

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05746

研究課題名(和文) レーザー照射による使用済みガラス用研磨材からの酸化セリウムの回収

研究課題名(英文) Recovering of cerium oxide from used polishing agent for glass by a diode laser irradiation

研究代表者

加藤 照子 (Kato, Teruko)

国立研究開発法人理化学研究所・大森素形材工学研究室・研究員

研究者番号：50312260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：乾燥させた使用済みガラス用研磨剤に大気中808nm半導体レーザーを照射し、発生するセリウム成分を含む蒸気をガラス基板に堆積させることでセリウム成分を回収した。回収成分は主に酸化セリウムと酸化ランタンで構成される。レーザー照射条件と照射方法の最適化を行った結果、セリウム成分の原子比は75%から88%に上昇し、ランタン成分の原子比は25%から12%と減少した。回収物の厚膜化を行った結果、電流値35Aにおいて研究当初の1.4μmから最大185μmまで可能となった。回収した白色蒸着物をスラリーとして用い、ガラスの模擬的研磨試験を行った結果、照射前と比較し研磨面の最大谷深さPV値が71%低減した。

研究成果の概要(英文)：In this study, used CeO₂ powder was irradiated with an 808 nm diode laser in the atmosphere, and then the generating vapor from used CeO₂ powder was deposited on a glass substrate. As a result of analyzing the recovered white deposits on the glass substrate by Electron Probe Micro Analyzer, Ce and La were detected. An optical system was constructed in order to recover the white deposition including Ce efficiently. As a result of optimization of irradiation condition, the atomic ratio of the Ce increased from 75% to 88%, and the atomic ratio of the La decreased from 25% to 12%. The thickness of recovered deposition increased from the initial 1.4 μm up to 185 μm at the maximum current value of 35A. After recovering deposition containing Ce and La from used CeO₂ powder, reciprocating sliding type polishing tests of it were conducted by using a glass ball. Following conclusion was obtained: the maximum valley depth PV decreased by 71% as compared with the used CeO₂ slurry.

研究分野：微細加工

キーワード：使用済み研磨剤 レーザー照射 酸化セリウムの回収 大気中

1. 研究開始当初の背景

ガラス用研磨剤のリサイクルに関する研究は、薬剤を使用した研磨能力の再生に関するものが主流である。具体的には、ガラス用研磨剤のリサイクル研究は、酸、アルカリなどの薬剤を使用した化学的手法によるものが主流となるが、再生処理には数日必要、多工程、二次廃棄物が大量に発生する^{(1)、(2)}。一方、薬剤を使用しないガラス用研磨剤のリサイクルでは、凍結・解凍による微粒子の回収がある⁽³⁾。十数時間の凍結工程、長時間の自然解凍工程が必要となる。一方、最新の研究例として、超電導高勾配磁気分離法と磁気アルキメデス法を利用した、使用済み研磨材から酸化セリウムの回収がある⁽⁴⁾。高効率な回収を実現しているが、大電力と液体ヘリウムによる伝導冷却が必要であり装置は大規模となる。ガラスレンズや、HD ガラス基板などの仕上げ加工に一般に使用される酸化セリウム研磨材は、主成分が酸化セリウム (CeO_2) で、酸化ランタン、酸化プラセオジウム等が加わった希土類元素酸化物である。レーザー光は、加工、溶接、表面改質、表面強化などにも使用されるが、使用済み CeO_2 研磨剤とレーザーを組み合わせて酸化セリウムを回収するという発想の研究テーマは従来なく、国内外を鑑みても新規性が高い。

2. 研究の目的

本研究では、大気中において半導体レーザー照射により使用済みガラス用研磨材から酸化セリウムを回収し、その研磨性能を明らかにすることを目的とする。具体的には、大気中において乾燥させた使用済みガラス用研磨材に、半導体レーザーを照射し発生した蒸気を回収板に蒸着させ、セリウム成分が含まれる微粒子を回収する。その際に、照射条件、照射方法の最適化を行う。そして、回収した酸化セリウムスラリーを用いた研磨試験を実施し、その研磨特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) セリウム成分の回収試験

ガラス研磨用の使用済み酸化セリウム研磨剤は、乾燥させて固化したものをを用いる。図1に示されるように、約 10 g の乾燥させた廃研磨材をガラス容器に入れ、大気中において垂直入射で半導体レーザーを照射した。半導体レーザーの波長は 808nm、出力 20W とした。研磨材上部に保護ガラスを設置し、保護ガラス下面にレーザー照射により発生する蒸気を堆積させる。レーザー出口-保護ガラス間の距離を 5mm、保護ガラス-サンプル間の距離を 5mm とした。また照射時間を 1 分間とし、保護ガラスに堆積した蒸着物の成分分析を行った。成分分析には電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を使用し、SEM により照射前後の酸化セリウム研磨剤の表面観察を行った。

(2) 白色蒸着物 (回収物) 厚膜化試験

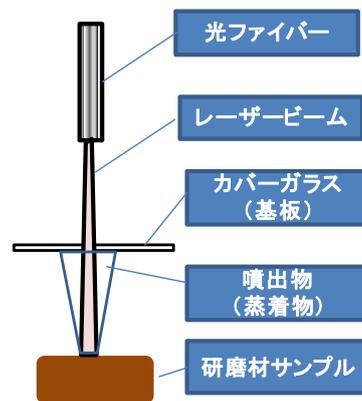
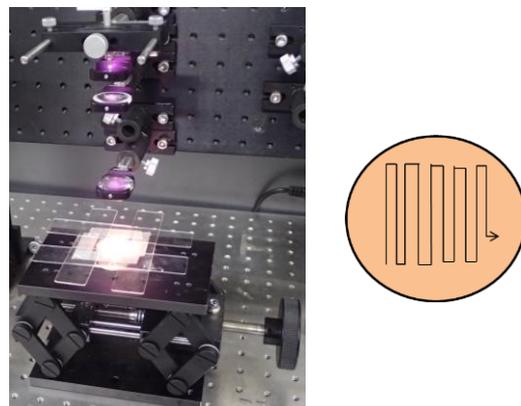


図1 照射配置図

酸化セリウム成分の濃度増加とガラス基板に堆積させた白色蒸着物(回収物)の厚膜化のための実験を行った。より効率的に半導体レーザーの熱を利用するために、コリメートレンズ、集光レンズを使用した照射システムとした。レーザーの電流値は 25A、30A、35A と変化させ、セリウム成分濃度及びランタン成分濃度を調査した。白色蒸着物の回収量増加のために、照射スポットは手動にて変化させた。図2(a)にレーザー照射中の様子を示す。図2(b)に照射の軌跡を示す。



(a) 照射中の様子 (b) 照射の軌跡

図2 レーザー照射中の様子

(3) 回収物をスラリーとした研磨試験

回収したセリウム成分を含む白色蒸着物に対し模擬的研磨試験を行った。模擬的研磨試験は、ガラス球(直径 6mm)を使用しステンレスディスク(40×40×10 mm)に対し、研磨スラリーを滴下し、荷重を 150 g、ストローク 10mm、すべり回数を 500 往復とした摺動試験を行った。研磨スラリー濃度は 5% とした。一回の研磨試験で 5ml 程度使用した。研磨試験は 2 種類(使用済み研磨剤、回収した Ce 成分を含む白色蒸着物)のスラリーを使用した。

4. 研究成果

(1) セリウム成分の回収

図3に使用前後の酸化セリウム研磨剤のSiの成分比較を示す。ガラス成分のSiは、使用后極わずかではあるが質量濃度が増加しており、研磨剤表面にSiが取り込まれていることがわかる。図4にレーザー照射前後のCeO₂研磨剤の表面観察例を示す。図4(b)よりCeO₂研磨剤の照射中心部は扁平粒子化もしくは樹枝状組織化することがわかった。レーザー照射では、電気炉のように材料全体、炉自体を加熱する必要がなく、照射した部分のみを局所的に加熱できるため、研磨剤表面のみの加熱が可能である。図5にレーザー照射後のCeO₂研磨材のセリウム濃度（測定点：30点）を示

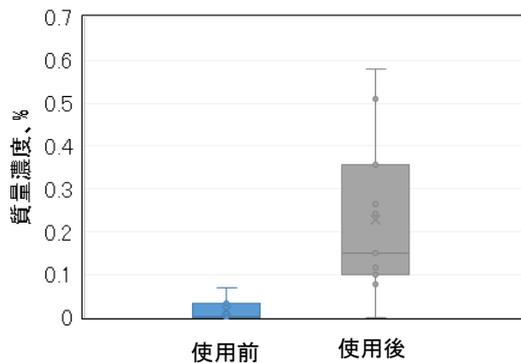
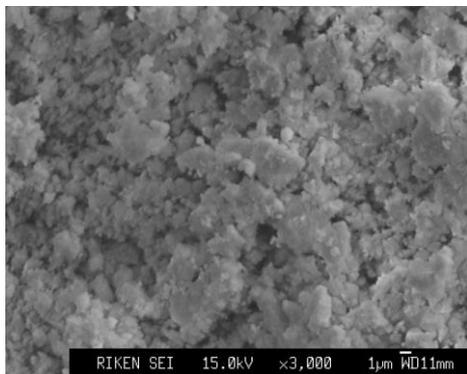
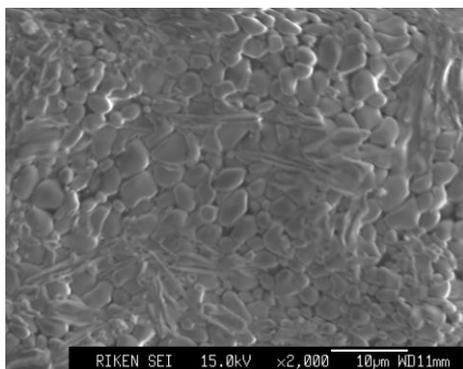


図3 使用前後のCeO₂研磨剤のSi成分比較



(a) レーザー照射前



(b) レーザー照射後（照射中心部）

図4 レーザー照射前後のCeO₂研磨剤表面観察例

す。レーザー照射の影響が少ない照射外部と比較し、照射中心ではセリウムの質量濃度が中央値で約64%減少した。一方、レーザー照射中に終始、研磨剤サンプルから蒸気が発生していたことから、その蒸気の回収を試みた。図6にガラス基板に堆積させた白色蒸着物の成分分析結果を示す。EPMA分析結果よりセリウムが検出できた。また、酸化セリウム研磨材に含まれるランタンも検出された。

以上より、使用済み研磨剤に808nm連続波半導体レーザーを研磨材に照射し、発生する蒸気をガラス基板に堆積させることができた。堆積した白色蒸着物の成分分析を行った結果、セリウム成分及びランタン成分が検出されたことから、大気中において複雑な装置を必要とせずセリウム成分を回収できることが明らかとなった。

(2) 回収物の厚膜化

図7、図8に電流値と白色蒸着物のセリウム成分、ランタン成分の原子比率の関係を示す。白色蒸着物の主要な金属成分元素はセリウムとランタン100%として算出した。図7、図8より、電流値35Aにおいてセリウム成分の原子比率は平均値で75%から88%に上昇し、ランタン成分の原子比率は平均値で25%から12%と53%減少した。

図9にガラス基板に回収した白色蒸着物を示

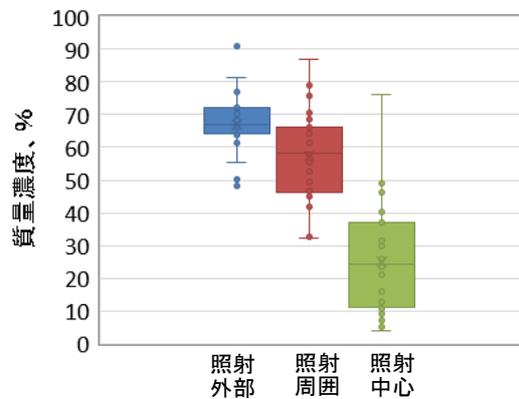


図5 レーザー照射後のCeO₂研磨材のCe成分の質量濃度

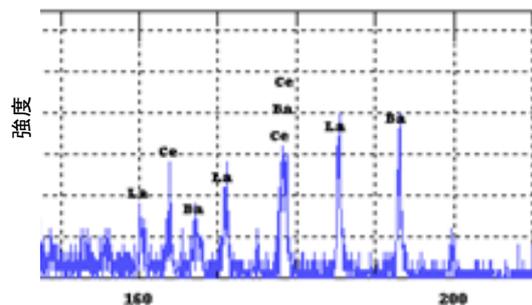


図6 ガラス基板に堆積した白色蒸着物（回収物）の成分分析

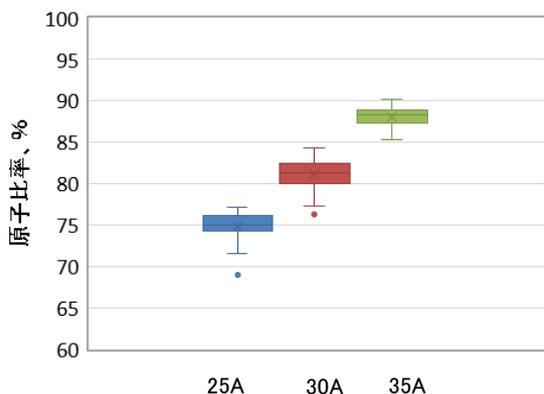


図7 電流値と回収物のCe成分の原子比率の関係

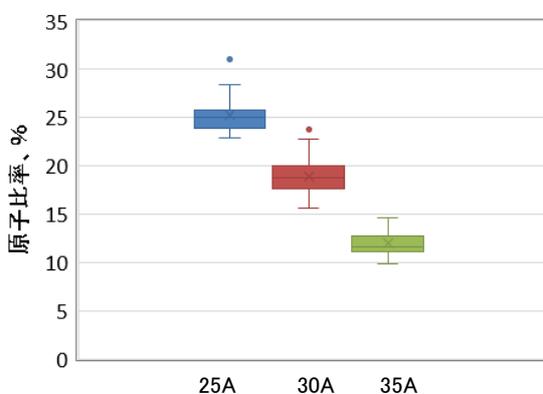


図8 電流値と回収物のLa成分の原子比率の関係



(a) 実験前 (b) 実験後

図9 ガラス基板に回収した白色蒸着物

す。出力35Aでレーザーを発信し、照射時間と照射スポットを変化させることで、研究当初の $1.4\mu\text{m}$ から最大 $185\mu\text{m}$ まで厚膜化しセリウム成分を回収することが可能となった。

(3) 回収物の研磨特性

(2)で回収した白色蒸着物を純水で希釈し研磨スラリーとして用いた模擬的研磨試験結果を図10に示す。使用済み研磨剤スラリーと比較し、回収物スラリーの算術平均粗さRaの変化はないものの、最大谷深さPVは使用済み研磨剤の29%の値を示した。図11に模擬的研磨試験による摩擦係数測定結果を示す。図11より、回収したセリウム、ランタン成

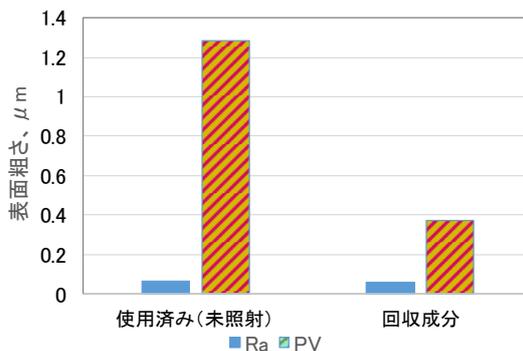


図10 模擬的研磨試験後のガラスの表面粗さ

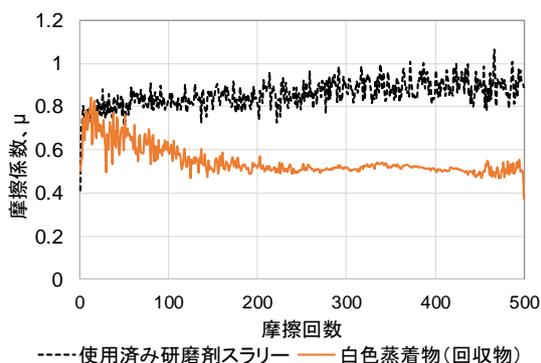


図11 摩擦係数の変化

分を含む回収物スラリーの摩擦係数は、摩擦開始時は使用済み研磨剤と同等であるものの、摩擦回数の増加とともに減少し、定常値は使用済み研磨剤スラリーの約58%の値を示した。セリウム、ランタン成分を含む回収物スラリーの摩擦係数低減が、ガラスの研磨面のPV値減少に影響を与えていると考えられる。

以上より、使用済み研磨剤に大気中にて808nm半導体レーザー照射を行い発生した蒸気をガラス基板に堆積させ、回収した白色蒸着物スラリーを用いたガラスの模擬的研磨試験を行った結果、照射前と比較し研磨面のPV値が71%低減することがわかった。

なお、本研究で回収したセリウム、ランタン成分を含む白色蒸着物は微量であったが、微量でも研磨試験が可能な模擬的研磨加工システムを構築し、回収物の研磨特性を評価した。今後、複数のレーザーを使用する等大量回収が可能なレーザー照射システムが整えば、廃研磨剤からのさらなる効率的なセリウム、ランタン成分の回収が可能となると考えられる。

<引用文献>

- ① セリウム系研磨材の再生方法、W02011099197 A1
- ② 研磨材分離方法及び再生研磨材、W02013099666 A1
- ③ 高橋亮、植木智也、伊藤光輝、高瀬つぎ子、

佐藤理夫、使用済みガラス研磨材からの凍結・解凍による微粒子回収、化学工学論文集、vol. 39、No. 2、2013、157-162

④S. Okada, F. Mishima, Y. Akiyama, S. Nishijima, Fundamental study on recovery of resources by magnetic separation using superconducting bulk magnet, Physica C, 471, 2011, 1520-1524

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

①茂木俊樹、加藤照子、大森整、渡邊剛、小泉俊郎、上原嘉宏、春日博、堀内勉、平井聖児、半導体レーザー照射による使用済み酸化セリウム研磨材のリフレッシュ効果の検討、2017 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2017)、「福岡工業大学 (福岡県・福岡市)」

②茂木俊樹、加藤照子、大森整、小泉俊郎、上原嘉宏、渡邊剛、堀内勉レーザー照射による使用済みガラス用研磨材からの酸化セリウムの回収の試み、2016 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2016)、2016 年 9 月 1 日、「兵庫県立大学 (兵庫県・姫路市)」

③加藤照子、大森整、小泉俊郎、上原嘉宏、渡邊剛、レーザー照射による使用済みガラス用研磨材からの酸化セリウムの回収第 1 報:半導体レーザーの照射試験結果について、2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会、2015 年 9 月 4 日、「東北大学 (宮城県・仙台市)」

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 照子 (KATO, Teruko)

国立研究開発法人理化学研究所・大森素形
材工学研究室・研究員

研究者番号 : 5 0 3 1 2 2 6 0

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

上原 嘉宏 (UEHARA, Yoshihiro)

小泉 俊郎 (KOIZUMI, Toshiro)

渡邊 剛 (WATANABE, Kowashi)