塩素系溶剤による 金属洗浄とその問題点

Metal Degreasing with Chlorinated Hydrocarbon Solvents

北 俊 英 *

Toshihide Kita*

塩素系溶剤による金属洗浄において、広く使用されているトリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン及びメチレンクロライドについて、その特性、品質、洗浄方法及び効果、法的規制などを解説する。

1. はじめに

金属部品の洗浄は、めっき、塗装、化成処理などの表面処理・加工・組み立て・検査などの前処理として極めて重要である。工業的には、水系洗浄剤や可燃性から不燃性までの各種有機溶剤が、洗浄剤として広く使用されている。特に、不燃性の塩素化炭化水素溶剤（塩素系溶剤）は、作業能率、洗浄効果、安全性、経済性などの面で優れた特性を有するので多量に用いられている。

ここでは、塩素系溶剤による金属洗浄において、一般に使用されている代表的な溶剤トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン及びメチレンクロライド（塩化メチレン）について、溶剤の特性、品質、洗浄方法及び効果、法的規制などを解説する。

2. 塩素系溶剤の特性

2-1 物 性

塩素系溶剤により金属表面に付着している油脂類の汚れを除去する際、洗浄効果は溶剤の物性及び洗浄方法によって大きく影響を受ける。浸せき洗浄では、溶解力、粘度、表面張力などにより、蒸気洗浄では、この他に沸点、比熱、蒸発熱などの物性にも左右される。従って、溶剤の物性は、溶剤を選択する際の重要な要素である。代表的な

塩素系溶剤の物性及び許容濃度などを表1に示す。

塩素系溶剤は、通常の有機溶剤と任意の割合で混合し、油脂、グリース、ワックスなどを溶かし、プラスチック及びゴムを膨潤又は溶解する。しかし、水とは相互にほとんど溶解しない。塩素系溶剤の一般的な溶解力は、次のとおりで、脂肪族石油系溶剤（25～30）、フッ素溶剤フロノン113（31）に比べて著しく大きい（カッコ内の数値は、カウリブタノール価**）。

2-2 引火・爆発性

塩素系溶剤は、空気中において、通常の使用条件では、引火・爆発することがないから一般に不燃性溶剤として使用することができる。しかし、ある特別な条件（例えば、酸素濃度の高い場合、エネルギーの高い着火源のある場合など）では、引火・爆発することがある。又、火災や赤熱物体と接触すると、分解して塩化水素、ホスゲン、一酸化炭素などの有害ガスを発生する。

トリクロロエチレンは、水酸化アルカリと反応して、爆発を起こす化合物（ジクロロアセチレン）を生成するから、水酸化アルカリとの接触は絶対に避けなければならない。

（注）** 塗料用基材に対する溶剤の溶解能力を表わすために使われる値で、この値の大きいほど溶解力は大い。

メチレンクロライド（136）＞トリクロロエチレン（130）＞1,1,1-トリクロロエタン（124）＞パークロロエチレン（90）

* 東亜合成化学工業㈱ 有機営業部 課長
〒105 港区西新橋 1-14-1
☎ 03-502-2311

* Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.
14-1, Nishi-Shinbashi 1-chome, Minato-ku,
Tokyo 105

3. 塩素系溶剤の品質

塩素系溶剤（安定剤を配合していないもの）は、金属洗浄に使用すると、汚れ（油脂類、バフ研磨かす、金属の切削くず・粉末など）、水分、空気（酸素）、熱などによって分解が促進され、酸性物質、金属塩化物、タール状物質などが生成する。これらの生成物は、溶剤の分解をさらに促進し、金属部品や装置を腐食する。

このような使用中の分解を抑制するために、市販の工業品には、安定剤が配合されている。従って、工業品は JIS などの規格に定められた安定性試験に合格し、実際の洗浄作業においても、適正な管理のもとでは、安定性を長期間維持できるから、腐食問題が起こることはない。

塩素系溶剤の品質は、次の JIS に規定されている。

- ① JIS K 1508 トリクロロエチレン（トリクロロエチレン）（工業用）
- ② JIS K 1600 1,1,1-トリクロロエタン（1,1,1-トリクロロエタン）（工業用）

- ③ JIS K 1521 パークロロエチレン（テトラクロロエチレン）（工業用）

- ④ JIS K 8161 ジクロロメタン（塩化メチレン）（試薬）

4. 金属洗浄用溶剤として必要な条件

金属洗浄に用いる溶剤には、次のような条件が要望される。現在、工業的に用いられている有機溶剤は、数多くあるが、これらの条件をすべて満たす溶剤は非常に少ない。塩素系溶剤は、表 1 に示したように多くの優れた特性をもっている。

- ① 安全性（引火・爆発性のないこと、低毒性）
- ② 溶解性（油脂類の溶解力の大きいこと）
- ③ 安定性（金属を腐食しないこと）
- ④ 浸透性（粘度及び表面張力の小さいこと）
- ⑤ 省エネルギー（比熱及び蒸発熱の小さいこと）
- ⑥ 蒸気の比重の大きいこと
- ⑦ 適当な沸点を有すること（蒸留回収により再使用が容易なこと）
- ⑧ 溶剤と水との相互溶解度の小さいこと（水の分離が容易なこと）

表 1 塩素系溶剤の物性

物 性	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	パークロロエチレン	メチレンクロライド
化 学 式	$\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_2$	CH_3CCl_3	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	CH_2Cl_2
分 子 量	131.39	133.41	165.83	84.93
沸 点 (760 mmHg) [°C]	87.2	74.0	121.2	40.0
比 重 液体 (20/4°C) 1.464	(20/4°C) 1.464	(15°C) 1.345 87	(20/4°C) 1.622 60	(20/4°C) 1.326
蒸 気 密 度 蒸気 (空気 = 1) [g/l]	4.54	4.55	5.72	2.93
蒸 気 密 度 (沸点, 1 atm) [g/l]	4.45	4.69	5.13	3.30
蒸 気 圧 (20°C) [mmHg]	57.8	100	14.4	348.9
空気中の飽和量 (20°C, 760 mmHg) [Vol %]	7.6	13.2	2.0	45.9
空気中の飽和量 (20°C, 760 mmHg) [mg/l]	420	730	140	1,620
蒸 発 速 度 (酢酸ブチル=100)	44.6	50	21	145
粘 度 (20°C) [cp]	0.58	0.774	0.880	0.425
表 面 張 力 (20°C) [dyn/cm]	(30°C) 29	(20°C) 25.56	(20°C) 32.32	(20°C) 28.12
比 熱 (20°C) [cal/g·deg]	0.223	(-15~26°C) 0.255 2	0.205	0.276
蒸 発 点 (沸点) [cal/g]	57.2	57.7	50.0	78.7
熱 伝 導 率 液体 (20°C) [kcal/m·hr·deg]	0.102	0.100	0.095	0.115
熱 伝 導 率 蒸気 (沸点) [kcal/m·hr·deg]	0.007 2	0.007 8	0.007 5	0.006 6
膨 張 係 数 (0~40°C) 0.001 17	(0~40°C) 0.001 17	(0~30°C) 0.001 25	(0~25°C) 0.001 02	(10~40°C) 0.001 37
溶 解 度 (25°C) [溶剤 g/水 100 g]	0.11	0.07	0.015	1.32
溶 解 度 (25°C) [水 g/溶剤 100 g]	0.033	0.05	0.008	0.198
溶剤と水の共沸 共沸点 (760 mmHg) [°C]	73.00	65.0	87.7	38.1
溶剤と水の共沸 留出物組成 [溶剤 Wt %]	93.00	95.7	84.2	98.5
発 火 点 [°C]	410	500	なし	662
引 火 点 (タグ密閉式) [°C]	なし	なし	なし	なし
カウリブタノール価 (溶解力)	130	124	90	136
空気中の許容濃度 (25°C, 1 atm) (ppm (ml/m ³))	50	200	50	500
(1981) (25°C, 1 atm) [mg/m ³]	268	1,100	335	1,740
蒸気危険度指数 (25°C)	1,960	790	490	1,090

表2 有機溶剤による洗浄方法

- 1) 手ふき(ふき取り)洗浄
- 2) スプレー(シャワー)洗浄
- 3) 浸せき洗浄(常温又は加温)
 - かくはん, 揺動, 噴流
 - ブラシ掛け
 - 超音波
- 4) 蒸気洗浄(塩素系溶剤のみ)
 - 1 槽式 { 蒸 気
蒸気→スプレー→蒸気
 - 2 槽式 { 浸せき(冷液又は温液)→蒸気
温液浸せき→冷液浸せき→蒸気
 - 3 槽式 { 温液浸せき(超音波)→冷液浸
せき→蒸気

5. 洗浄方法の選定

洗浄方法を選定するには、洗浄目的(所要の清浄度)、汚れの種類、量及び付着状態、金属部品の形状及び重量、装置、搬送、安全性、経済性、使用溶剤の種類などを総合的に十分に検討しなければならない。

5-1 汚 れ

金属部品には、油類(切削油、圧延油、潤滑油、焼入油、防錆油など)、金属切削くず・粉末、バフ研磨かす、ごみなどが付着している。

5-2 洗浄方法

洗浄方法は、化学的方法(溶剤脱脂、エマルジョン脱脂、アルカリ脱脂、電解脱脂、酸洗など)と機械〔物理〕的方法(手ふき、サンドブラスト、バレル研磨など)に大別でき、溶剤脱脂は表2のように細分できる。

(1) 浸せき洗浄

浸せき洗浄は、汚れの比較的少ない金属部品のラフな洗浄に適している。この方法は、溶剤中に汚れが次第に蓄積して逆汚染が起こるので、高度の清浄度を必要とするときには、次に蒸気洗浄を行う。なお、浸せき洗浄は、溶剤の蒸発損失が非常に多く、作業環境の蒸気濃度も高くなる。

(2) 蒸気洗浄

塩素系溶剤の特性(不燃性)を生かした蒸気洗浄には、次のような特徴がある。

- ① 常にきれいな溶剤蒸気で洗浄するので、逆汚染がなく、短時間で一定の清浄度の洗浄効果が得られる。
- ② 塩素系溶剤に溶けない汚れには、浸せき、スプレー(シャワー)、超音波などの併用により洗浄効果を上げることができる。
- ③ 安全な作業環境を保つことができる。

— 洗浄機構 —

工業的に広く実施されている3槽式蒸気洗浄槽の構造は、図1のとおりで、蒸気洗浄槽(第3槽)では、次のような機構で洗浄が行われる。

塩素系溶剤を沸騰させると、溶剤は蒸気比重

図1 3槽式蒸気洗浄槽(温液浸せき→冷液浸せき→蒸気)

(空気 の 3 ～ 6 倍) が大きいので、槽外にはほとんど逸散せず、蒸気層ができる。蒸気は冷却管で凝縮して液となり、水分離器で溶解度及び比重の差で水を分離した後、再び槽内に戻る。この蒸気槽内に常温の汚れた部品を入れると、蒸気はその表面で凝縮して、油脂類などの汚れが溶け、除去される。

蒸気洗浄(蒸気の凝縮)は、部品の温度が蒸気の温度(溶剤の沸点)に達するまで続けられる。したがって、その温度差が小さいと蒸気の凝縮量が少ないので、洗浄不足になることがある。部品は沸点まで加熱されているので、乾燥した状態で槽外に取り出される。

蒸気洗浄では、装置は部品の洗浄と乾燥、安全な作業環境の維持、洗浄コストの節減のために、適切に設計されたものを使用し、適正な作業管理を行えば、いずれの塩素系溶剤を用いても、作業場の蒸気濃度は、許容濃度以下に保つことができる。

一 洗浄作業時の溶剤の管理 一

蒸気洗浄を長期間続けると、溶剤中に油などの汚れが蓄積して洗浄能率が低下し、又、時には溶剤の安定性が低下し、酸分が生成する。このため、洗浄作業時には、定期的に溶剤の安定性及び汚染度(油の含有量)を測定し、一定の管理基準に適合するように管理する必要がある。

安定性

- pH : 溶剤の劣化の程度を判定することができる。
- 酸許容度(1,1,1-トリクロロエタンのみ) : 溶剤の劣化の程度及び安定性を判定することができる。

汚染度(油の含有量)

- 沸騰温度又は比重 : 溶剤中の油の含有量が増加すると、沸騰温度が上昇し、比重が低下するから、いずれかを測定することにより汚染度が判かる。

5-3 蒸気洗浄用溶剤としての特徴

塩素系溶剤は、いずれも蒸気洗浄に使用できるが、洗浄機構から明らかなように溶解力、沸点などが洗浄効果に影響する。蒸気洗浄における塩素系溶剤の適用性を比較した結果を表3に示す。

5-4 洗浄効果の判定

塩素系溶剤により金属表面の汚れを除去した後、その清浄度の確認は、JIS Z 0305〔防錆処理用清浄方法(鉄鋼の化学的清浄方法)〕では、次のいずれかによると規定している。

- ① 目視法 ② ふき取り法 ③ 水切り法 ④ スプレーパターン法 ⑤ アトマイザー法 ⑥ 接触角法 ⑦ 硫酸銅法 ⑧ 残留油分質量法

6. 法的規制

塩素系溶剤を取り扱う場合、作業を安全に行い、災害を防ぐために、労働衛生関係法令の規制を受けるから、規定された事項を遵守しなければならない。

また、公害防止のために、公害防止条例により有機溶剤の排出濃度などを規制している都道府県では、この規定に適合するように排気処理をしなければならない。

(1) 労働安全衛生法

塩素系溶剤(トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン)を譲渡し、又は提供する者は、その容器(18リットル缶、ドラムなど)に名称、成分及びその含有量、人体に及ぼす作用、貯蔵又は取扱いの注意などを表示しなければならない。又、タンクローリーなどの場合には、相手方に表示事項を記載した文書を交付しなければならない。

(2) 有機溶剤中毒予防規則

有機溶剤を取り扱う際、有機溶剤を吸入することによって中毒にかかることを予防するため、54種類の有機溶剤の有害性及び作業の実態に応じて必要な事項を規定している。

塩素系溶剤は、次のように区分されている。

第1種有機溶剤：トリクロロエチレン

第2種有機溶剤：1,1,1-トリクロロエタン、パークロロエチレン、メチレンクロライド

塩素系溶剤を用いる洗浄又は払しょく業務では、次の事項を遵守しなければならない。

- ① 設備 : 蒸気の発散源を密閉する設備又は局所排気装置の設置

- ② 管理：有機溶剤作業主任者の選任，装置の点検，有機溶剤等の使用の注意事項の掲示，有機溶剤等の区分の表示など
- ③ 作業環境測定士による作業環境の定期的測定（6月以内ごとに1回）と記録の保存（トリクロロエチレン及びパークロロエチレンのみ）
- ④ 健康診断の定期的実施（入職時とその後6月以内ごとに1回）と記録の保存
- ⑤ 保護具の使用
- ⑥ 貯蔵及び空容器の処理

(3) 都道府県公害防止条例

有機溶剤中毒予防規則では，溶剤蒸気により作業場内の空気が汚染され，中毒にかかることを予防するために，局所排気装置の設置を義務づけている。

この局所排気装置からの排気ガスは，かなり高濃度の溶剤蒸気を含んでおり，東京，神奈川，愛知，大阪，兵庫などでは，条例によってトリクロロエチレン，パークロロエチレンなどの蒸気の排出口濃度，敷地境界線上濃度などを規制している

表3 蒸気洗浄における塩素系溶剤の適用性の比較

塩 素 系 溶 剤		トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	パークロロエチレン	メチレンクロライド
溶解力（カウリブタノール価）		◎（130）	○（124）	△（90）	◎（136）
凝縮溶剤量（l/鉄 100kg）		○（8.4）	○（7.3）	◎（13.4）	△（1.6）
洗 淨 速 度		○	○	△	◎
蒸 気 洗 淨 効 果		◎	○	○	△
用 役 費 用	加 熱	中	中	大	小
	冷 却	中	中	大	大（冷却水の低温化）
安 定 性		◎	○	◎	◎
引 火 ・ 爆 発 性		な し	な し	な し	な し
安 全 性	許容濃度（ppm） 日本（1981）	50	200	50	500
	蒸気危険度指数（25℃）	1,960	790	490	1,090
法 的 規 制	有機溶剤中毒予防規則	第一種有機溶剤	第二種有機溶剤	第二種有機溶剤	第二種有機溶剤
	作業環境測定法	適 用	—	適 用	—
	都府県公害防止条例	一部適用	—	一部適用	—
	労働安全衛生法 （名称等の表示）	適 用	適 用	適 用	—
適 用 性	特 長	<ul style="list-style-type: none">• 広い範囲の油類の汚れの除去（特に蒸気洗浄）に極めて有効。• 安定性良好	<ul style="list-style-type: none">• 広い範囲の油類の汚れの除去（蒸気，浸せき，手ふき洗浄など）に有効。• 毒性小。	<ul style="list-style-type: none">• 高融点の油脂，ピッチ，ワックスなどの汚れの除去（蒸気洗浄）に有効。• 水分の付着した部品の乾燥・洗浄に有効。• 凝縮溶剤量大。• 安定性良好。	<ul style="list-style-type: none">• 熱に敏感な部品，汚れの少ない部品に有効（低温蒸気洗浄）。• 毒性小。• 被洗浄物の低温化（洗浄後の取扱容易）。• 洗浄速度大。• 作業環境の温度が上昇しない。• 汚染溶剤の回収率大。
	注 意 点	<ul style="list-style-type: none">• 毒性。• 水酸化アルカリとの接触を避ける。	<ul style="list-style-type: none">• 水に対する安定性やや劣る。• 汚染溶剤の回収率比較的低い。	<ul style="list-style-type: none">• 熱に敏感な部品の洗浄には不適。• 被洗浄物の高温化（冷却装置を要することあり）。• 加熱・冷却費用大。• 作業環境の温度が上昇する。• 毒性	<ul style="list-style-type: none">• 凝縮溶剤量極めて少なく，洗浄不足の恐れあり（スプレー，浸せき洗浄などの併用が必要）。• 重量当りの表面積大の部品には不適。• 高融点の油脂，ピッチ，ワックスなどの汚れの除去には不適。• 冷却水の低温化のため水冷却装置必要。• フリーボードの改造（高くする必要あり）。

ので、排気処理を行う必要がある。

塩素系溶剤の排気ガスは、粒状又は繊維状活性炭吸着方式による蒸気捕集装置で処理することにより、規制値以下にすることができる。なお、活性炭に吸着された溶剤は、水蒸気で脱着し、回収した溶剤は再使用が可能で、実用化されている。

7. 一般的な注意事項

金属洗浄に塩素系溶剤を使用する際、注意しなければならない主な事項は、次のとおりである。

- ① 作業者に溶剤の有毒性、取り扱い上の注意事項、予防処置、救急処置などをあらかじめ十分に教育しておくこと（日本化学会において編集した各溶剤の化学防災指針を参照）。

- ② 適切に設計された洗浄装置及び局所排気装置を用い、作業環境の蒸気濃度を許容濃度以下に保つこと。
- ③ 長時間繰り返し蒸気の吸入、又は液もしくは蒸気と皮膚や粘膜との接触を避けること。
- ④ 蒸気を裸火、電熱ヒーター、ストーブ、溶接の火花などにさらさないこと。
- ⑤ 必要に応じて、適切な保護具を着用すること。

金属表面技術協会編
テクニカル・リポート第1集
「ソーラーシステムと表面技術」

本書は昨年5月本協会主催で行われたセミナー「ソーラーコレクター開発の現状と問題点」をもとに編集されたものです。現在、脚光を浴びつつあるソーラーシステム及びコレクターの表面処理の現状と将来を、第1線技術者の筆により総合的に解説しております。

コレクターの研究者はもちろん、ソーラーシステム業界、建設業界の方々にも有力な手引書となるものと思います。皆様の御活用を期待しております。

＜体 裁＞ A5判 200ページ 9ポイント活字組み

＜頒 価＞ 会員特価 3,800円（送料 500円） 一 般 4,800円（送料 500円）

OKUNO

オクノはこれからの時代が必要とするものをつくっています。

表面処理剤の総合メーカー

- ☐ メッキ用光沢剤
- ☐ 脱脂・脱錆・前処理剤及び後処理剤
- ☐ プラスチックメッキ用処理薬品
- ☐ アルミニウム用処理薬品
- ☐ 各種研磨剤
- ☐ 廃水処理剤
- ☐ 公害防止用機器

* このほかガラスカラー・写真用薬品・食品添加物などもつくっています。

TOP 真野製薬工業株式会社

本 社 大阪市東区道修町3-23 TEL (203) 0721 (代表) 支 店 東京都足立区新田3-8-17 TEL (912) 9241 (代表)
営業所 大阪 TEL (961) 7781・名古屋 TEL (871) 1601 出張所 高峰・城南・横浜・浜松・広島・福岡・工場・技術部一大阪

OKUNO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.