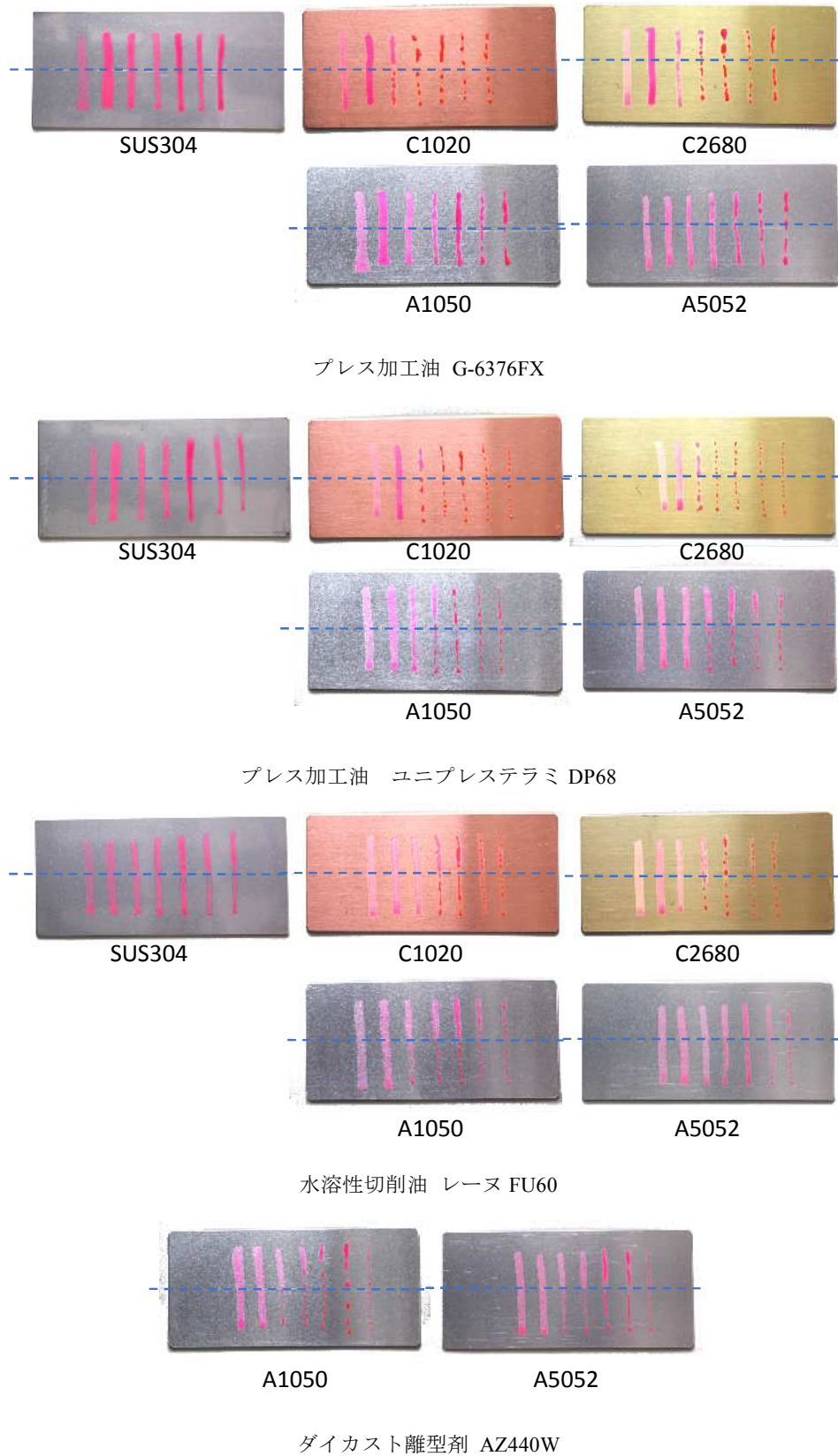


図 8 ダインペンによるぬれ張力試験（上側が洗浄のみ，下側が洗浄⇒加工油付着）

左から，30 mN，32 mN/m，35 mN/m，38 mN/m，41 mN/m，43 mN/m，48 mN/m

注 ダインペンでラインを引いてから写真を撮るまでに多少時間がかかっており，本来判断すべき4秒後の様子とは若干異なる



合わせでも有効であることが確認された。

また、水接触角は加工油によっては低下する（ぬれ性が良くなる）ことがあったが、ぬれ張力試験ではいずれの加工油でもぬれ張力が低下し、ぬれ性が悪くなった。このことから、ダイペンによるぬれ張力試験は、加工油の種類によらず広く適用できる可能性が示された。

### 3-4 紫外 (UV) 吸光度法

一般的な炭化水素系の加工油は紫外領域（250 nm～300 nm 程度）に吸収を持つといわれている。その紫外領域に吸収を持つ抽出溶剤は当然使用できないので、まず溶剤の紫外吸光スペクトルを測定した。紫外検出器を有する高速液体クロマトグラフィーで使用する溶剤も同様のため、HPLC 用の各種溶剤を使用した。また、東ソー（株）が販売している高性能炭化水素系洗浄剤 HC-UV45<sup>3)</sup>も合わせて測定した。結果を図 9 に示す。

この結果から、アセトンは紫外領域に吸収を有し不適である。ヘキサンやエタノールが紫外領域での吸収が小さく適しており、ジクロロメタンは 250 nm、四塩化炭素は 280 nm、HC-UV45 は 260 nm 以上の領域であれば使用可能であった。ヘキサンが最も吸収が小さかったため、各加工油をヘキサンで 1 g/L に希釈してスペクトルを測定した。結果を図 10 に示す。プレス加工油ユニプレステラミ DP68、水溶性切削油レーヌ FU60、ダイカスト離型剤 AZ440W の 3 種は 260-280 nm に、プレス加工油 G-6376FX は 230 nm に弱い吸収ピークを有する。一方で、プレス加工油 G-6316F と G-6231F はほとんど吸収を持っておらず、ヘキサンとほぼ同じスペクトルのため、紫外吸光度法での定量分析は困難であると分かった。

ユニプレステラミ DP68 を例に、ヘキサンで希釈し濃度を変更してスペクトルを測定した結果を図 11 に示す。また、極大波長の 260 nm の吸光度で検量線を作成すると図 12 となり、10 mg/L 程度まで定量可能であった。

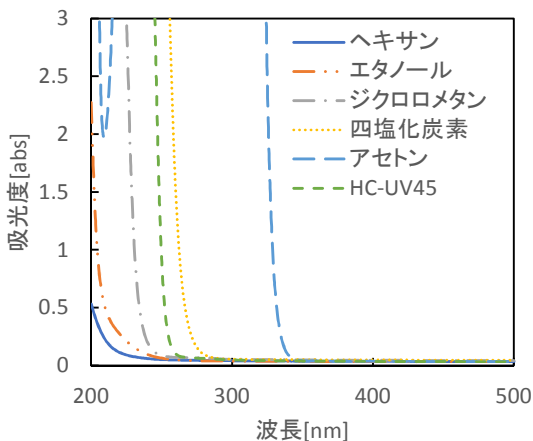


図 9 各種溶剤の紫外吸光スペクトル

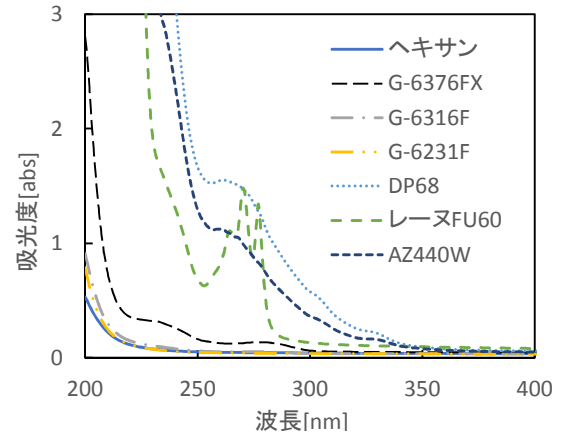


図 10 ヘキサン希釈加工油の紫外吸光スペクトル

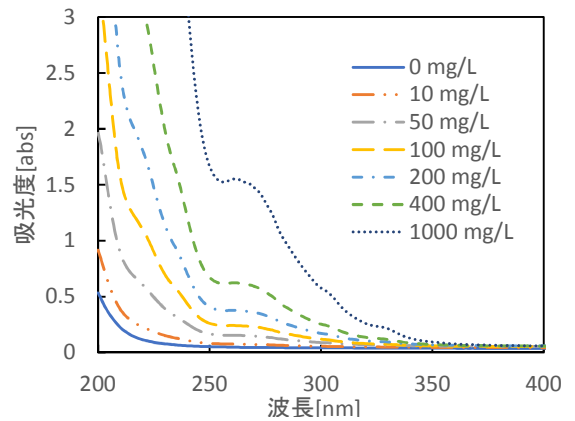


図 11 希釈した DP68 の紫外吸収スペクトル

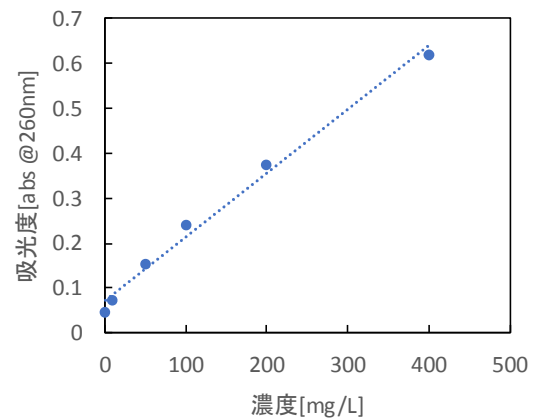


図 12 ユニプレステラミ DP68 の検量線

紫外吸光度法は、紫外領域に吸収を持つば有用な定量方法であるが、加工油によっては紫外領域に吸収を持たず評価できないものもあることが判明した。

### 3-5 赤外 (IR) 吸光度法

各種加工油および代表的な溶剤の赤外吸光スペクトルを図 13 に示す。

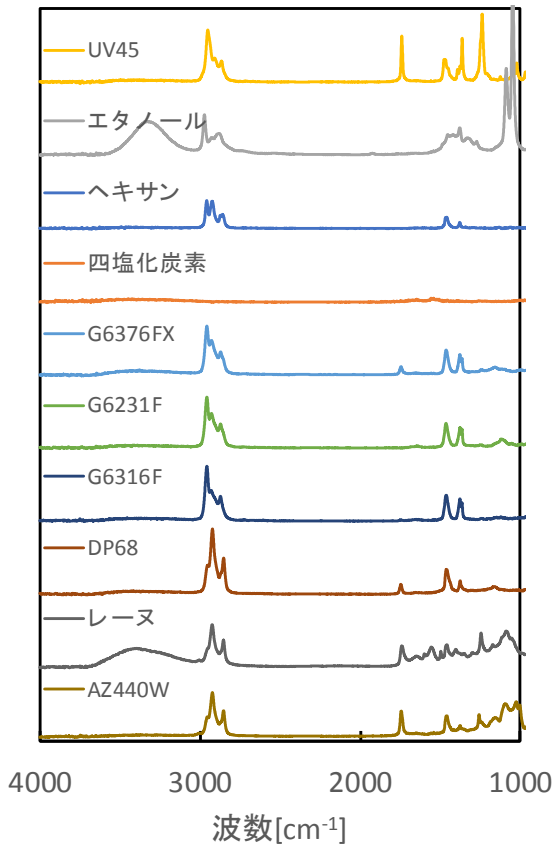


図 13 加工油及び溶剤の赤外吸収スペクトル

プレス加工油はいずれも炭化水素が主成分であり、水溶性切削油とダイカスト離型剤はエステル系の成分と推測された。これらに共通して有するピークは 2900～3000  $\text{cm}^{-1}$  の強い C-H 伸縮振動の吸収である。これ以外には、1450  $\text{cm}^{-1}$  付近の C-H 変角や 1720  $\text{cm}^{-1}$  付近の C=O 伸縮振動に由来するピークも示すが、共通して高感度で分析が可能なのは 2900～3000  $\text{cm}^{-1}$  の強い C-H 伸縮振動のピークである。このピークを使用して評価するには、C-H の吸収を有さない溶剤を使用して測定する必要があるため、溶剤として C-H の吸収を持たない四塩化炭素を選択した。

水溶性切削加工油レーヌ 60 を例に、抽出溶液を想定して濃度を変化させて四塩化炭素に溶解し、液体セル (1 mm スペーサー) で測定した 2900  $\text{cm}^{-1}$  付近の赤外吸収スペクトルを図 14 に示す。

この領域では四塩化炭素はほとんど吸収をもたず、加工油のみの吸収であり、濃度の上昇にともなって吸光度が増加していた。2930  $\text{cm}^{-1}$  での吸光度で検量線を作成すると図 15 のようになり、100 mg/L 以上での定量分析が可能であった。1 mm スペーサーで測定するために必要な溶剂量は 0.5 ml 程度であり、濃縮を併用することで赤外吸光度法は微量の油を評価可能であった。なお、紫外吸光度法でセルの光路長 1 cm に対し、赤外吸光

光度法では 1 mm である。より微量の定量のためには、より光路長の長いセルを使用する必要がある。

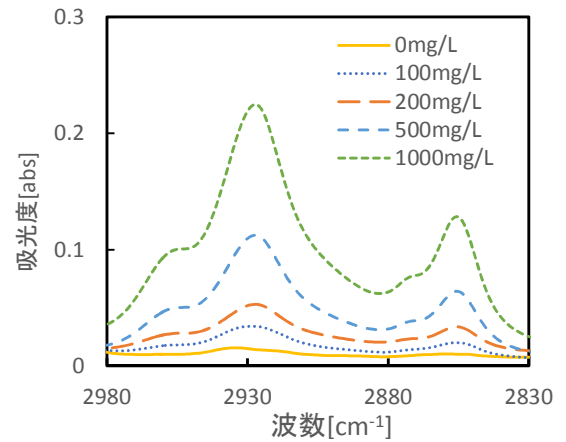


図 14 FU60 の各種濃度での赤外吸収スペクトル

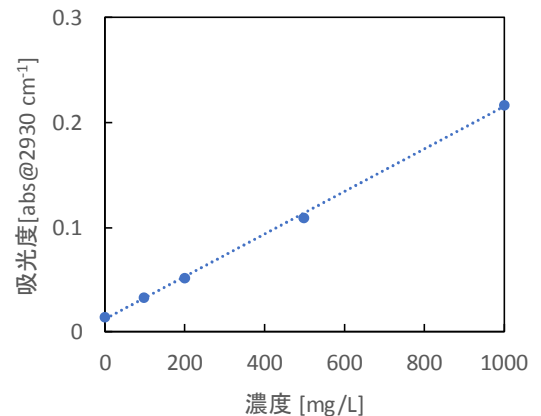


図 15 FU60 の検量線

四塩化炭素は劇物であり、化審法では第二種特定化学物質に指定され、また PRTR 法では第 1 種指定核物質でもあることから、できれば使用は避けたい溶剤である。したがって、実際に試験片の付着量を測定するには、アルコール類・アセトン・ヘキサン等で抽出、エバポレータで溶剤類を留去したのち、最小量の四塩化炭素で回収して測定の方が望ましい。ただし、この際の溶剤による抽出効率の差は注意が必要である。実際に加工油付着試験片 (SUS304, 水溶性切削油レーヌ FU60・ユニプレステラミ DP68) を対象にヘキサンに浸せきして抽出したところ、ユニプレステラミ DP68 は予想値に近い値となったのに対し、水溶性切削油レーヌ FU60 は予想値の約 6 割と低かった。レーヌ FU60 はヘキサンへの溶解性が良くないためと考えられる。複雑形状の部品ではより抽出効率が低下することもあるため、溶解性を考慮すると同時に、超音波を併用するなどの工夫も重要と考えられる。

## 4. 結 言

様々な加工油（プレス油，水溶性切削油，ダイカスト離型剤）と材料（ステンレス・銅・アルミニウム）を対象とし，バーコート法により加工油が付着した試験片を作製し，水接触角・ぬれ張力試験で評価した．水接触角での評価はバラツキが大きく，加工油と材質の組み合わせによっては，有意な差が見られない場合があった．ぬれ張力試験は簡単な方法ながら，いずれの組み合わせでも有効であった．また紫外吸光光度法・赤外吸光光度法により，各種加工油の分析条件を検討し，定量評価可能であることを示した．

現場で使われる加工油・材料は様々で検証は必要であるが，紫外・赤外吸光光度法で定量評価した後，ダインペンでのぬれ張力試験を適用すれば，簡便でより正確な洗浄評価が実施可能であることが示された．

## 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，東京），pp.10-106（2013）
- 2) 三神武文，三井由香里，宮川俊介，小林規矩夫：工業部品の洗浄評価に関する研究，山梨県産業技術センター研究報告，No.31，pp.88-93（2017）
- 3) 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）