

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-1074

軸受鋼に付着した防錆油の洗浄法に関する研究
第一報 溶剤およびアルカリ洗剤による洗浄

西村 允 ・ 松井 昭彦

1990年7月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

1. 緒 言	1
2. 試 験 方 法	2
2.1 試験片および洗浄剤	2
2.2 洗 浄 工 程	3
2.3 表面清浄度の評価	3
3. 結果および考察	4
3.1 J I S規格の洗浄方法による表面清浄度	4
3.2 各種洗浄後の表面清浄度	6
3.3 粗い表面の洗浄	8
3.4 アルカリ洗浄に起因する汚染の除去	8
3.5 アルカリ洗浄による腐食	11
3.6 洗浄後の保管	11
3.7 残留した防錆油添加剤分子層の膜厚の検討	12
4. 結 論	17
参 考 文 献	17

軸受鋼に付着した防錆油の洗浄法に関する研究

第一報 溶剤およびアルカリ洗剤による洗浄*

西村 允** 松井昭彦***

Effective Cleaning of Oil-Protected Bearing Steel Examined by XPS

Analysis —Part 1— Cleaning by Solvents and Alkaline Cleaners

M. NISHIMURA and A. MATSUI

ABSTRACT

Tribological properties of solid lubricant films, wear life in particular, depend on film/substrate adherence which is, in turn, dependent on the cleanliness of a substrate. Even after through cleaning by various solvents, a trace of antirust oil can remain on a steel surface and prevent strong adhesion of a film to a substrate. Thus the importance of effective cleaning is recognized.

Bearing steels protected by an oil film containing barium sulphonate as an antirust agent were subjected to a variety of cleaning procedures using various solvents and alkaline cleaners. Types and levels of contamination caused by the oil, and by cleaners as well, were measured by use of an XPS apparatus. Obtained results are summarized as follows:

- (1) All cleaning procedures tested failed to remove an antirust agent layer from surfaces of bearing steel. Procedures including alkaline cleaners provided an exception: They were able to expose steel surfaces completely.
- (2) Contaminations with Na and C-OH were confirmed on steel surfaces after they were treated by alkaline cleaning. These contaminants were taken away by ultrasonic cleaning with ethanol.
- (3) Vapor degreasing with isopropanol caused carbon contamination.
- (4) The thickness of an antirust agent layer which remains on a bearing surface even after through cleaning with solvents is estimated to be about 2 nm. This corresponds to the thickness of a single molecular layer of barium sulphonate.

1. 緒 言

* 平成2年5月15日 受付

** 宇宙研究グループ

*** 研修生 三菱重工業(株)基盤技術研究所

固体潤滑膜の摩擦摩耗特性—特に摩耗寿命—は膜と基板との密着性に依存し、その密着性は基板面の清浄度に強く影響される^{1, 2)}。また油潤滑条件下で

も、小型精密軸受において鋼球や内外転走面の表面清浄度は潤滑剤の濡れ性に影響をおよぼし、軸受の信頼性や性能を左右する^{3, 4)}。よって、清浄面を得るための洗浄法を検討し表面清浄度を原子、分子レベルで把握することは重要である。

軸受鋼に代表される鉄鋼系摺動部材には錆止めのために防錆油が塗布されている。この防錆油を除去（いわゆる脱脂）するために、有機溶剤やアルカリ洗剤を用いた洗浄が行なわれる。

JISK2246「さび止め油」の中で洗浄方法について「温石油ナフサ、温無水メタノールの順に浸漬し、拭き取りに用いたガーゼに汚れが付着しなくなるまで洗浄する。」と規定してある。JIS規格ではこの洗浄に先だち表面を研磨することが規定されているが、実用機械でこれを実行することは不可能に近い。溶剤洗浄だけでは防錆油添加剤成分の微量の吸着層を除去できない⁵⁾。また、一般に脱脂のために用いられる溶剤はほとんどが有害物質であり、廃液処理も含めて無公害洗浄法が望まれている。

溶剤洗浄に対しアルカリ洗浄が脱脂に有効であることが明らかにされているが、表面との反応、腐食や洗浄による表面汚染については明確でない。従来用いられている濡れ性の評価だけでは表面清浄度を十分に評価しきれないと考えられる。

本研究は無公害洗浄法を研究することを最終目的として行われた。本報告では、溶剤およびアルカリ洗剤の洗浄能力をX線光電子分光分析(XPS)で評価した結果について報告する。すなわち、防錆油を塗布した軸受鋼試験片を種々の洗浄法により洗浄し、表面の残存物をXPSを用いて分析した。各種洗浄剤の脱脂力および洗浄による表面汚染の状態を比較し、さらに清浄面を得るための洗浄法の組合せを検討した。

なお第二報において低公害洗浄法を報告する予定である。

2. 試験方法

2.1 試験片および洗浄剤

(1) 試験片

試験片には鏡面仕上げした直径10 mmの軸受鋼

(SUJ2)ボールと研削仕上げ($R_{max} 20 \mu m$)した直径12 mm、厚さ4 mmのステンレス鋼(SUS304)円板を用いた。

(2) 洗浄剤

ハロゲン化炭素(塩素系)、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコールなどの溶剤およびアルカリ洗剤の中から表1に示す洗浄剤を選定し使用した。アルカリ洗剤は市販のものを用い、メーカー推奨の濃度で使用した。

表1 供試洗浄剤一覧

分類	洗浄剤名	成分
塩素系	トリクロルエチレン	$ClHC=CCl_2$
	トリクロルエタン	CH_3CCl_3
	フロン113	CCl_2FCClF_2
石油系	ベンゼン	C_6H_6
	ナフサ	C, H
	リグロイン	C, H
アルカリ系	アルカリA	—
	アルカリB	—
	NaOH2%水溶液	NaOH
その他	アセトン	CH_3COCH_3
	メタノール	CH_3OH
	イソプロピルアルコール	$(CH_3)_2CHOH$
	純水	H_2O

(3) 防錆油

防錆油は石油系基油にさび止め添加剤やその他の界面活性剤を添加したものであり、基油や添加剤の種類により分類される⁶⁾。金属表面上へは図1の模型図のように吸着し、錆の発生を防止する⁶⁾。

本研究では、もっとも多く用いられているバリウムスルホネートを添加剤主成分とした防錆油を使用した。

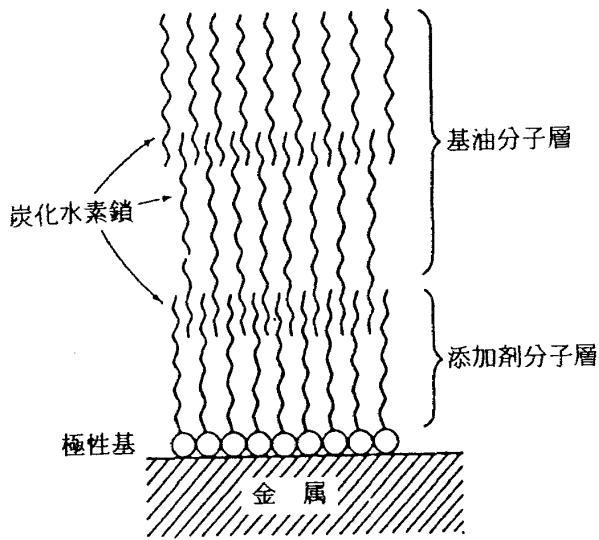


図1 金属表面上への防錆油の吸着模型図⁶⁾

2.2 洗浄工程

洗浄工程は次のようである。

(1) 前処理

試験片を防錆油中に浸漬するに先立って、リグロインで10分超音波洗浄し、続いてメタノールで30分（沸騰してから15分）超音波洗浄した。なお、超音波の振動数は41kHzである。超音波洗浄はキャビテーション効果を利用したものであり、油脂の脱離速度を単なる浸漬の約10倍に上げるが、脱脂力そのものに差はない⁵⁾。

(2) 防錆油浸漬

洗浄した試験片を防錆油中に浸漬した。バリウムスルホネートは室温で鋼表面に飽和吸着するのに20時間程度の時間を必要とする⁷⁾ことを考慮して、浸漬時間は24時間以上とした。その後大気中に24時間以上放置し溶剤を揮発させた。

(3) 洗浄

以上の工程を経た後、試験片を各種洗浄剤で所定の時間超音波洗浄し、さらに強制乾燥を行った。

水酸化ナトリウム溶液（NaOH2%）による電解洗浄では、アセトン、メタノールで各々10分間超音波洗浄を行ってから、3分間電解脱脂を行った。その後、アルカリ洗剤による超音波洗浄の場合と同様に直ちに水洗し、エタノールで水滴除去後強制乾燥した。

この他、イソプロピルアルコールによる蒸気洗浄も行い、洗浄法の組合せを検討した。蒸気洗浄に先

立ち試験片は冷風で冷やした。本研究で試験した代表的な洗浄工程を表2に示す。

なお、洗浄した試験片は速やかにデシケータ中に保管した。

表2 代表的洗浄工程

1	2	3	4
U.S. 15分	U.S. 5分	U.S. 5分	U.S. 5分
↓	↓	↓	↓
U.S. 15分	強制乾燥	水洗	水洗
↓	↓	↓	↓
U.S. 15分	V.D. 3分	強制乾燥	U.S. 3分
↓	↓		↓
強制乾燥	強制乾燥		強制乾燥
			↓
			V.D. 2分
			↓
			強制乾燥

注 U.S.: 各溶剤, 洗剤による超音波洗浄
V.D.: イソプロピルアルコール蒸気洗浄

2.3 表面清浄度の評価

各種洗浄剤の脱脂力及び洗浄による試験片表面の汚染などの清浄度の評価は、X線光電子分光分析装置（XPS: 島津製作所 ASIX-1000XL）で行った。

洗浄した試験片を、同時に10個取り付けられるサンプルホルダーに取り付け直ちに分析準備室に導入し真空排気した。その後、分析室（真空度 5×10^{-7} Pa以下）に移動させ、同一条件下で、複数の試験片を連続的に分析した。分析条件の一例を表3に示す。なお、分析元素は防錆油、洗浄剤、試験片の成分から選定した。また、分析室に備え付けた熱陰極型イオン銃によるArエッチングを用いて深さ分析を行った。エッチング条件としては、Ar圧 5×10^{-4} Pa, イオン銃電圧2kV, 電流20mA, イオンビーム走査幅11mmに固定した。この条件における鏡面仕上げしたSUS304のエッチング速度は0.25nm/minであった。

表 3 XPS 分析条件の一例

***** Analytical Group Condition *****

Mode	[ESCA]					
Group No.	[5]					
Group Name	[Surface Analysis of Steel after Solvent Treatment]					
X-ray Source	[Mg] - [10.0 kV] - [10 mA]					
STD No.	[0]					
STD Energy	[0.0]					
Scan No.	:	18	32	9	7	52
Element	:	Fe 2p _{3/2}	O 1s	C 1s	Ba 3d _{5/2}	Na 1s
Start	:	730.0	542.0	294.0	794.0	1077.0
Stop	:	700.0	526.0	280.0	776.0	1068.0
Step	:	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
Sampling	:	200	200	200	200	200
Repeat	:	2	1	1	1	1
Sensitivity	:	10.54	2.85	1.00	24.75	7.99
Maxcps	:	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Minimum%	:	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y Scale	:	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear
Charge Shift	:	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Plot Out	:	No	No	No	No	No
Marker	:	No	No	No	No	No
Scan No.	:	48	12	17	28	37
Element	:	Zn 2p _{3/2}	Cl 2p	F 1s	N 1s	S 2p
Start	:	1034.0	210.0	700.0	410.0	178.0
Stop	:	1014.0	192.0	680.0	392.0	156.0
Step	:	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Sampling	:	200	200	200	200	200
Repeat	:	1	1	1	1	1
Sensitivity	:	18.00	2.36	4.26	1.77	1.74
Maxcps	:	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Minimum%	:	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y Scale	:	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear
Charge Shift	:	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Plot Out	:	No	No	No	No	No
Marker	:	No	No	No	No	No

3. 結果および考察

3.1 JIS 規格の洗浄方法による表面清浄度

JISK 2246 「さび止め油」の中で洗浄方法について「温石油ナフサ、温無水メタノールの順に浸漬し、拭き取りに用いたガーゼに汚れが付着しなくなるまで洗浄する。」と規定してある。そこでまず、この洗浄方法でどの程度の清浄面が得られるかを調べてみた。なお、JIS 規格ではこの洗浄に先だち

表面を研磨することが規定されているが、ころがり軸受等の精密部品への適用を考慮して研磨は行わなかった。

(1) 防錆油添加剤成分の残留状態：Ba, Zn スペクトル

試験片は軸受鋼ボールとし洗浄方法は JIS 規格にしたがった。すなわち洗浄時間はナフサ 15 分、メタノールは超音波洗浄で沸騰するに十分な 30 分とした。

洗浄後の表面及び深さ方向の XPS スペクトルを
 図2に示す。(a)~(e)までそれぞれ, C, O, Ba, Zn,
 Fe 元素の存在を示すものである。縦軸の時間
 (min) はイオンエッチング時間であり, 表面から

の深さに相当する。

本研究で用いた防錆油は Ba スルホネートを添加
 剤主成分としているので, 図3の防錆油吸着前後の
 XPS スペクトルからも分かるように, Ba に着目

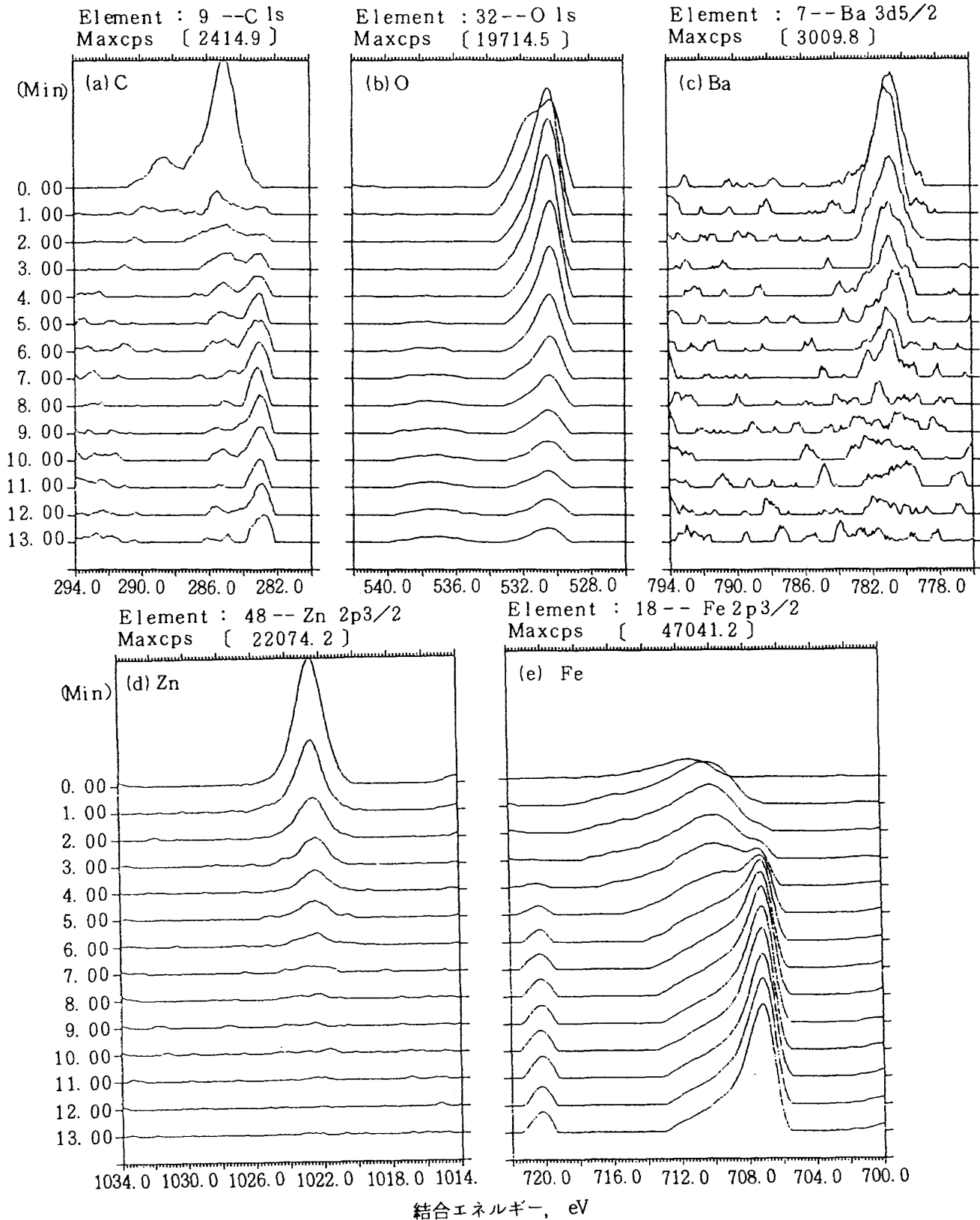


図2 ナフサ15分, メタノール30分洗浄後の深さ方向のXPSスペクトル
 (a)C, (b)O, (c)Ba, (d)Zn, (e)Fe

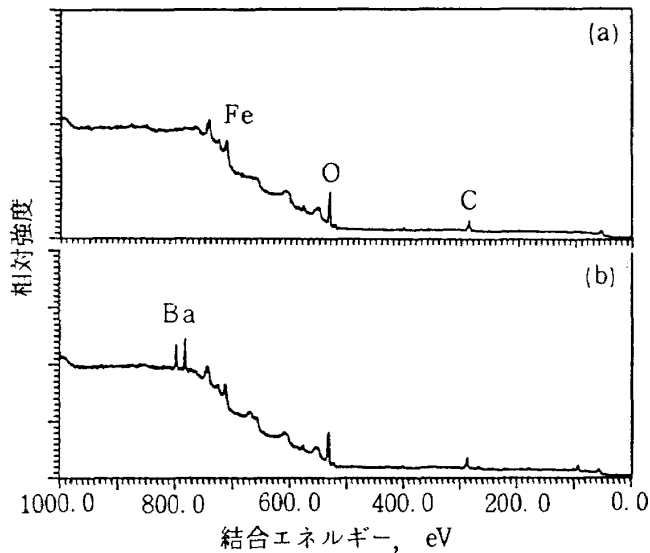


図3 防錆油吸着前(a), 後(b)の軸受鋼表面の XPS スペクトル

することにより防錆油添加剤の残留の有無を知ることができる。また、添加剤成分である Zn についても併せて分析している。(本図では測定範囲外のため示されていない。) 図2(c), (d)からわかるように、防錆油添加剤成分である Ba, Zn が検出されており、本法では完全に脱脂することができないことが分かる。

(2) C, O スペクトル

図2(a)に示す C スペクトルでは、C-C 結合 ($\sim 285.0 \text{ eV}$)⁸⁾ と O-C=O 結合 ($\sim 289.0 \text{ eV}$)⁹⁾ を示すピークが認められる。(b) のスペクトルでは、酸化鉄を示すピーク ($\sim 530.5 \text{ eV}$)¹⁰⁾ と、2~3 eV 高エネルギー側にブロードなピークが認められる。このブロードなピークは、スルホネート (RSO_3M) とカルボキシル基 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) を示していると考えられる¹¹⁾。

表面より深さ方向に見ていくと、深くなるにつれて C スペクトルでは C-C 結合を示すピークがなくなり、炭化物を示すピーク ($\sim 283.0 \text{ eV}$)¹²⁾ が現れる。O スペクトルでは、ブロードなピークがなくなり、酸化鉄を示すピーク ($\sim 530.5 \text{ eV}$) がシャープになった後、徐々にピーク強度が低下していく。

(3) Fe スペクトル

図2(e)に示す Fe スペクトルでは、表面から深さ方向へ酸化鉄を示すピーク ($\sim 711.5 \text{ eV}$)^{10, 13, 14)} から純鉄を示すピーク ($\sim 707.0 \text{ eV}$)¹⁵⁾ へ変化し

ていることがわかる。この傾向は、O スペクトルの深さ方向の変化と対応する。

Fe の最表面ピーク強度が低いことは、母材である Fe のピーク強度を低下させる程度の厚さの汚染層が表面を覆っていることを示唆している。

3.2 各種洗浄処理を行った後の表面清浄度

各種洗浄剤の脱脂力および洗浄による表面汚染の程度を比較検討するために、軸受鋼ボールを表2の洗浄工程1, 2で洗浄したのち、その表面を XPS で分析した。洗浄工程1と2の違いは、工程1が容器、溶剤を変えて各々15分間、計3回の超音波洗浄を行ったのに対して、工程2では超音波洗浄を大幅に簡略化して5分間を1回のみ行い、その後イソプロピルアルコールによる蒸気脱脂工程をつけ加えた点にある。

図4は各種洗浄剤を用いた洗浄工程1、図5は洗浄工程2後の軸受鋼表面の XPS スペクトルである。各々の元素について相対ピーク強度で示しており、図中でピーク強度を比較することにより各種洗浄剤の脱脂力及び洗浄による表面汚染を相対比較することができる。また、防錆油添加剤成分である Ba, Zn については深さ分析でピークが検出されなくなったエッチング時間 (min) を図中に付記した。結果を以下に要約する。

(1) 洗浄剤の脱脂力の比較

図4, 5に示す分析結果において、防錆油添加剤である Ba, Zn 及び O スペクトルのスルホネート (RSO_3M) を示すピークに着目し脱脂力を比較検討した。

① 本研究で用いた洗浄剤を脱脂力の強い順に並べると以下ようになる。

アルカリ洗剤 > トリクロルエチレン > トリクロルエタン, ベンゼン > フロン, リグロイン > アセトン, メタノール

② 溶剤洗浄では除去できない添加剤分子層 (Ba スルホネート層) をアルカリ洗浄で完全に除去することができる。しかし、Zn は最表面に残留することがある。

③ 溶剤洗浄の中では塩素系のものが最も脱脂力が強い。同じ塩素系のものでトリクロルエタンに比

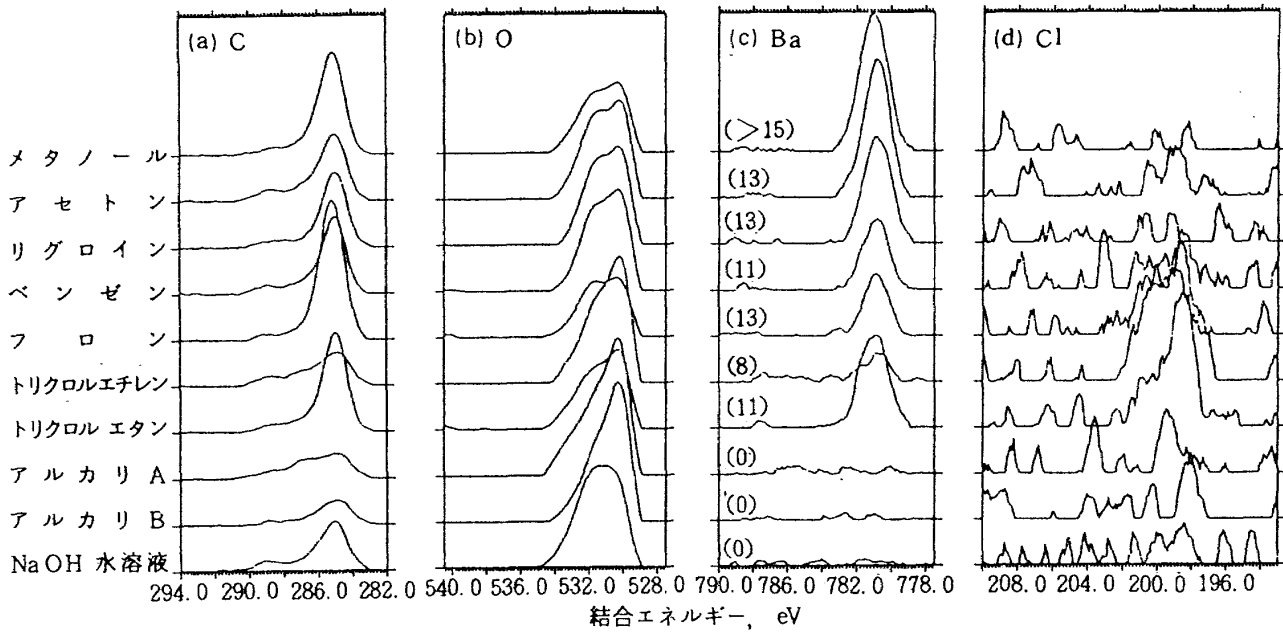


図4 各種洗浄後(工程1)の(a)C, (b)O, (c)Ba, (d)Clピークの相対強度
注, ()中の数字は深さ分析でピークが検出されなくなったエッチング時間 (min)

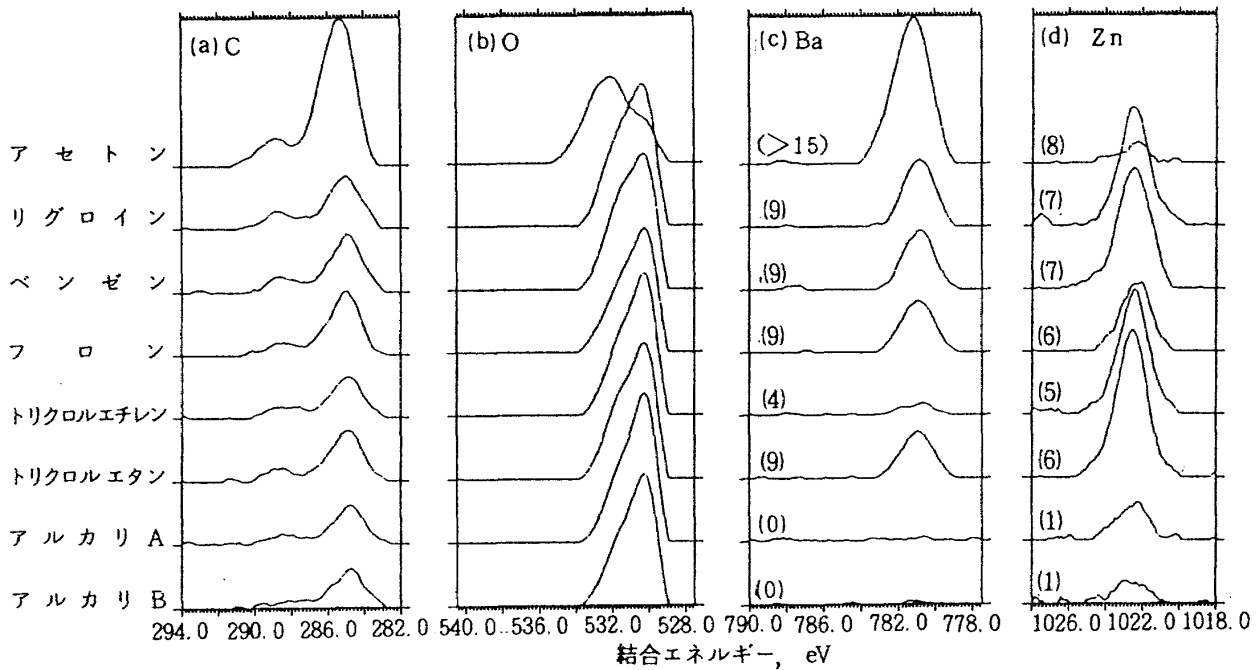


図5 各種洗浄後(工程2)の(a)C, (b)O, (c)Ba, (d)Znピークの相対強度
注, ()中の数字は深さ分析でピークが検出されなくなったエッチング時間 (min)

べてトリクロルエチレンの方が脱脂力は強い。

④ アセトン, メタノールでは添加剤分子層を全く除去することができない。

図5(d)のアセトン洗浄した表面においてZnを示すピーク強度が弱いのは, 添加剤分子層の上に油分が覆っているためと考えられる。言い替えば, アセトンによる超音波洗浄では油分を完全に除去でき

ない。このことは, 図5(b)のOスペクトルで酸化鉄を示すピーク(～530.5eV)よりもスルホネート(RSO₃M)やカルボキシル基(C-O=O)を示すと考えられる2～3eV高エネルギー側のピークの方が強いことと対応する。

⑤ 各種洗浄後, イソプロピルアルコールによる蒸気洗浄を行うことにより残留Ba量(残留層の厚さ)

は減少し、トリクロルエタン、ベンゼン、フロン、リグロインに差がなくなった。

(2) 洗浄剤による表面汚染

洗浄中に試験片表面が洗浄剤によって汚染される。図4, 5に示す分析結果について、洗浄による表面汚染の観点から検討した。特に、Cスペクトルのピーク強度と位置により表面汚染の程度と種類についての情報を得ることができる。

- ① Cスペクトルはすべて、285 eVの強いピークと285~290eVのブロードなピークを持っている。
- ② 285 eVのピークはC-C結合を示すものであり、防錆油成分の残留とC汚染による。

図4(a)において、脱脂力の強いアルカリ洗剤およびトリクロルエチレンで洗浄した後のCピーク強度は弱い。アルカリ洗浄と同等の脱脂力を持つNaOH 2%電解洗浄で、285 eVのピーク強度が強いのは、(b)のOピークが高エネルギー側に広がっていることから、ケン化($\text{RCOOR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{R}'\text{OH}$)が原因と考えられる。

③ 図5(a)では、超音波洗浄後IPAで蒸気洗浄していることから、脱脂力の非常に弱いアセトンを除いてピーク強度にほとんど差がない。

④ 図4(a)のCスペクトルで、O-C=O結合(~289.0eV)を示すピークが認められるが、図5(a)においてもっと顕著である。これは、蒸気洗浄中に試験片の温度が上昇し、カルボキシル基の吸着量が増したためと考えられる。すなわち蒸気脱脂によってカーボン汚染が生じたことを示す。超音波洗浄の場合でも沸騰メタノールで洗浄した場合、カーボン汚染が発生する。これは図2のCスペクトルにC=Oが認められることより明らかである。

⑤ フロン、トリクロルエチレン、トリクロルエタンではC-Cl結合を示すと思われる¹⁵⁾~286.5 eV付近にブロードなピークが認められ、かつ図4(d)のClスペクトルでもピークが認められることから、表面にClが残留していることがわかる。いっぽう洗浄が簡素化された洗浄工程Cの試験片では、Clは検出されなかったことより、15分×3回という長時間の洗浄は逆に溶剤による汚染を起す。

⑥ アルカリ洗剤およびNaOH 2%電解洗浄では、C-OH化合物による汚染がある。図4(a)において、

C-OH結合(~286.9eV)を示すブロードなピークが検出されており、図(b)のOスペクトルでもC-OH結合を示す533.7eVまで広がっている。

3.3 粗い表面の洗浄

表面粗さが粗いほど洗浄されにくいことは、経験的に認められている¹⁷⁾。図4, 5は鏡面仕上げした軸受鋼の分析結果であったが、表面粗さが大きい場合の各種洗浄剤の脱脂力を比較するために研削仕上げ($R_{\text{max}} = 20 \mu\text{m}$)したステンレス鋼を洗浄工程1で洗浄後同様の分析を行った。その結果を図6に示す。鏡面の結果と比較すると、アルカリ洗浄では鏡面と同様に添加剤分子層(Baスルホネート層)を完全に除去することができるが、NaOH 2%電解洗浄では除去できないことが分かる。

3.4 アルカリ洗浄に起因する汚染の除去

各種洗浄剤の比較により、アルカリ洗剤が最も脱脂力に優れることが分かった。しかしながら、アルカリ洗浄によってNa, C-OHの残留など表面汚染が発生することも明らかとなった。さらに条件によっては試験片の腐食が懸念される。そこで、アルカリ洗浄だけ、あるいは他の方法を組み合わせることで洗浄後の表面清浄度を調べ、清浄面を得るために有効な洗浄工程を検討した。

(1) アルカリ洗浄によるC-OH汚染の除去

洗浄工程3(アルカリによる超音波洗浄5分のみ行う)、洗浄工程4(アルカリ, エタノール超音波洗浄を行ったのちイソプロピルアルコール蒸気洗浄を行う)および、イソプロピルアルコール蒸気洗浄を省略しアルカリ洗浄後エタノール超音波洗浄を実施した場合のCスペクトルをそれぞれ図7(a), (b), (c)に示す。図7(a)のアルカリ洗浄後表面にはC-OH結合を示すブロードなピークが認められるが、アルカリ洗浄後アルコール洗浄を実施した図7(b)および(c)ではこのピークは消失しており、C-OHが除去されていることがわかる。このようにアルコール洗浄はアルカリ洗浄に起因するC-OH汚染物を除去するのに有効であるが、洗浄法によってはカーボン汚染を増加させる。これは、イソプロピルアルコール蒸気脱脂に認められる。すなわち(b)のC-C結合を示

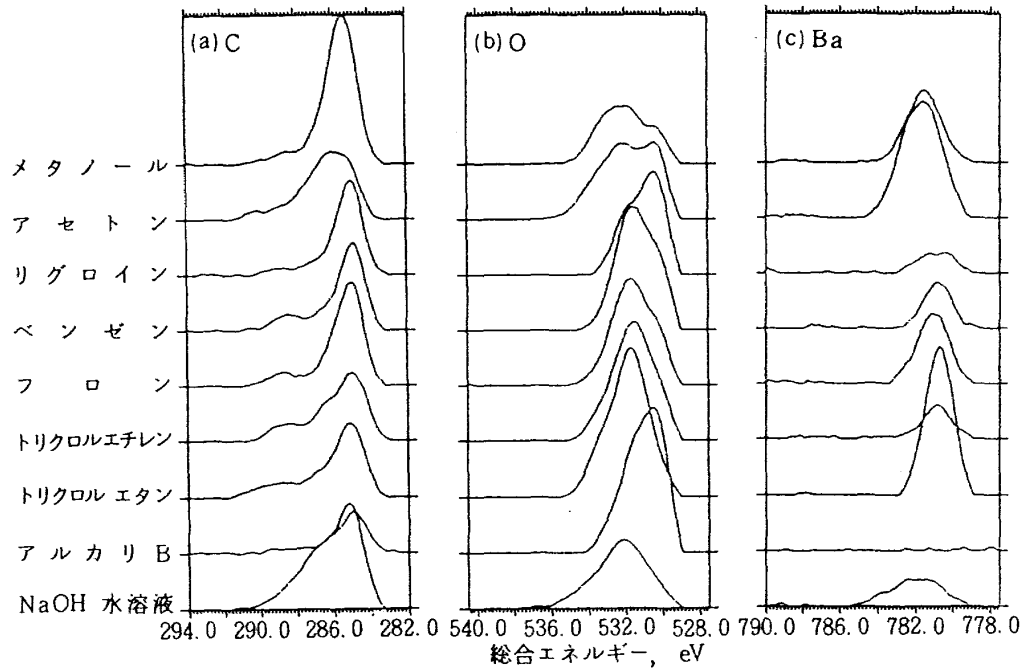


図6 各種洗浄後(工程1)の(a)C, (b)O, (c)Baピークの相対強度

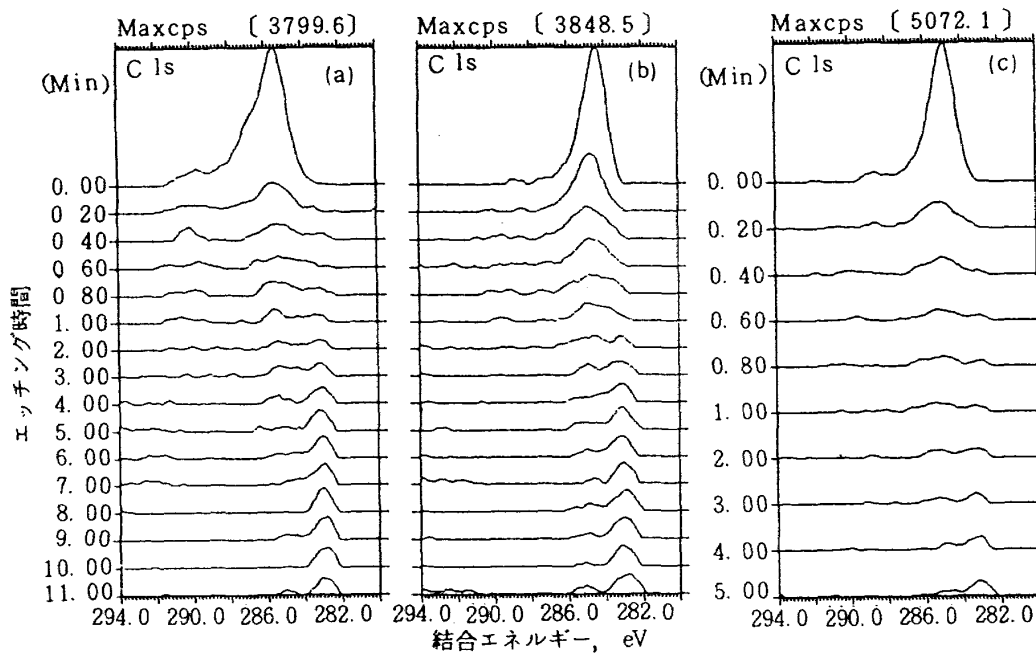


図7 洗浄による表面汚染層(C)の深さ分析

- (a) アルカリ洗浄後
- (b) アルカリ洗浄後アルコール洗浄(超音波洗浄及び蒸気洗浄)
- (c) アルカリ洗浄後アルコール洗浄(超音波洗浄のみ)

すピークは(a)あるいは(c)に比べて強度が強く、深いところまで検出される。これは蒸気洗浄中にイソプロピルアルコールの分解成分が試験片に付着したためと考えられる。

(2) アルカリ洗浄によるNa汚染の除去

図8(a), (b)にはNaスペクトルを示す。図8(a)の

アルカリ洗浄のみ行った表面には、Naの残留が認められる。これに対し、イソプロピルアルコール蒸気洗浄を実施した図8(b)ではNaのピークはなくなっている。蒸気洗浄を省略し、エタノール超音波洗浄のみを行った場合にも、(b)と同様にNaピークが検出されないことを確認した。なお、Na以外のアルカ

りによる汚染としては、りん酸塩によるものが考えられるが、りん酸塩の結合エネルギーは132~134

eVにあり、この領域ではXPS感度が著しく低下するため測定を行わなかった。

図7, 8に示した結果より、アルカリ洗浄によりC-OH, Naの汚染を生ずるが、引続きイソプロピルアルコール蒸気洗浄を行うことにより除去できることがわかった。ただし、蒸気洗浄によりC汚染量が増加する。

イソプロピルアルコール蒸気洗浄によるC汚染量の増加を調べるために、ステンレス鋼の表面をArイオンエッチング後、洗浄時間をパラメータとしてXPS分析した。その結果を図9に示す。289 eVのピーク強度を見てみると、蒸気洗浄を施さないもの(蒸気洗浄0分)に対して蒸気洗浄を1分, 15分行ったものは、ピーク強度がそれぞれ1.5倍, 1.7倍に増加していることがわかる。

これに対して図7, 8に示すように、アルカリ洗浄後エタノール超音波洗浄のみ実施した場合にはイソプロピルアルコール蒸気脱脂と同様にC-OH, Naの汚染を除去することができ、C汚染量は蒸気脱脂よりも少ない。したがってアルカリ洗浄後の後処理としてはエタノール超音波洗浄が適している。

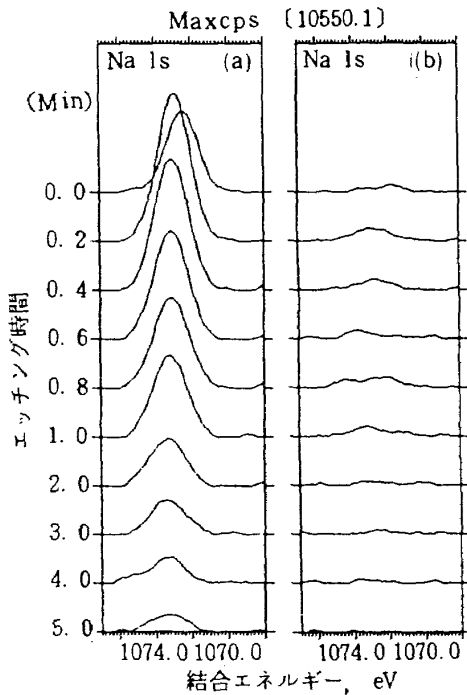


図8 洗浄による表面汚染層(Na)の深さ分析
(a) アルカリ洗浄後
(b) アルカリ洗浄後アルコール洗浄
(超音波洗浄及び蒸気洗浄)

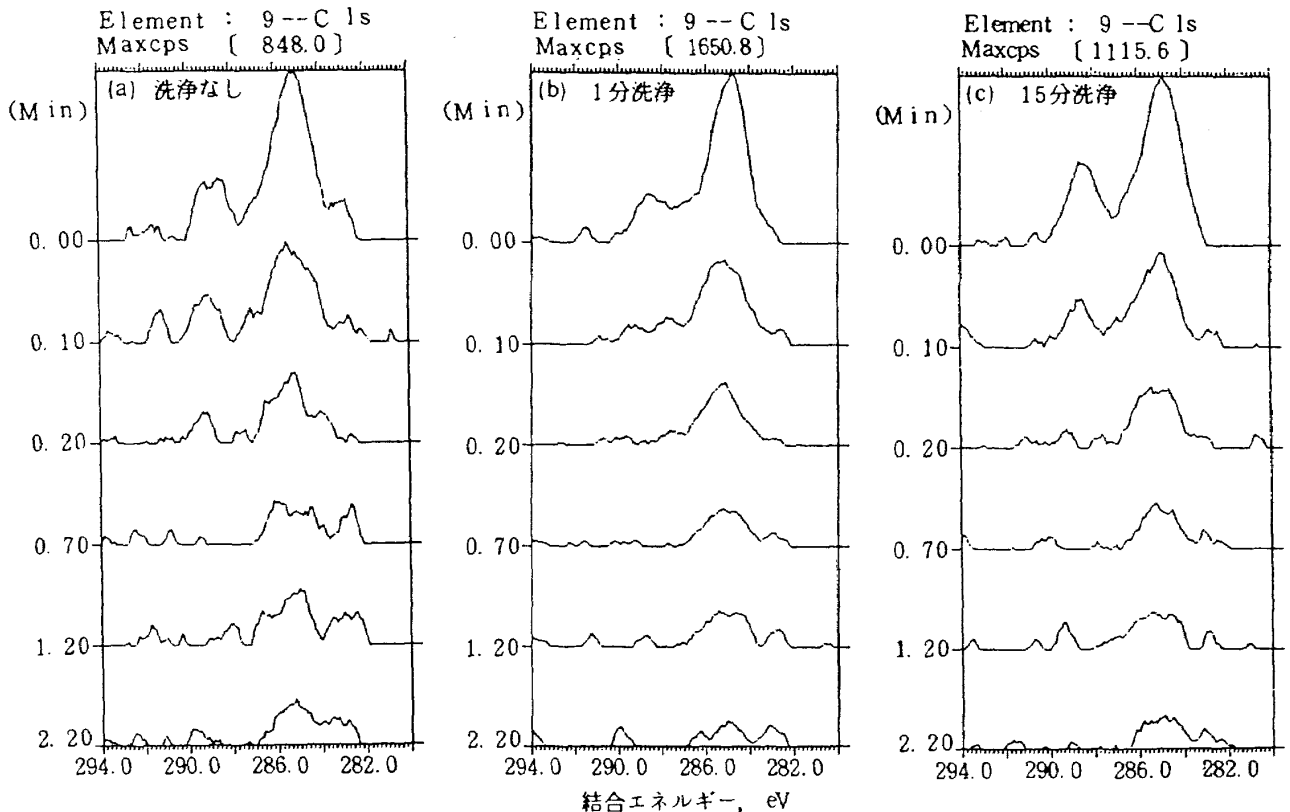


図9 IPA蒸気洗浄によるC汚染量の増加
洗浄時間(a)0分, (b)1分, (c)15分

3.5 アルカリ洗浄による腐食

図10(a), (b)には洗浄工程4後のFe, Oスペクトルを示す。これは図7(b), 図8(b)に分析結果を示した試験片と同じものである。

表面はC汚染層に覆われているためピークが弱い
が、そのピーク位置は酸化鉄を示すピーク(～711.

5 eV)に一致しており、試験片である軸受鋼が化学変化を生じていないことを意味する。このピークは溶剤洗浄した試験片と同様に、深さ方向に行くにしたがって純鉄を示すピーク(～707.0 eV)へ変化しており、Oスペクトルの深さ方向の変化とも対応する。

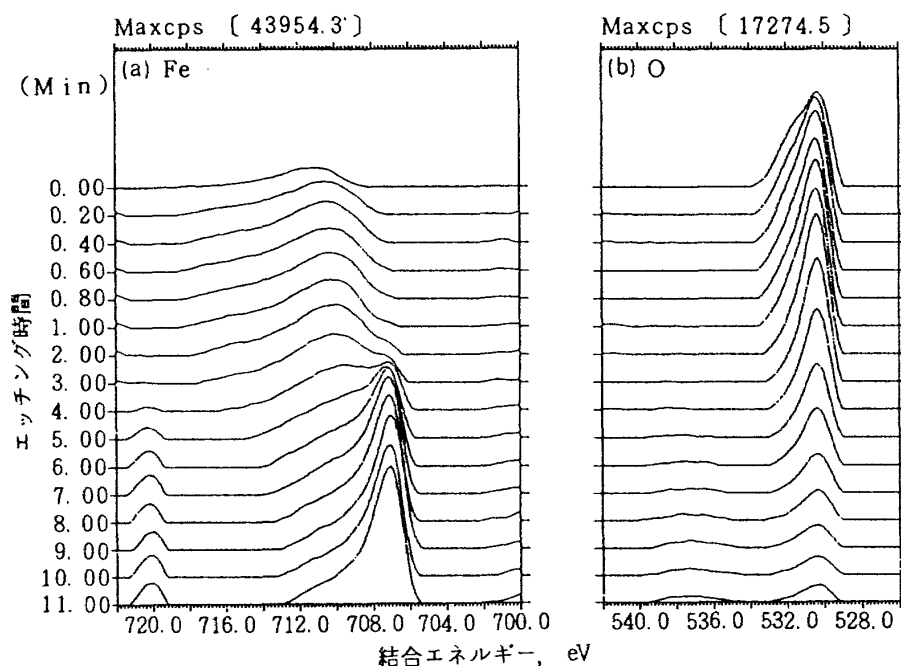


図10 アルカリ洗浄(工程4)後の(a)Fe, (b)O XPSスペクトル

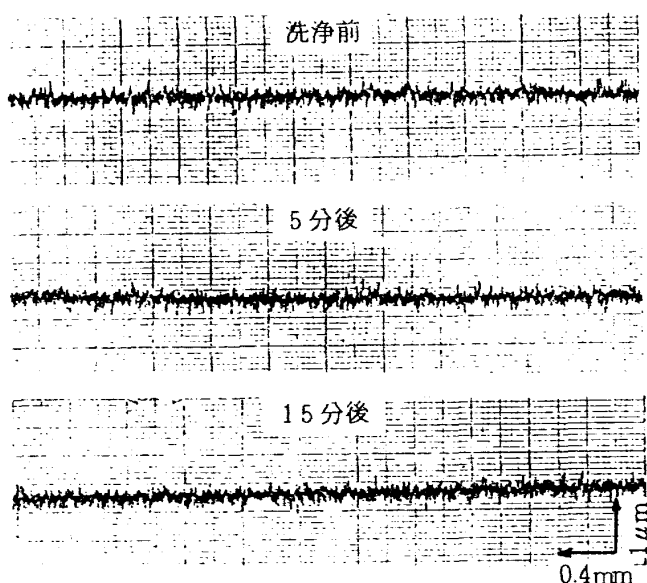


図11 アルカリ洗浄前後のSUS440C
基板の表面あらさ

アルカリ洗浄後表面をSEMで観察したが、腐食された様子は見られなかった。また、図11に示すようにアルカリ洗浄前後の表面粗さにも変化は見られないことから、本研究で行った程度の洗浄ではアルカリによる腐食は無視しうると考えられる。ただし、銅、アルミなどの非鉄金属や軟鋼へのアルカリの腐食性は強いので、使用には注意を要す¹⁶⁾。

3.6 洗浄後の保管

洗浄により防錆油添加剤分子層まで除去し清浄面を得ても、錆を発生してしまうと何もならない。そこで、洗浄工程4を行った後の試験片を高湿度雰囲気中に保管して、保管時間と軸受鋼表面の変化を調べた。保管条件は次のようである。

- ① 相対湿度90%の大気中に45時間保持後。
- ② 相対湿度90%の大気中に90時間保持後。
- ③ ②の後、相対湿度30%の大気中に240時間

保持後。

図 12-1 に洗浄直後の (a) C, (b) O, (c) Fe のピークを示し、図 12-2 ~ 4 にそれぞれの条件下で保持した後の同上ピークを示す。

図より、O および Fe のピーク変化は認められず、本実験条件下では酸化の進行→錆の発生はなかった。ただし時間の増加と共に C 汚染量が増加することが分かった。

錆を発生しやすい軸受鋼 SUJ2 でも、90% 湿度中に 90 時間保持して錆びないことは興味深い。なおこの件については、保管条件、材質、表面粗さを考慮してさらに研究することが必要である。

3.7 残留した防錆油添加剤分子層の膜厚の検討

アルカリ洗浄では防錆剤分子層 (Ba スルホネート層) を完全に除去することができるが、溶剤洗浄では残留する。ここでは、残留した添加剤分子層の膜厚を定量的に検討してみる。

0.1 μm 程度の油膜の厚さは重量分析法 (吸着前後の溶液濃度の差から間接的に吸着量を測定する方法) で求めることができるが、ここで知りたいのは分子層レベルの吸着膜厚であるので重量分析法は適用できない。特定の原子、分子を優れた感度で直接測定できる方法としてラジオトレーサー法が有効な手段として用いられている。Na ジノニルナフタレンスルホナートの低炭素鋼への吸着現象を研究した結果では⁷⁾

- ① 室温で飽和吸着するのに 20 時間必要とする。
- ② その吸着量は最稠密配列の単分子層である。
- ③ 吸着分子はベンゼンすすぎ程度では脱離しない。ことが明らかとなっている。

本研究では、表面感度の高い XPS を利用した膜厚測定を試みた。この方法は厚さ 10 nm 以下の均一な膜の膜厚測定に有効であり、磁気ディスク上の潤滑剤の膜厚推定例¹⁹⁾ が報告されている。具体的には、スペクトルのピーク強度の比較により解析するが、試料の均一性を仮定できない場合は試料を傾斜してピーク強度の変化から解析する方法が用いられる。添加剤分子層については軸受鋼表面に均一に残留していることがわかったので、前者の方法を用いた。

添加剤分子層(A) / 基板(B) 系の 2 層モデルを考え、分子層 (薄膜) 中の電子平均自由行程は元素によらず一定で λ とすると、膜厚 d は次式で与えられる。

$$d = \lambda_1 \sin \theta \cdot \ln \left[\frac{k_B n_B \lambda_{B2}}{k_A n_A \lambda_1} r(\theta) + 1 \right]$$

ここで、 k_A ; ピーク A の相対感度

k_B ; ピーク B の相対感度

n_A ; A 原子密度

n_B ; B 原子密度

λ_{B2} ; ピーク B のエネルギーにおける基板中での電子平均自由行程

θ ; 試料表面に対する光電子の放出角度

$r(\theta)$; ピーク A, B の積分強度比

本研究の場合、Fe, Cr の混合酸化膜上に Ba, Zn から成る薄膜が覆っているモデルが考えられる。原子数密度は元素の比重、分子量より求め、固体中の平均自由行程を 3 nm とすれば、あとは XPS 分析で求めたピーク強度比を上式に代入して膜厚を算出できる。ベンゼン洗浄後の試験片について膜厚を計算した結果、約 2.2 nm であった。

完全に Ba スルホネート層を除去できたアルカリ洗浄後の試験片ともっとも脱脂力の弱かったアセトン洗浄後表面の Fe スペクトルを図 13 に示す。ピーク位置はいずれも酸化鉄を示すものであるが、アセトン洗浄後の試験片でも Fe ピークが検出されることから、分子層の厚さは光電子の脱出深さである 3 nm 以下であることがわかり、上述の結果と対応する。さらに、防錆油添加剤の単分子層が最稠密配列であるとすれば、その膜厚は約 1.8 nm であり、上記の計算結果とよく一致している。

アセトン洗浄後の Ba ピーク強度が最表面よりも第 2 層の方が強いことから、アセトン洗浄後の表面では、添加剤単分子層の上に油膜が残留していると考えられる。その他の溶剤洗浄後の表面には、それぞれ Ba のピークが検出されなくなったエッチング時間に反比例した単分子膜厚以下の添加剤分子層が残留していると判断される。

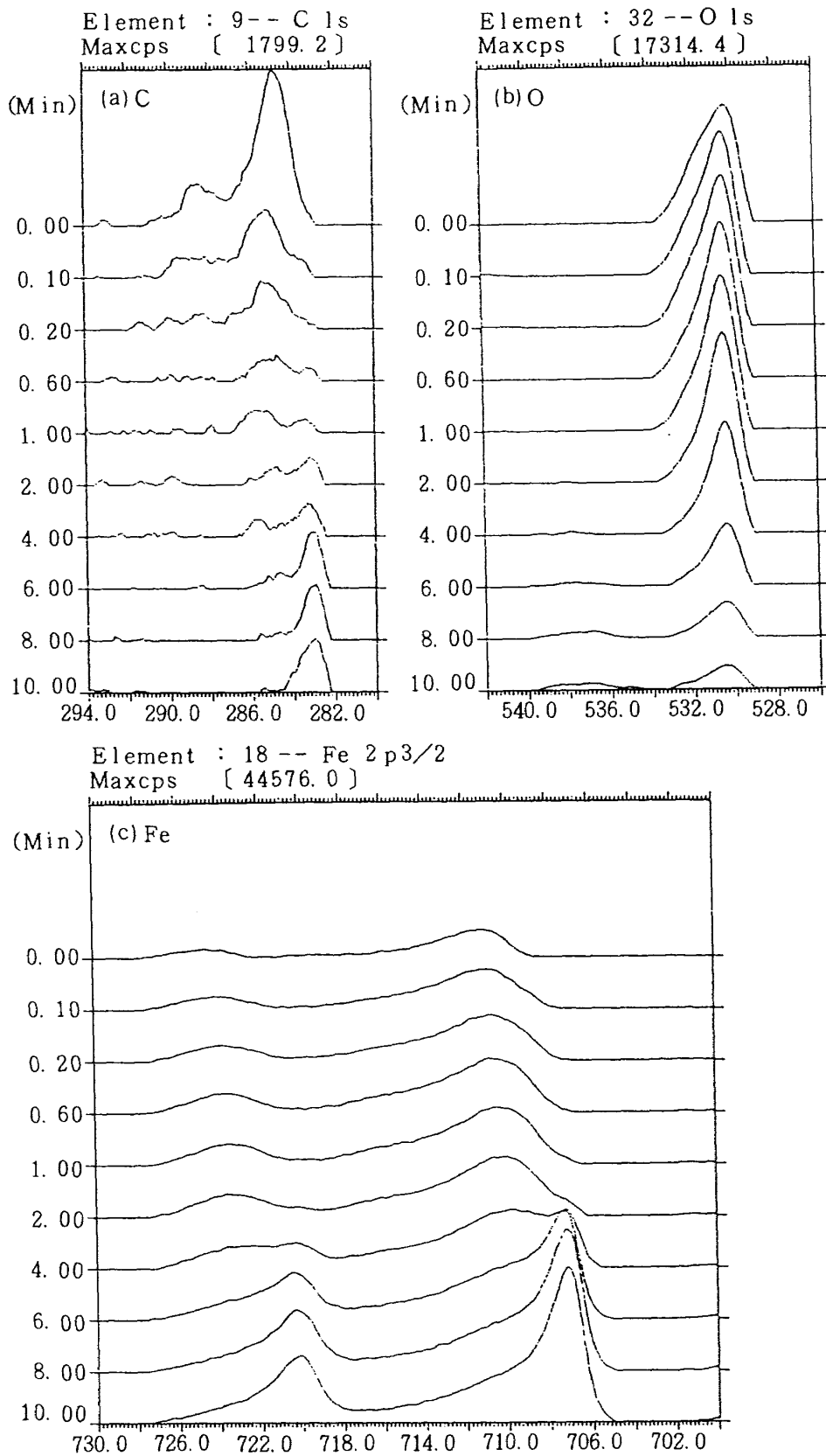


図12-1 洗浄した軸受鋼表面の保管中の変化(洗浄直後)

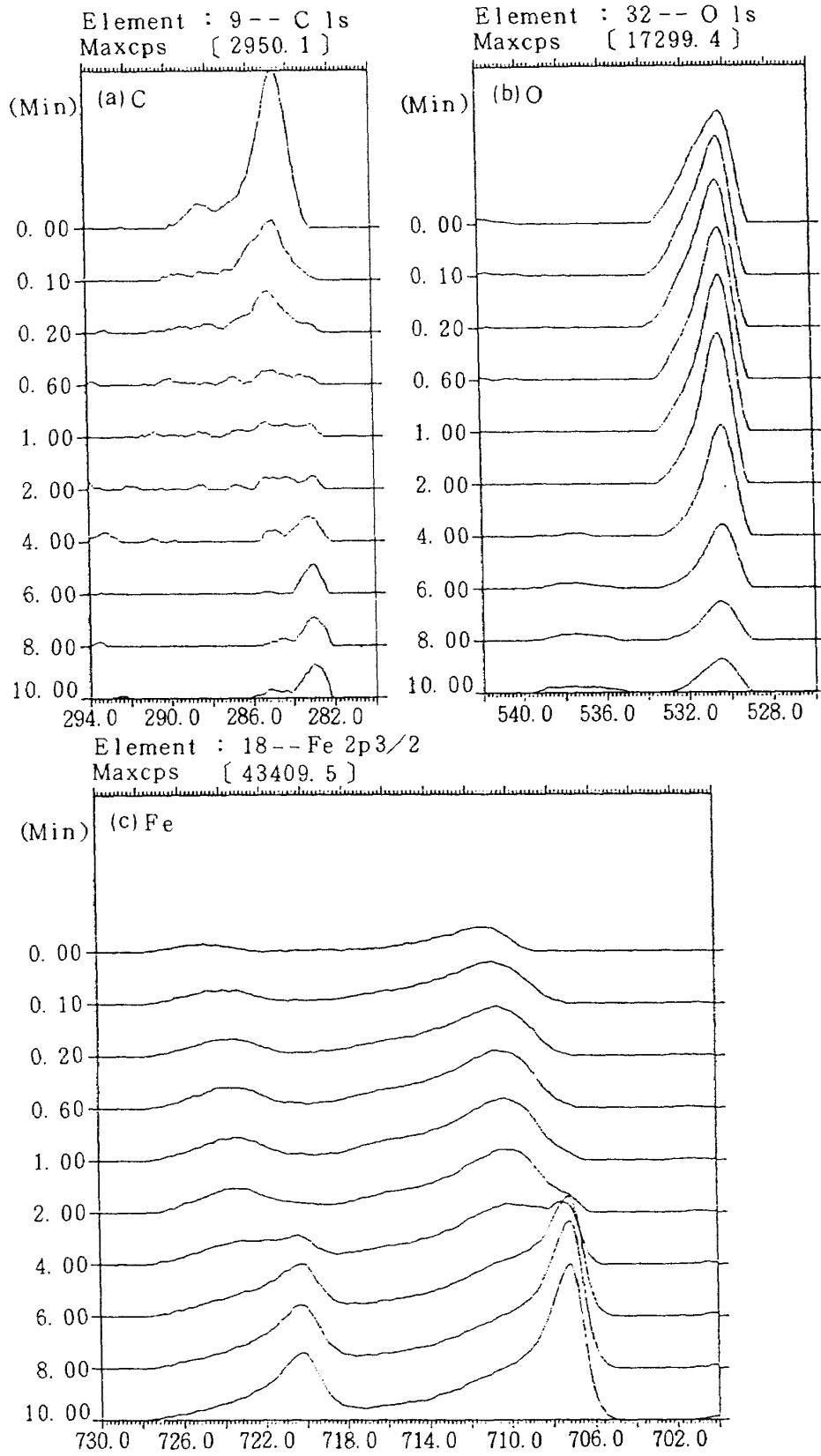


図12-2 洗浄した軸受鋼表面の保管中の変化 (RH90%大気中45時間)

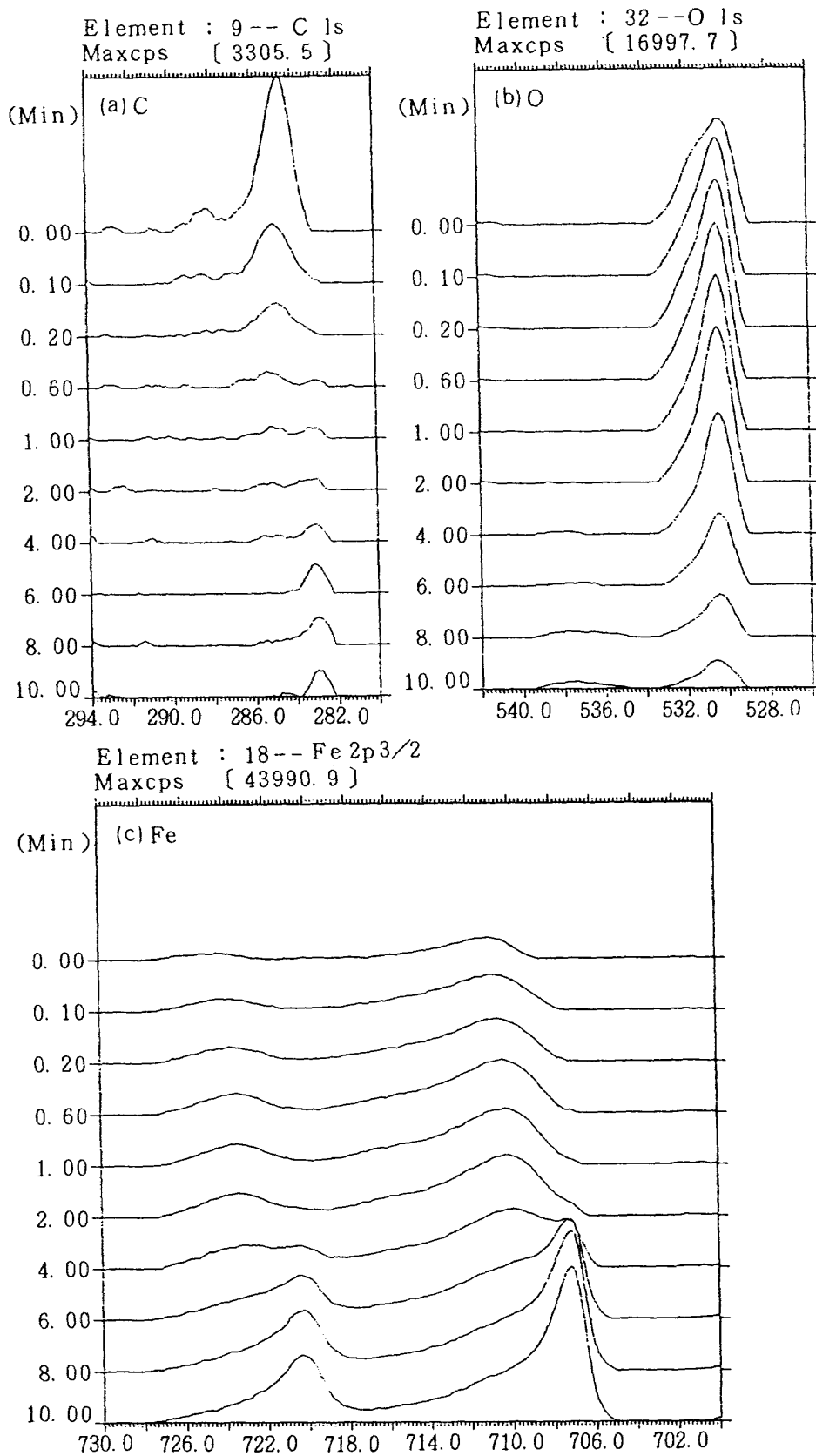


図 12 - 3 洗浄した軸受鋼表面の保管中の変化 (RH 90% 大気中 90 時間)

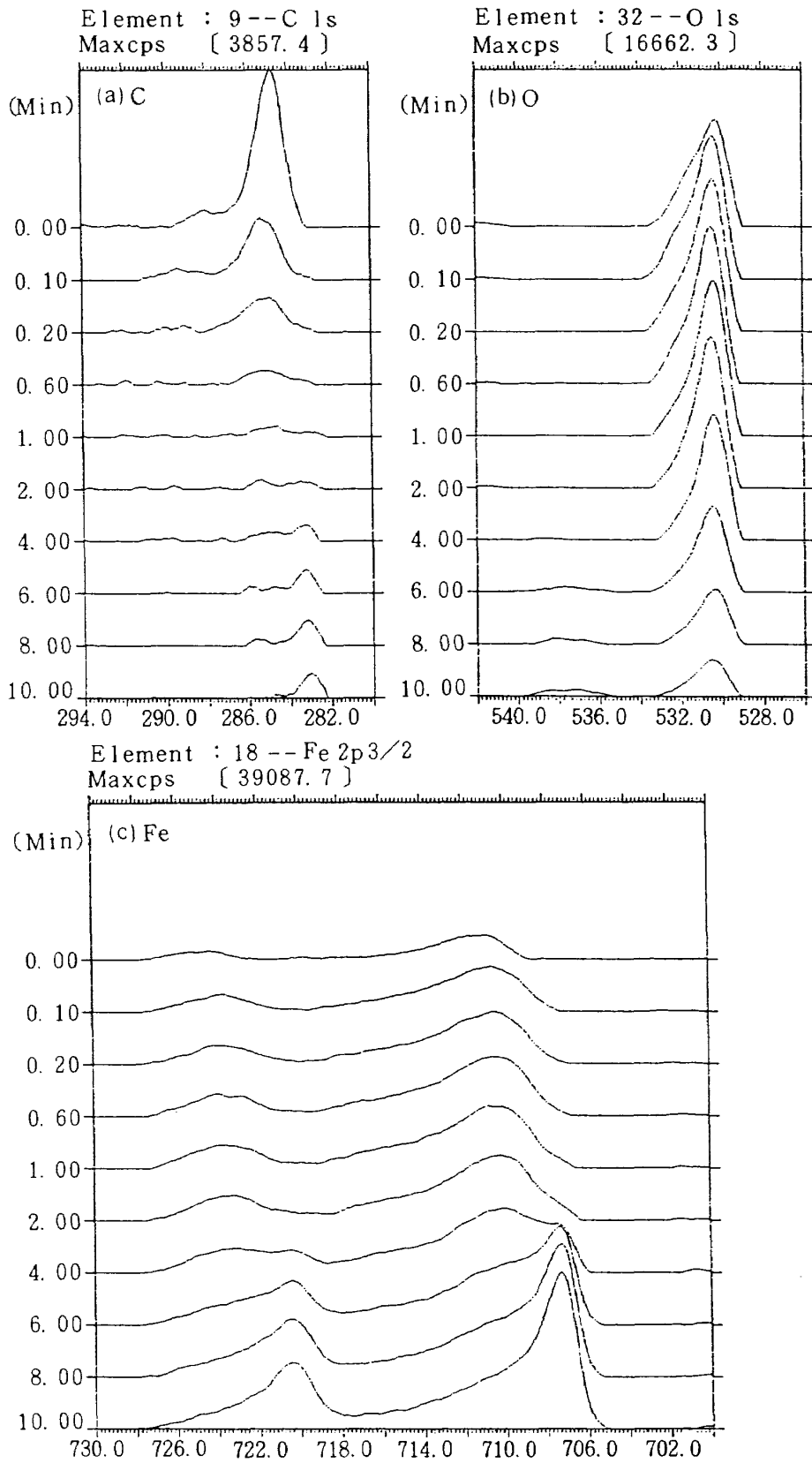


図 12 - 4 洗浄した軸受鋼表面の保管中の変化
(RH 90%大気中 90 時間後 RH 30%大気中 240 時間)

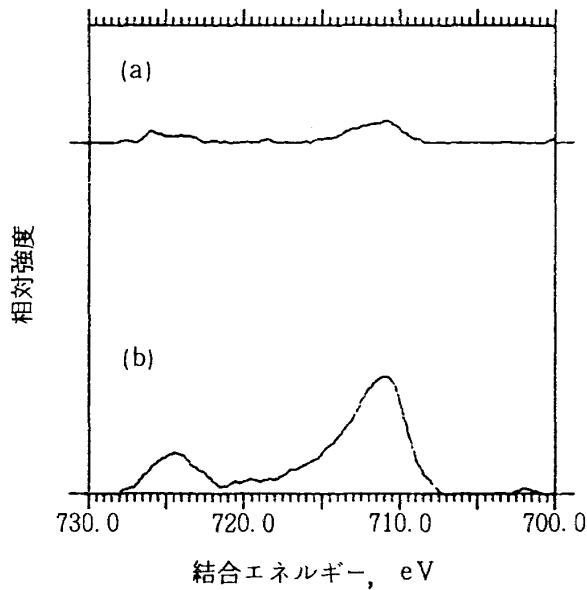


図13 洗浄後最表面のFeスペクトル
(a) アセトン洗浄
(b) アルカリ洗浄

4. 結 論

Ba スルホネート系の防錆油を塗布した軸受鋼製の鋼球(SUJ2)を各種の洗浄法で洗浄し、その表面をXPSで分析した。各種洗浄剤の脱脂力および洗浄による表面汚染の状態を比較し、さらに清浄な表面を得るための洗浄法の組合せを検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) 塩素系、石油系あるいはアルコール系溶剤を用いた洗浄では防錆油を完全に除去することはできないが、アルカリ洗浄ではそれが可能である。アルカリ洗浄は鏡面だけでなく $R_{max} 20 \mu m$ 程度の粗い表面でも有効である。
- (2) アルカリ洗浄はNa, C-OHの汚染を引き起こす。これらの汚染物はエタノール超音波洗浄を行うことにより除去することが可能である。
- (3) 溶剤の洗浄効果は次の順である。トリクロロエチレン>トリクロロエタン>ベンゼン>フロン, リグロイン>アセトン, メタノール
- (4) イソプロピルアルコールによる蒸気洗浄はカーボン汚染をとまなう。
- (5) 溶剤脱脂で除去できない防錆油添加剤分子層の膜厚はほぼ2 nmである。これは単分子層に相当する。

本研究を行うにあたり、防錆油の組成に関し日本

石油(株)渡辺治道氏、松崎幸雄氏に御教示頂いたことを感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 宮川行雄, 西村允, 野坂正隆, 宮脇雄三; イオンプレティング金, 銀膜の摩擦, 摩耗特性に関する研究, NAL TR-505(1977)。
- (2) 西村允, 野坂正隆, 鈴木峰男, 関勝美, 宮川行雄; 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究, NAL TR-903(1986)。
- (3) M.K. Bennett, B. J. Kinzig, J. S. Murday & H. Ranvner; Surface Analysis of Bearing Steels After Solvent Treatments, ASLE Trans. Vol. 24, No 1(1979) pp. 98-106.
- (4) M.K. Bennett & H. Ranvner; Surface Analysis of Bearing Steels After Solvent Treatments II, ASLE Trans., Vol. 25, No 1(1980) p. 55.
- (5) 水野萬亀雄, 曾田範宗; 金属の溶剤脱脂, 精密機械, Vol. 42, No 9(1976) p. 875.
- (6) 桜井俊男, 玉井康勝編集; 応用界面化学, 朝倉書店, (1977) p. 465, 487.
- (7) 井上清; 清浄分散剤の界面物性に関する研究, 日本石油資料, (1983) p. 80.
- (8) D. T. Clark; The Application of ESCA to Studies of Structure and Bonding in Polymers, Advances in Polymer Friction and Wear, Polymer Science and Technology; 5A, Plenum Press, New York (1974), Ed. L. H. Lee, p. 241.
- (9) D. T. Clark & W. J. Feast; Application of Electron Spectroscopy for Chemical Applications(ESCA) to Studies of Structure and Bonding in Polymeric Systems, J. Macromol. Sci., Reseach Macromolecular Chemistry, C12(2), (1975) p. 191.
- (10) N. S. McIntyre & D.G. Zetaruk; X-ray

- Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides, Anal. Chem., Vol. 49, No. 11 (1977) p. 1521.
- (11) D. T. Clark & H. R. Thomas ; Applications of ESCA to Polymer Chemistry. x. Core and Valance Energy Levels of a Series of Polacrylates, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., Vol. 14, No.7 (1976) p1671.
- (12) I. Romguist ; Ohsys. Chem. Solids, Vol. 30, (1969)p185. and Vol. 31,(1970) p2269.
- (13) K. Asami & K. Hasimoto ; The X-ray Photoelectron Spectra of Several Oxides of Iron and Chromium, Corros. Sci., Vol. 17, (1977) p 559.
- (14) C.R. Brundle, T. J. Chuang, & Wandelt ; Core and Valance Level Photoemission Studies of Iron Oxide Surfaces and the Oxidation of Iron, Surf. Sci., Vol. 68, (1977) p459,
- (15) ESCA 750 ENERGY SHIFT 表, 島津製作所。
- (16) 那須浩一, 荒尾哲朗 ; 発砲性新活性洗剤(サニターF)の食品工業への利用について, 田辺製薬技術資料, SNF-S2-48/06. 01.
- (17) 平塚豊 ; 精密機器部品の洗浄技術, 精密工学会誌, 54/10(1988)p 1854.
- (18) 藤居真理子, 角田光雄 ; 精密洗浄分野における汚染のメカニズム, 洗浄技術と評価精密工学会誌, 54/10(1988) p 1835.
- (19) JEOL Application Note.

航空宇宙技術研究所報告1074号

平成2年7月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町7-44-1
電話 三鷹(0422)47-5911(大代表) 〒182
印刷所 株式会社実業公報社
東京都千代田区九段南4-2-12
