

ISSN 0389-4010

UDC 539.2

543.1/8

621.891

621.892-1

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-1104

軸受鋼に付着した防錆油の洗浄に関する研究

第二報 低公害洗浄法

(中性洗剤及び弱アルカリ洗剤による洗浄)

西村 允・南 政美・松井 昭彦

1991年4月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

軸受鋼に付着した防錆油の洗浄に関する研究*
第二報 低公害洗浄法
(中性洗剤及び弱アルカリ洗剤による洗浄)

西村 允*¹ 南 政美*² 松井 昭彦*³

Effective Cleaning of Oil-Protected
Bearing Steel Examined by XPS Analysis
Part 2 — Low Pollution Cleaning*

Makoto NISHIMURA*¹, Masami MINAMI*² and Akihiko MATSUI*³

ABSTRACT

A cleaning procedure for ball bearings was developed which has a low possibility for environmental pollution. Both a commercially-available synthetic detergent and a potassium fatty acid (27% solution) were tested to determine their cleaning capability of bearing balls protected by an anti-rust oil containing barium sulfonate and zinc sulfonate, and then compared with previously reported results. An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed to evaluate their effectiveness. Results showed that a synthetic detergent ultrasonic cleaning followed by an ethanol completely cleaned a mirror-finished surface, whereas not a turned one (R_{max} : 20 μm). It was additionally determined that the potassium fatty acid solution exhibited superior cleaning capability when compared to organic solvents including trichloroethylene, although being inferior to the alkaline detergents.

Keywords: Synthetic Detergent, Fatty Acid Potassium, Alkaline Detergent, XPS, Cleaning Procedure

要 約

軸受部品の表面は通常防錆油で保護されている。この油膜があると、固体潤滑膜の付着を防げるので、膜の寿命が短くなる。長寿命の固体潤滑膜は、あらかじめこの油膜を完全に取り去ったのち付着させて初めて実現される。

筆者らはアルカリ洗剤が防錆油層を完全に取り除くが、有機溶剤では取り除けないことを報告した。しかしながら排水に際して、アルカリ洗剤は中和処理を必要とする。さらに、ほとんどの有機溶剤の使用は法律で制限を受けている。今後は、環境を汚染しない洗浄法が要求されるであろう。

* 平成3年3月4日受付(received 4 March 1991)

*1 宇宙研究グループ(Space Technology Research Group)

*2 研修生 NTT(株)軸受技術研究所(NTN Corporation Ltd.)

*3 研修生 三菱重工業(株)基盤技術研究所(Mitsubishi Heavy Industries Corporation Ltd.)

本研究の目的は、汚染の少ない洗浄法を研究開発することにある。防錆剤としてバリウムスルフォネートおよび亜鉛スルフォネートをふくむ防錆油で保護された軸受鋼球を用いて、市販の中性洗剤および脂肪酸カリウム 27%を含む弱アルカリ洗剤の洗浄効果を試験し、前報のアルカリ洗剤の結果と比較した。結果は下記に要約される。

- (1) エタノール超音波洗浄と組合せた中性洗剤洗浄は、鏡面仕上げした面を完全に洗浄することが出来たが、切削面($R_{max} : 20\mu\text{m}$)では防錆剤が表面に残留することが分かった。
- (2) 弱アルカリ洗剤の洗浄力はアルカリ洗浄より悪く、トリクロロエチレンを含む有機溶剤よりはよかった。

1. 緒 言

ころがり軸受は防錆油によって強力に保護されている。固体潤滑膜をそのうえに付着する場合、洗浄が不十分だと、この油膜が被膜の付着強度を低下させる。これより、軸受部品の表面洗浄には特に注意が払われてきた。現在、防錆油除去の手段として、有機溶剤やアルカリ洗剤による洗浄が広く行なわれている。前報¹⁾では、有機溶剤で洗浄しても軸受鋼に付着した防錆油を完全には除去できないこと、アルカリ洗浄ならば除去できることをX線光電子分光分析(XPS)により確認した。

今日一般に脱脂に用いられている有機溶剤はほとんどが有害物質であり、有機溶剤中毒予防規制(1960年規定)、特定化学物質等障害予防規制(1971年規定)といった法令の対象となっている²⁾。低公害な溶剤として多用されてきたフロンも、近年ではオゾン層破壊の原因であることがわかり規制の対象となっている³⁾。また、前報で有効性を確認したアルカリ洗剤においても、廃液処理に際しては中和等の措置が必要となる。

このような状況の下で、現在望まれているのが低公害洗浄法である。そこで本報では、有機溶剤の中で比較的無害とされているエタノールと、廃液処理の容易な家庭用中性洗剤等を組合せた洗浄を試み、前報と同様XPSを用いて表面清浄度を評価した。

なお、固体潤滑膜の付着強度におよぼす表面清浄度の影響については、別に報告する予定である。

2. 試験方法

2.1 試験片及び洗浄剤

(1) 試験片

試験片には、鏡面仕上げされた直径 3/8 インチ (9.525mm)の軸受鋼(SUJ2)製鋼球と、切削($R_{max} \approx 20\mu\text{m}$)された直径12mm, 厚さ4mmのステンレス鋼(SUS304)製円板を用いた。ここでいう鏡面とは超仕上げされた表面粗さ $Ra 0.04\mu\text{m}$ の面を意味する。

(2) 洗浄剤

洗浄剤はいずれも市販のもので、表1に示した有機溶剤と表2に示した洗剤とを組合せて使

表1 供試洗浄剤(有機溶剤)

名 称	主 成 分
トリクロロエチレン	C_2HCl_3
フロン113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$
ベンゼン	C_6H_6
石油ナフサ	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, C_8H_{10} , C_7H_{10} , C_6H_{10}
リグロイン	C_8H_8 , $\text{C}_8\text{H}_8\text{CH}_3$, C_7H_{10} , C_6H_{10}
メタノール	CH_3OH
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
アセトン	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

表2 供試洗浄剤(その他の洗浄剤)

名 称	主 成 分
アルカリ洗剤	特殊酸素付加物, 有機界面活性剤, 重合リン酸塩, 特殊ビルダー
弱アルカリ洗剤	脂肪酸カリウム(27%)
中性洗剤	界面活性剤(27%) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム (泡立ちと持続性がよく低毒性) α -オレフィンスルホン酸ナトリウム (生分解性がよく低毒性で洗浄力が強い) 脂肪酸アルカノールアミド (毒性, 刺激性が低く, 溶解性が高い)

用した。それぞれの表には、各洗浄剤に含まれている成分についてわかっている範囲で示してある⁴⁾。アルカリ洗剤は、前報で高い洗浄力を示したものである。弱アルカリ洗剤は、家庭用洗剤として、低公害をうたって発売されているものである。中性洗剤は、通常の家用品用洗剤である。

(3) 防錆油

防錆油は前報と同様、鉱油ベースで、防錆添加剤としてバリウム (Ba) スルホネートと亜鉛 (Zn) スルホネートを添加した溶剤希釈形 (JIS NP-3-1 相当) を使用した。

2.2 洗浄工程

以下の工程にしたがって洗浄を行った。

(1) 前処理

JIS K 2246 「さび止め油」の中で規定された洗浄方法にしたがって洗浄した。すなわち、試験片を防錆油中に浸漬するに先立ち、石油ナフサで15分間超音波洗浄し、引き続いてメタノールで30分間超音波洗浄した。

(2) 防錆油浸漬

前処理した試験片を供試防錆油に浸漬した。Ba スルホネートは、室温で鋼表面に飽和吸着するのに 20h 程度の時間を要する⁵⁾ことを考慮して、浸漬時間は 24h とした。その後、防錆油に含まれている希釈溶剤が十分に揮発するように、大気中に放置してから洗浄に供した。

(3) 洗浄

以上の工程を経た後、各種洗浄剤により試験片を洗浄した。有機溶剤洗浄、アルカリ洗浄については前報の結果をもとに最適な組合せを選んだ。また前報で、イソプロピルアルコールによる蒸気脱脂はカーボン汚染を伴うことがわかったため、今回の洗浄では実施しなかった。

(a) 有機溶剤による洗浄

超音波洗浄 (15分) × 3回 → 強制乾燥

(b) アルカリ洗浄

リグロイン超音波洗浄 (5分)

→ アルカリ洗剤超音波洗浄 (2分)

→ 水洗

→ エタノール超音波洗浄 (5分)

→ 強制乾燥

(c) 中性洗剤又は弱アルカリ洗剤による洗浄
エタノール超音波洗浄 (5分)

→ 各種洗剤による超音波洗浄 (2~5分)

→ 水洗

→ エタノールで水滴除去した後、強制乾燥

なお、空気中のほこり等によるカーボン汚染や酸化の影響を抑えるため、洗浄はXPS分析する直前に行った。

2.3 表面清浄度の評価

各種洗浄剤で洗浄した後の表面清浄度の評価は、X線光電子分光分析装置 (XPS : (株)島津製作所製 ASIX-1000XL) を用いて行った。

洗浄した試験片を同時に最大10個まで取り付けられるサンプルホルダーに固定し、分析準備室に導入して真空排気した。その後、分析室に移動させて 10^{-7} Pa 以下になるまで真空排気し、同一条件の下で複数の試験片を分析した。分析面積は約 $3\text{mm} \times 10\text{mm}$ である。X線源には軟X線である Mg-K α 線を用いてX線電圧10kV、電流10mAで分析した。また、分析室に備えられた熱陰極型イオン銃による Ar イオンエッチングを行い、深さ方向にも分析した。エッチングの条件は、Ar 圧力 5×10^{-4} Pa、イオン銃電圧 2kV、電流 20mA、イオンビーム走査幅 11mm とした。

3. 結果及び考察

3.1 エタノールの洗浄効果

アルカリ洗浄の場合、前報にもとづいて、初期洗浄剤としてリグロインを用いた。いっぽう、中性洗剤および弱アルカリ洗剤の場合、低公害洗浄法を目的として、数多い有機溶剤の中で比較的無害とされている²⁾ エタノールを初期洗浄剤として使用すべく、その洗浄効果をフロン、トリクレンと比較した。図1は、各種洗浄剤を用いて洗浄した後の軸受鋼球最表面のXPSスペクトルを比較したものである。このうちエタノール~トリクロロエチレンは初期洗浄剤の効果を比較しており、アルカリ洗剤~弱アルカリ洗剤は2.2で述べた洗浄を行っている。各々の元素について相対ピーク強度で示

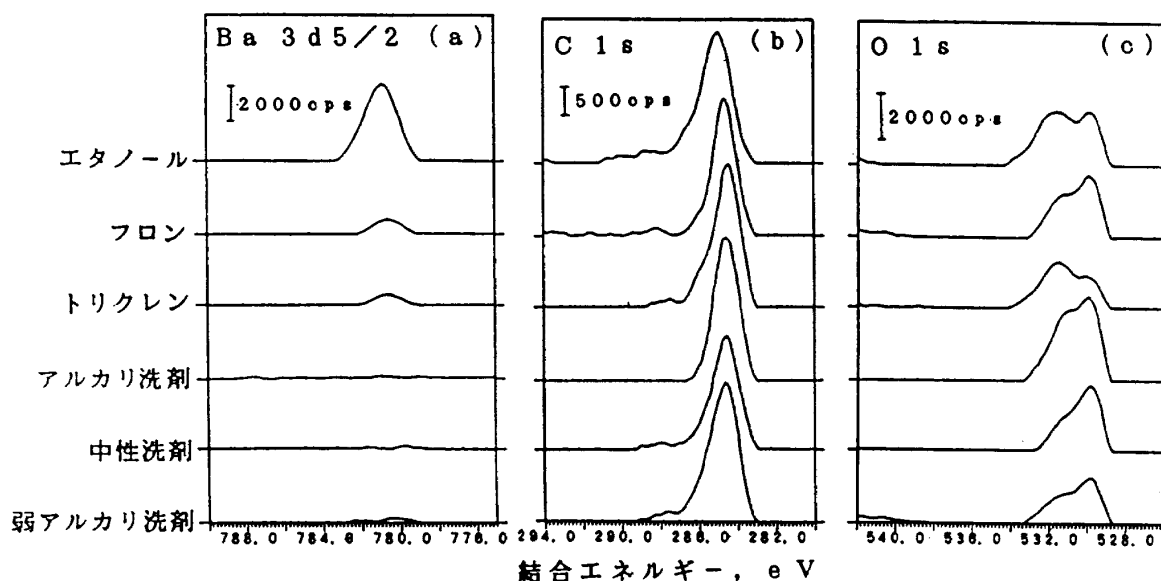


図1 各種洗浄後の(a)Ba, (b)C, (c)Oピークの相対強度比

しており、図中でピーク強度を比較することにより各洗浄剤洗浄後の表面清浄度の評価が可能である。すなわち、防錆剤分子層(Baスルホネート)が残留していれば、その成分であるバリウム(Ba)や酸素(O)のピークが大きくなるし、カーボンコンタミが残留していれば、炭素(C)のピークが大きくなる。図1において、防錆添加剤の成分であるBaに注目すると、他の有機溶剤や洗浄剤に比べてエタノールでのピークが大きく、防錆剤分子層がほとんど除去できていないことがわかる。

図2、図3は、それぞれエタノール、トリクロロエチレンで洗浄後、XPS分析した時の深さ分析結果である。仮に分析面に油分が多く残留しているとすれば、油分の主成分である炭素(C)が多く検出されるはずである。また、油分に覆われているために、表層では他の元素(今回の分析では鉄(Fe)、酸素(O)等)のピークが弱く検出されることもある。このような例については、前報で報告した。

エタノールとトリクロロエチレンの分析結果を比べてみると、Ba以外のXPSスペクトルに大きな違いは認められておらず、油分についてはエタノールでもトリクロロエチレンと同等のレベルまで除去できるものと考えられる。

3.2 中性洗剤洗浄時の条件と表面清浄度の評価

エタノールによる初期洗浄は、油分については除去することができるが、防錆剤分子層までは除去できないことがわかった。そこでエタノールの初期洗浄のち中性洗剤で洗浄した場合に、アルカリ洗浄と同等の清浄表面を得ることができるかどうか、洗浄条件を変えて検討した。

表3は、各洗浄法により洗浄した後、XPS分析し、各洗浄条件におけるBaの光電子強度を示したものである。光電子強度が500cpsより小さい場合には、Baピークはノイズに埋もれて確認できなくなるので、防錆剤分子層は除去できたものと判定することにした。

中性洗剤のメーカーで推奨している標準使用量は、濃度がおおよそ0.2%であることから、まずこの濃度で洗浄した。0.2%中性洗剤溶液で洗浄した後のBa光電子強度は、有機溶剤の中で最も強い洗浄力を示したトリクロロエチレン¹⁾で洗浄した後のBa光電子強度よりは小さかったが、2%アルカリ洗剤で洗浄した後のBa光電子強度に比べるとおおよそ2倍であった。したがって、濃度0.2%での中性洗剤の洗浄力は、濃度2%のアルカリ洗剤には及ばないが、トリクロロエチレンよりは強いことがわかった。そこで中性洗剤の濃度を高くしていくと、洗浄効果は高くなり、2%の濃度では、ほぼアルカリ洗剤と同等の洗浄力を示すようにな

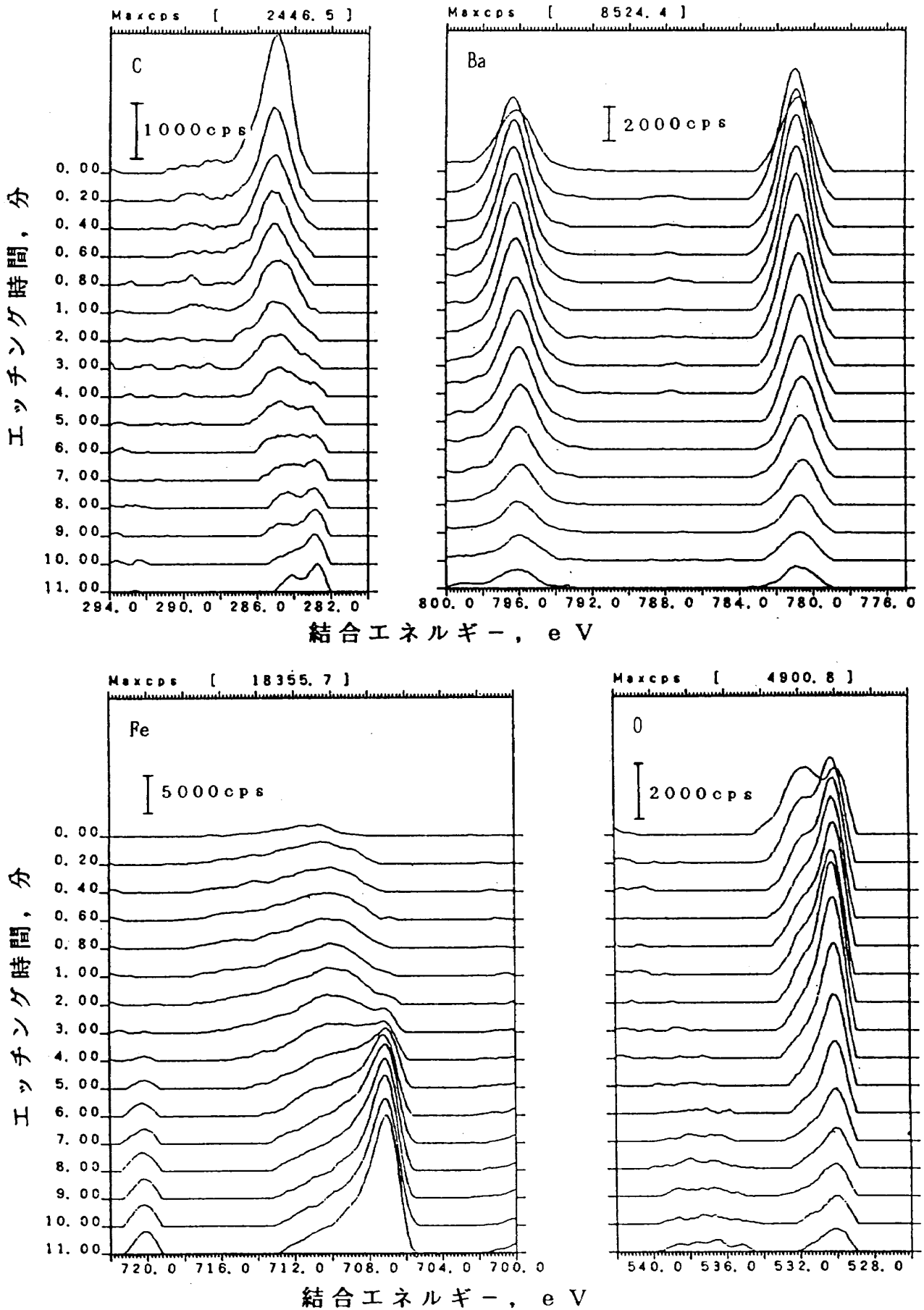


図2 エタノール洗浄後のXPS分析結果

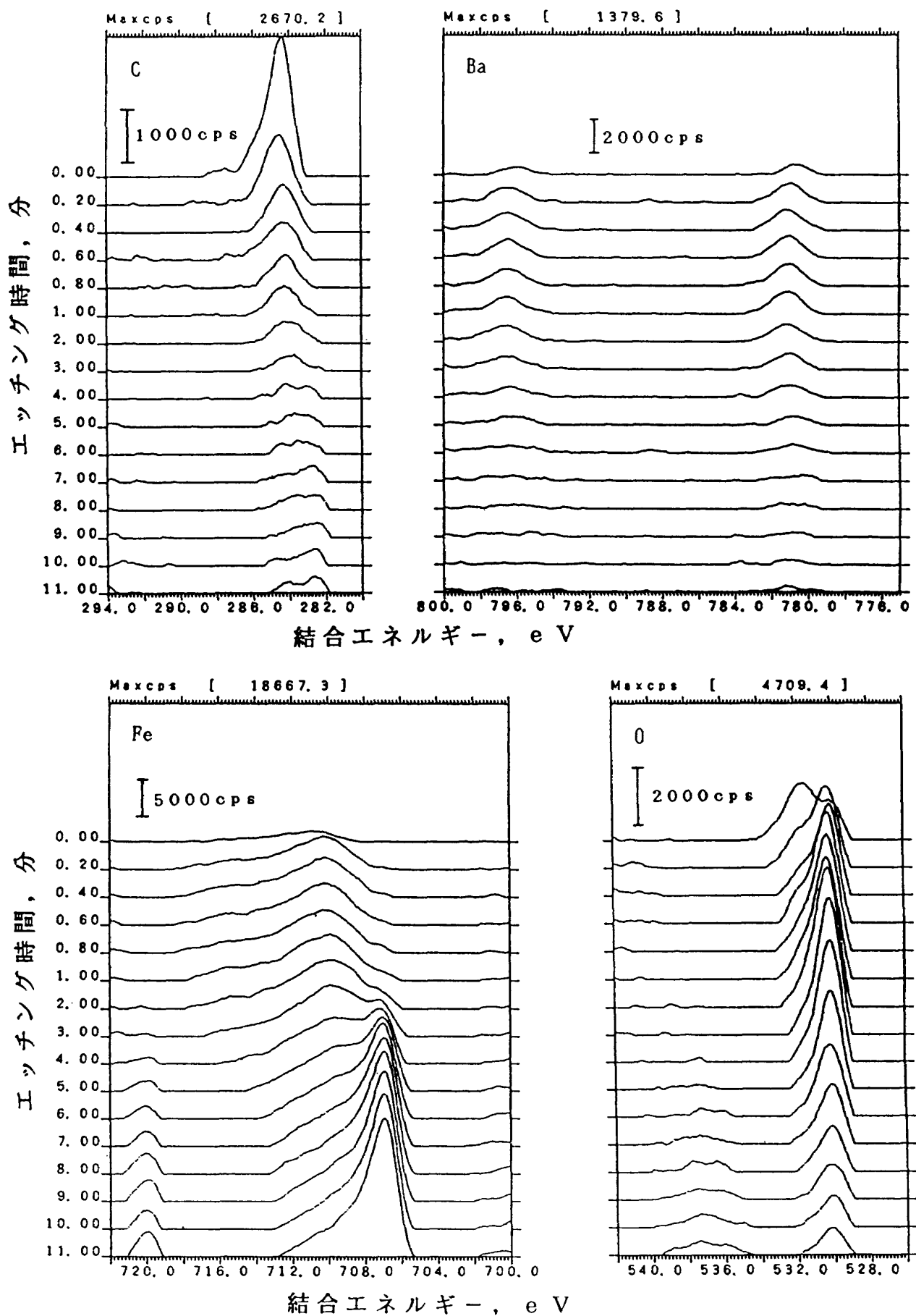
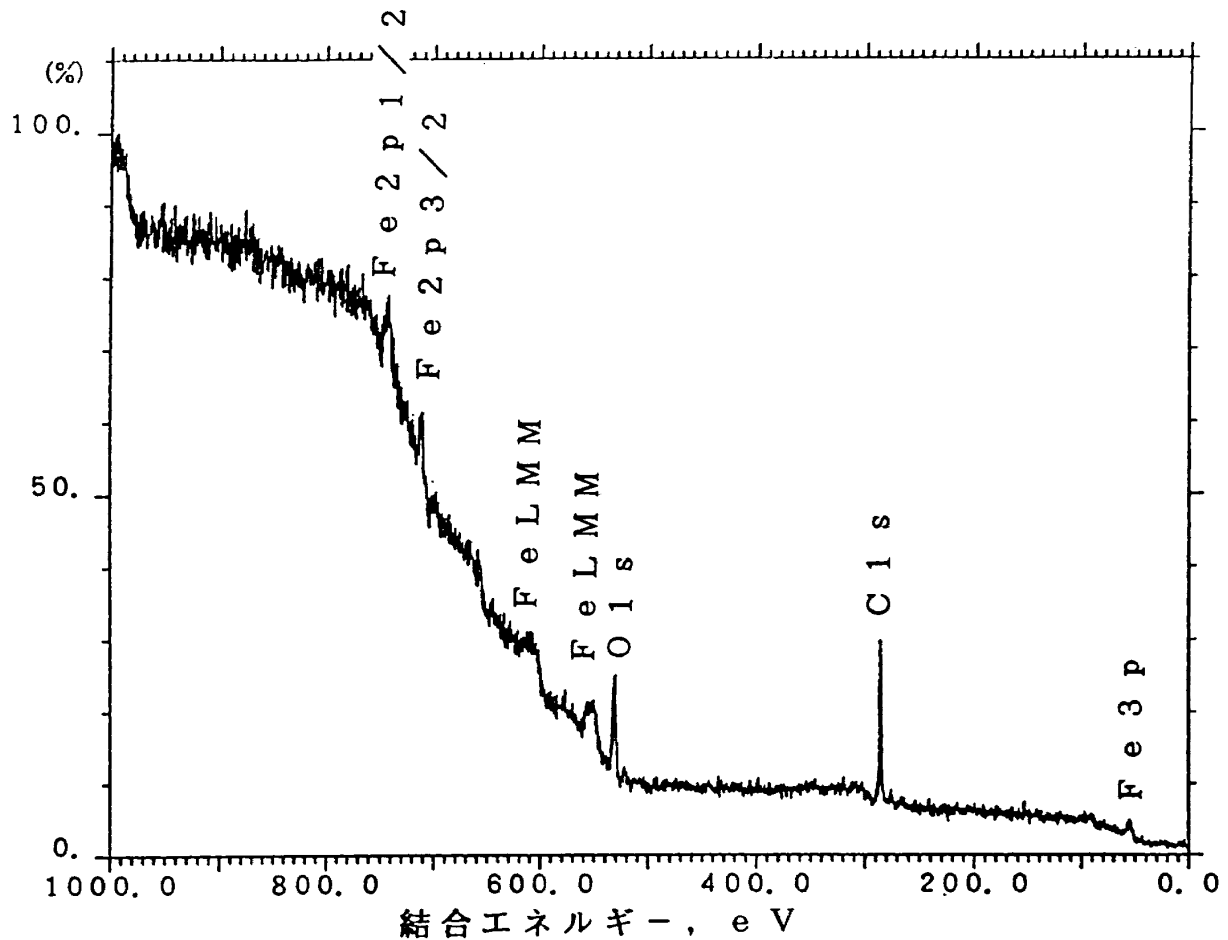


図3 トリクレン洗浄後の XPS 分析結果



Mode [ESCA] (Mg)
 Sample No. [20]
 Sample Name [BALL NO.24]
 Scan No. [50]
 Element [Wide]
 Layer [1 / 16]

Start : 1000.00 eV Repeat Times : 1 / 1
 Stop : 0.00 eV Sensitivity : 1.00
 Step : 0.50 eV Charge Shift : 0.00 eV
 Sampling Times : 200 ms

Smoothing Points : 0 (0) Differential Points : 0
 BG Start : 0.00 eV Deconvolution Times : 0
 Stop : 0.00 eV Function : 0.00
 Mode : 0 H. Width : 0.00
 Satellite : No Asymmetry : 0.00

Corrected
 Peak Position : 993.50 eV 993.50 eV
 Height : 16105.00 cps 16105.00 cps
 H.W. : 0.00 eV 0.00 eV
 Area : 0.00 cps.eV 0.00 cps.eV

Shift : 0.00 eV
 Base : 0.00 cps
 Fit : 0.00

図4 中性洗剤洗浄後、水洗、乾燥させたボールのXPS分析結果

った。

洗浄時間はアルカリ洗浄の場合と同様に2分としたが、5分に延長しても洗浄効果は変らなかった。したがって、濃度2%の中性洗剤では2分間の洗浄で充分である。

3.3 弱アルカリ洗剤の洗浄力の評価

本研究で使用した弱アルカリ洗剤は、中性洗剤のように多くの合成界面活性剤を含んでおらず、環境面からはもっとも低公害と言える洗剤である。

表3に示したように、中性洗剤の場合に効果的と認められた濃度2%の溶液で5分間の洗浄を行った後にXPS分析したところ、Baの光電子強度は、同濃度における中性洗剤洗浄の場合よりは大きかったものの、トリクロロエチレンと比較すると小さかった。したがって、弱アルカリ洗剤による洗浄は、中性洗剤洗浄には及ばないものの、トリクロロエチレン等の有機溶剤洗浄に比べれば効果が

あるといえる。

3.4 中性洗剤による表面汚染

アルカリ洗剤を用いた洗浄では、アルカリによる表面汚染を伴う。この汚染は、エタノール超音波洗浄で落とせることを前報で報告した。中性洗剤を用いた場合、洗剤自身による汚染が生じるかどうかを調べた。図4に中性洗剤で洗浄後、水洗、乾燥させた鋼球を0~1000eVにわたってワイド定

表3 各洗浄条件におけるBa光電子強度

洗浄剤	濃度(%)	洗浄時間(分)	Baの光電子強度(cps)
中性洗剤	0.2	2	864
	0.5	2	744
	2	2	439
	2	5	462
アルカリ洗剤	2	2	425
弱アルカリ洗剤	2	5	821
トリクレン	—	45	1380

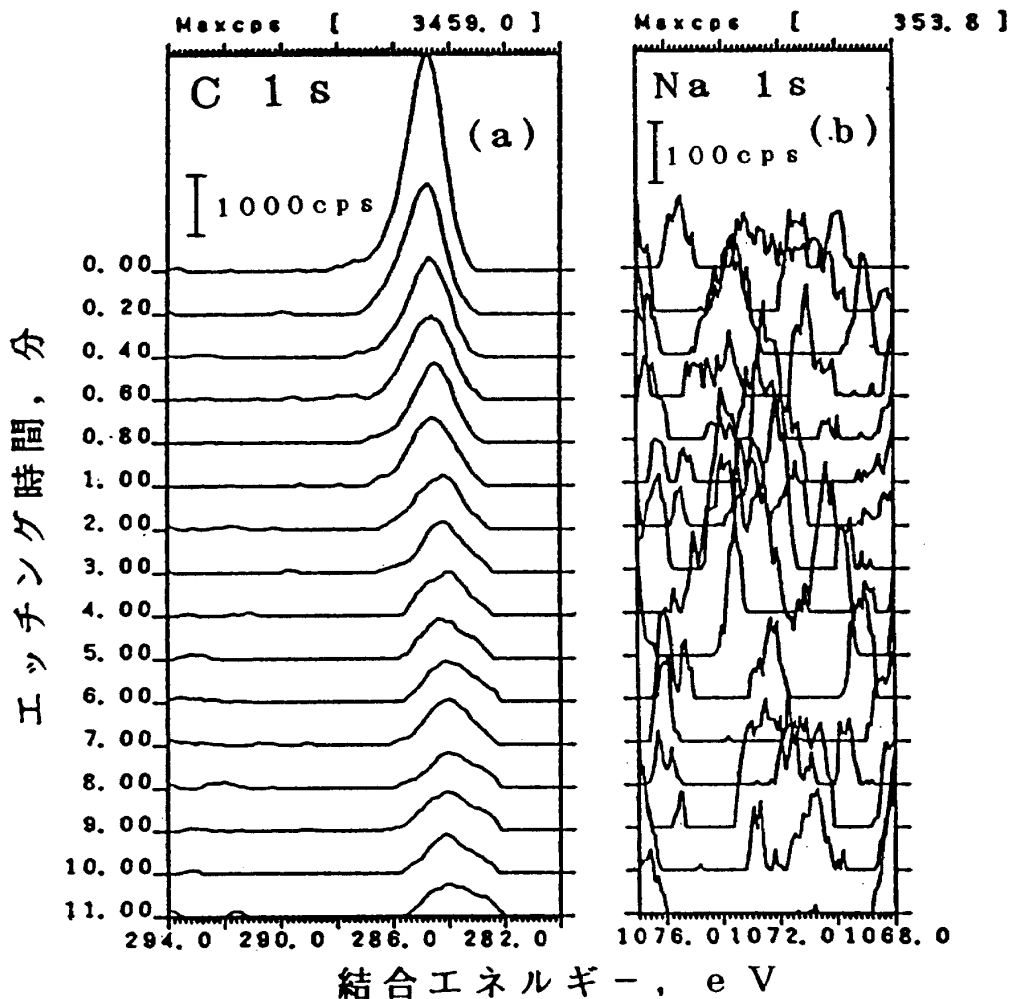


図5 中性洗剤洗浄後のXPS分析結果 (a)C, (b)Na

性分析した結果を、図5に中性洗剤主成分のうち、炭素(C)及びナトリウム(Na)に着目して深さ方向に分析した結果を示す。

ワイド分析によって認められた元素は、鋼球の主成分である鉄(Fe)以外では炭素(C)、酸素(O)だけであった。C分析において、カーボンコンタミ等によりO-C=O結合やC-OH結合が生じると、これらの結合を反映して285~290eVにかけてブロードなピークが認められるようになる。しかし、今回のC分析ではこのようなピークは認められなかった。また、Na分析でも中性洗剤成分であるNaのピークは認められなかった。すなわち、中性洗剤による表面汚染はほとんどないことがわかった。

以上のことから、中性洗剤による洗浄後の処理としてはエタノールで水滴を洗い落とす程度で充

分であり、アルカリ洗浄で必要であったエタノール超音波洗浄工程を省略することができるため、工程の簡略化及び時間の短縮を図ることが可能である。

3.5 表面粗さが大きい場合の洗浄

エタノールと中性洗剤とを組み合わせさせた洗浄が鏡面仕上げされた試験片に有効であることがわかったので、表面粗さが大きい場合にも適用できるかどうかを調べた。図6、図7に中性洗剤及びアルカリ洗剤を用いてそれぞれ5分間洗浄した後のBaのXPSスペクトルを示す。Baのピークはアルカリ洗浄後でははっきりしないが、中性洗剤洗浄後では確認でき、防錆剤分子層が除去しきれていないことを示している。なお、洗浄時間を10分間に延長しても同様の結果となった。したがって、

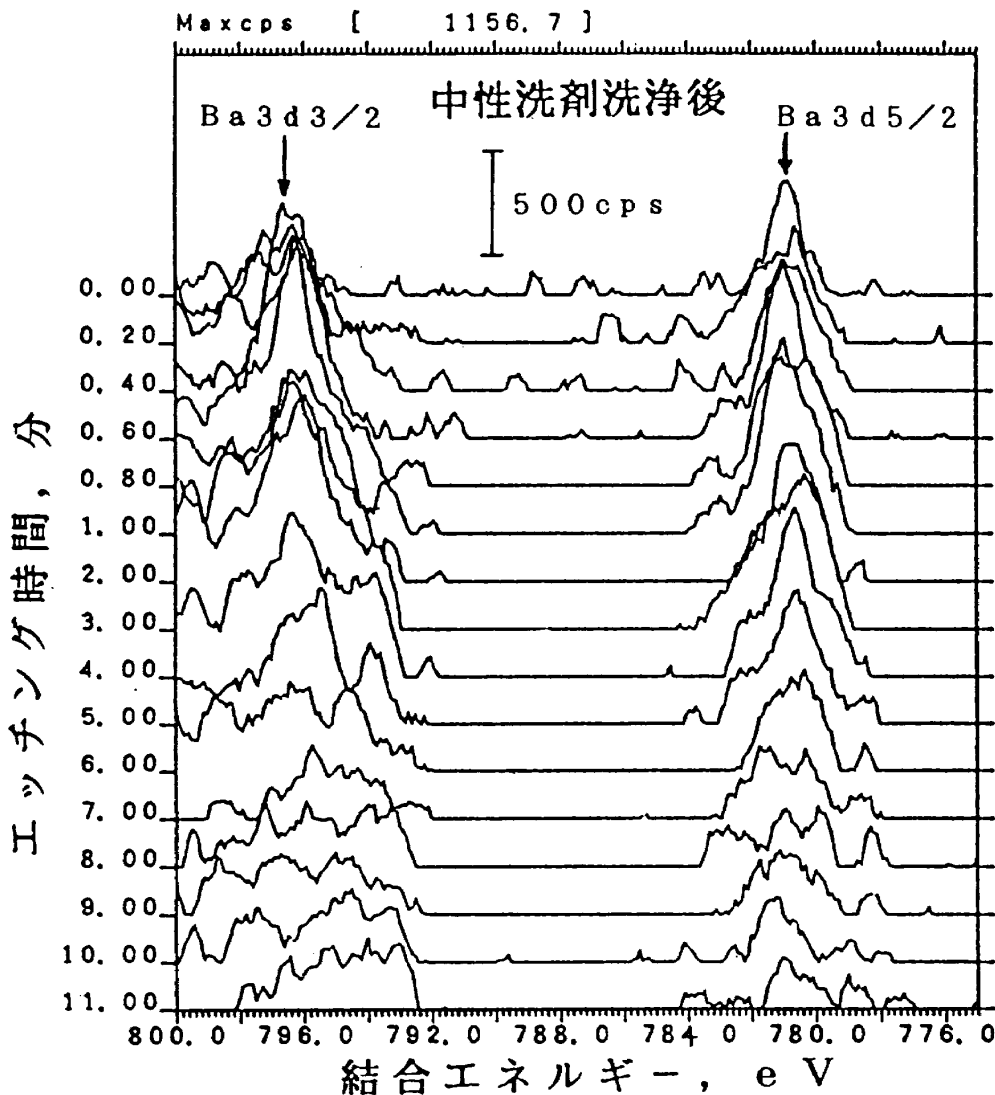


図6 中性洗剤洗浄後のBaのXPSスペクトル

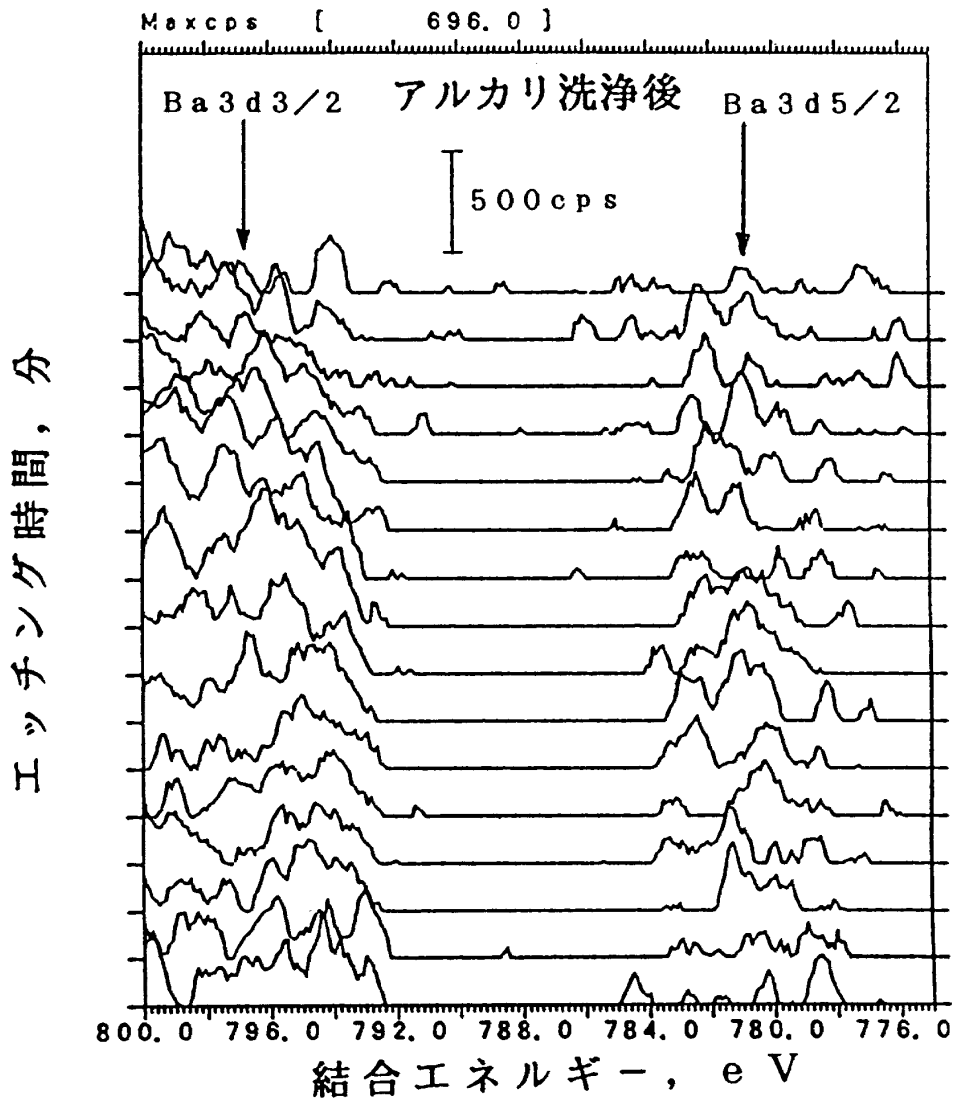


図7 アルカリ洗浄後のBaのXPSスペクトル

中性洗剤による洗浄には限界があり、表面粗さが大きい場合の洗浄としてはアルカリ洗浄の方が有効であるといえる。

3.6 腐食に対する考察

中性洗剤による洗浄では、アルカリ洗浄のようにアルカリによる腐食を懸念する必要がないため、銅、アルミニウム等の非鉄金属や軟鋼への適用も充分可能であると考えられる。ただし、清浄な表面が得られるということは、錆を発生しやすいことになる。

4. 結 論

Baスルホネート系の防錆油を塗布した軸受鋼(SUJ2)製の鋼球を中性洗剤又は弱アルカリ洗剤を用いて洗浄し、その表面をXPS分析した。今回

の洗浄は低公害を目的として行ったものであり、各洗剤による表面汚染の状態を比較して、現在行われている洗浄法と同等以上の清浄表面を得るための組合せを検討した。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

(1) 鏡面仕上げされた試料では、有機溶剤の中で比較的無害とされているエタノールと中性洗剤との組合せにより、アルカリ洗浄と同等の清浄表面を得ることができる。

(2) 中性洗剤による洗浄には限界があり、表面粗さが大きい試料($R_{max}: 20\mu m$)の洗浄では防錆剤を完全に除去することはできなかった。

(3) 中性洗剤の代わりに、より低公害である弱アルカリ洗剤を用いて洗浄しても、有機溶剤中よりも洗浄力のあったトリクレン浄よりは清浄な表面が得られる。しかし、アルカリ洗剤には及

ばない。

5. 謝 辞

本研究を行うにあたり，防錆油に関して日本石油(株)渡辺治道氏，松崎幸雄氏に種々御教示頂いたことを感謝致します。

参 考 文 献

1) 西村 允，松井昭彦：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(1990年)

- 2) 浅原照三 他編：溶剤ハンドブック，講談社（1976年）
- 3) 山田國廣：フロンガスが地球を破壊する，岩波書店（1989年）
- 4) 鈴木 洋：界面と界面活性物質，産業図書（1990年）
- 5) 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年）

航空宇宙技術研究所報告1104号

平成3年4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丁目44番地1
電話三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182
印刷所 株式会社 東京プレス
東京都板橋区桜川2-27-12
