

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：35504

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560898

研究課題名(和文)メカノケミカルキャビテーションによる表面・界面制御技術の開発

研究課題名(英文)Development of surface and interface control technology by mechanochemical cavitation

研究代表者

吉村 敏彦 (YOSHIMURA, TOSHIHIKO)

山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：20353310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：メカノケミカルキャビテーション(MC)による機械的処理と化学的処理を同時に行い、両者の相乗効果による信頼性の高い表面・界面制御技術を開発した。炭素鋼の高湿度試験や水浸漬試験において、MC処理により腐食ピット数が減少し、最も赤錆の発生を抑制できることが明らかになった。超高真空部材の低放出ガス化技術の開発では、炭素鋼のMC処理によって、水素や水、二酸化炭素等の脱離ピークが小さくなり、最も放出ガスの低減効果があることが分かった。液晶パネルのレアース回収技術の開発では、MC処理(王水)は、インジウムを主成分とするITO膜が塗布された液晶パネルからITO膜を剥離させる効果が高いことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The reliable surface and interface control technology was developed by the synergy effect of mechanical processing and chemical processing in mechanochemical cavitation (MC). In a high humidity corrosion test and in a water immersion corrosion test of carbon steel, it was found that the number of the corrosion pits decreased by MC processing and the rust generation could be restrained most effectively. In the development of low out-gassing technique for the ultra-high vacuum material, the peaks of gas such as hydrogen, water and carbon dioxide detached from the surface decrease by MC processing of carbon steel, and there was the most likely reduction effectiveness of outgassing by MC processing. The MC processing (hydrochloric acid 3: nitric acid 1, aqua regia) has a capability to exfoliate the ITO film composed primarily of indium efficiently from the liquid crystal panel where the ITO film was attached on soda-lime glass, in the development of rare earth collection technology.

研究分野：材料工学

キーワード：メカノケミカルキャビテーション メカノケミカルキャビテーション 表面不活性化 耐食性 低放出  
ガス化 レアメタル リサイクル 技術

1. 研究開始当初の背景

従来の表面不活性化処理としては、機械的処理を付与するか、化学薬品による化学的処理、加熱などの熱的処理を付与する方法がとられてきたが、一長一短あり決定的な技術にはなっていない。このような技術では、表面・界面を制御することにより信頼性を向上するとともに、プロセスの短縮化を求められている。ウォータージェット噴流の耐食性向上技術や低放出ガス化技術、リサイクル技術の有効性については明らかにされていない。

通常超高真空を達成するために、真空容器全体を200℃程度に長時間加熱するベーキング処理を施す必要があるが、手間と時間がかかるという問題があった。

近年世界的な金属資源の需要拡大に伴い、レアメタルなどの金属資源の安定供給確保の懸念が高まっている。なかでも、レアメタルは、家電産業、IT産業、自動車産業をはじめとする多くの製造業に必要不可欠な金属であり、我が国製造業の国際競争力の維持・強化のために、その安定供給確保は極めて重要かつ緊急な課題である。

ウォータージェット噴流、特にメカノケミカルキャビテーションは、このような目的に適合する可能性の高い技術と成り得ると考えられる。

2. 研究の目的

メカノケミカルキャビテーション噴流は、工業的に幅広く使用されている炭素鋼耐食性向上技術や低放出ガス化技術、レアメタルの回収技術としても有用であると考えられる。従来のウォータージェットピーニング技術では、キャビテーションの崩壊圧力に伴う機械的処理のみにより表面改質を行っていた。これに対して、本研究では薬品を含有したメカノケミカルキャビテーションの機械的処理と化学的処理を同時に行い、機械的処理と化学的処理の相乗効果により、信頼性の高い表面・界面制御技術を開発する。

3. 研究の方法

3.1 実験装置

図1にメカノケミカルキャビテーションによる表面改質の原理を示す。従来の技術では、

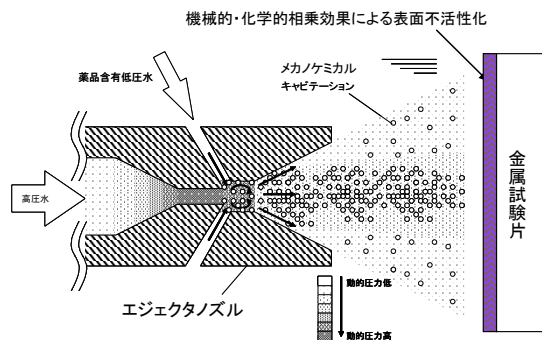


図1 メカノケミカルキャビテーションによる表面改質

ウォータージェットキャビテーションの崩壊圧力に伴う機械的処理のみにより表面改質を行っていた。一方本研究では、薬品を僅かに含有したメカノケミカルキャビテーション (MC) による機械的処理と化学的処理を同時に行い、両者の相乗効果による信頼性の高い表面・界面制御技術を開発した。エジェクタノズルの副流に薬品(次亜塩素酸ナトリウム)や塩酸、硝酸を流入させ、高圧水(噴射圧力: 35MPa)の噴射により極低濃度(30~400ppm)のMCを発生させた。更に、前記エジェクタノズルを図2に示す旋回流型気中ウォータージェット処理装置の上部に設置し、低圧水を流入させ、旋回流中心に噴射する。旋回中心は低圧となり、高圧水との圧力差がついて崩壊圧力の高いキャビテーションを発生させることが可能になる。旋回流型気中ウォータージェット処理装置の下部に各種試験片を設置し、各種キャビテーション処理を行った。

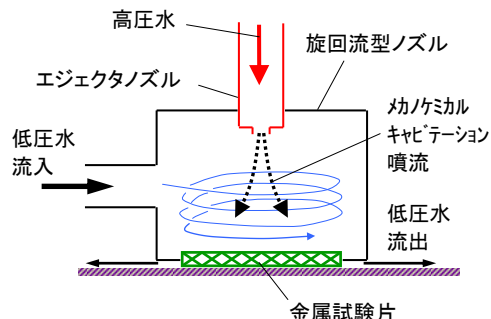


図2 旋回流型気中ウォータージェット処理装置

3.2 試験片および実験手順

腐食試験に用いた試験片は、炭素鋼 (SS400) である。台形断面 (上底 8mm、下底 10mm、高さ 5mm) で長さ 50mm の試験片の上底表面をバフ研磨し、鏡面仕上げを行った。試験片正面の処理条件を表1に示す。

腐食試験としては、湿度 70%、温度 23℃に保持した高湿度試験と、水浸漬試験 (温度 23℃) を行った。水浸漬試験では、温度 23℃の水道水中に浸漬した。

腐食の進行に伴い、表面粗さや試験片の質量が変化すると考え、試験片毎および腐食時間毎に算術平均粗さ Ra を 10 点計測するとともに、電子天秤を用いて 1mg の精度で質量変化も測定した。また、光学顕微鏡や走査電子顕微鏡 (SEM) による観察および表面の元素組成を、SEM に付属の EDS により分析した。

表1 腐食試験片の処理条件

Specimen	
(a)	As received
(b)	Mechanical jet ( 35MPa , 2min )
(c)	Chemical (sodium hypochlorite : 30ppm, 100ppm, 300ppm)
(d)	Mechanical jet ( 35MPa , 2min ) + Chemical (sodium hypochlorite : 30ppm, 100ppm, 300ppm)
(e)	Mechanochemical jet (35MPa, 2min, sodium hypochlorite : 30ppm, 100ppm, 300ppm)

腐食試験の狙いとしては、MC 処理により腐食の起点となる表面欠陥がキャビテーシ

ヨンの崩壊により機械的に封止されるとともに、化学的作用により表面に不動態皮膜が形成される点が挙げられる（図3）。

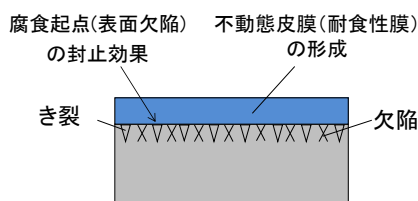


図3 マカノケミカルキャビテーションによる耐食性向上

低放出ガス化技術の開発では、試料として炭素鋼（SS400）を用い、バフ研磨により算術平均粗さ Ra を 0.03 μm まで鏡面仕上げを行い、以下の条件で表面処理した。

- 1) M 処理: 35MPa ウォータージェット噴流を 2 分間噴射
- 2) C 処理: 100ppm 次亜塩素酸ナトリウムに 2 分間浸漬
- 3) M+C 処理: M 処理を行った後、C 処理 (100 ppm)
- 4) MC 処理: エジェクタノズルによるメカノケミカルキャビテーション(100ppm)
- 5) 未処理材 (As received): 比較用

表面処理後の試験片は、超高真空容器からなる昇温脱離実験装置を開発し、4 端子法で 200°C まで昇温し、表面から脱離するガスを四重極質量分析計(Q マス)で測定した。

低放出ガス化試験の狙いとしては、MC 処理により吸着のトラップサイトとなる表面欠陥がキャビテーションの崩壊により機械的に封止されるとともに、化学的作用により表面に酸化膜バリアが形成される点が挙げられる（図4）。

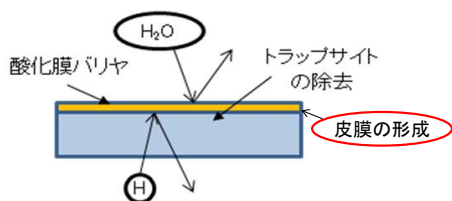


図4 マカノケミカルキャビテーションによる低放出ガス化

レアアース回収技術の開発では、実際のパソコンに用いられている液晶パネルを試験片として用いる前に、ソーダライムガラスの表面に 90nm または 300nm の厚さのインジウムを真空蒸着したガラスの試験片（ジオマテック(株)製スパッタリング膜）を使用した。

WJ の噴射圧力は 35MPa とし、添加する薬品としては、塩酸や硝酸またはその混合液（王水、逆王水等）を用いた。

レアアース回収試験の狙いとしては、MC 処理の機械的作用により ITO 膜を剥離させるとともに、化学的作用による剥離の相乗効果による効率的な剥離が挙げられる（図5）。

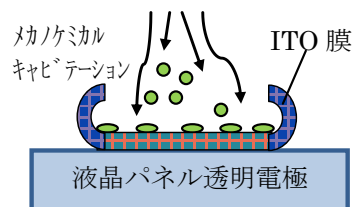


図5 マカノケミカルキャビテーションによる被膜剥離

#### 4. 研究成果

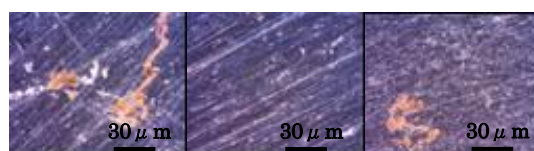
##### 4.1 メカノケミカルキャビテーションによる耐食性向上技術の開発（2012 年度）

###### 4.1.1 高湿度試験

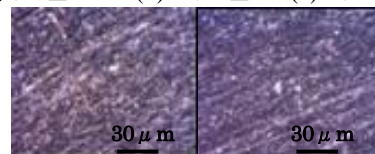
高湿度試験で、薬品濃度 100ppm の各種表面処理を行った試験片の粗さ変化のデータでは、試験後 15 日間において、表面処理を行った場合と、表面処理を行っていない場合では、粗さに大きな変化が見られ、表面処理を行っていない試験片の粗さは、増大していく。メカニカル噴流を与えた試験には、粗さの変化を抑える効果があることが分かった。

図6に示す画像は、観測途中で光学顕微鏡で撮影した表面で、1100 倍に拡大したものである。

低倍率では、表面に大きな差は見られないもの



(a)未処理 (b)M 処理 (c)C 処理



(d) M+C 処理 (e)MC 処理

図6 腐食試験の光学顕微鏡観察(×1100)

の、高倍率では、全般的に赤錆が認められ、局所的なへこみ部分から腐食が始まることが分かる。また、表面処理を行わなかった場合（図6(a)）が、最も局部腐食の割合が高い。MC 処理材や M+C 処理材は、局部腐食が抑制されていることが分かる。

###### 4.1.2 水浸漬試験

旭化成エンジニアリング製ソフト「A 像くん」を使用し、画像解析を行った。表面処理を行わなかったものと、MC 処理を行ったものによる各腐食ピットの直径に対するピットとの数の関係を調べた。その結果、それぞれの試験片でのピット数を比較した場合、直径が小さくなるほど、MC 処理に比べて未処理材のピット数が多くなることが分かる。小さなピットを多く有する未処理材は、赤錆の進行が促進されることが明らかになった。

表面粗さ変化の濃度依存を明らかにするため、薬品濃度を 30ppm、300ppm とし、表面粗さの測定を行った。各種表面処理を行った試験片の 7 日目での薬品濃度と表面粗さの関係を図7に示す。300ppm において、MC 処理や C 処理等の薬品処理

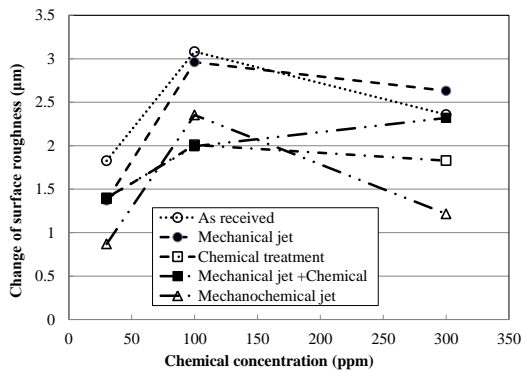


図7 表面粗さ変化の薬品濃度依存性

を含む試験片の粗さの変化量が小さく、100ppm と類似の傾向が得られた。30ppm においても MC 処理片が粗さの変化量が小さいものの、300ppm が MC 処理材と未処理材との変化率の差が最も大きく、低濃度での効果は高濃度ほど大きくないと考えられる。

各種表面処理を行った試験片の7日目での薬品濃度と質量変化の関係を図8に示す。300ppm において、M+C 処理やMC 処理等の薬品処理を含

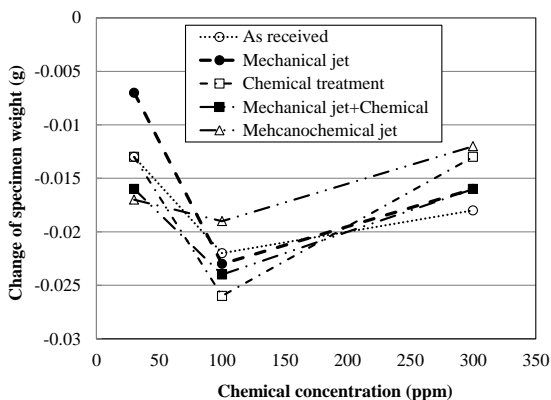
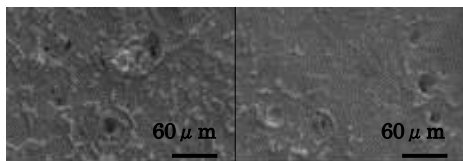


図8 試験片質量変化の薬品濃度依存性

む試験片の質量の変化量が小さく、100ppm と類似の傾向が得られた。しかし 30ppm においては MC 処理による効果がみられなかった。これらの結果から、MC 処理による耐食性向上の効果には、薬品濃度の閾値が存在すると考えられる。赤錆と下地金属の界面間の不動態被膜を調べるために SEM 観察した結果を図9に示す。また、EDS 分析で得られた鉄と酸素の成分割合、酸素/鉄比を表2に示す。各処理材の酸素/鉄比を比較すると、表2のEDS 分析から分かるように MC 処理材の酸素量が未処理材に比べ少なくなっている。



(a)未処理材 (b) MC 処理材

図9 走査電子顕微鏡観察(SEM)(100ppm)

表2 元素分析結果(SEM-EDS)(100ppm)

Mechanochemical			
Position	Fe	O	O/Fe
Top	37.18	41.45	1.115
Bottom	66.15	19.64	0.297
Entirety	61.55	25.01	0.406
As recieved			
Position	Fe	O	O/Fe
Top	25.71	63.28	2.461
Bottom	53.71	38.41	0.715
Entirety	48.42	35.11	0.725

以上をまとめると次のようになる。高湿度試験では、MC 処理を行うと、粗さの変化が少なく、最も局部腐食を抑制する効果がある。水浸漬後に生成した赤錆のマイクロ組織観察では、MC 処理を行うと、表面の酸素/鉄比の比率が低くなるとともに、赤錆と下地金属間の酸化膜における酸素/鉄比も低くなる。浸漬試験において、MC 処理材や M+C 処理材、は未処理材に比べて腐食ピットの数および直径が小さくなる。水浸漬試験において、MC 処理や M+C 処理を行うことにより、赤錆の発生が抑制される。MC 処理による耐食性向上の効果には、薬品濃度の閾値が存在する。

#### 4.2 メカノケミカルキャビテーションによる低放出ガス化技術の開発 (2013年度)

平成25年度：超高真空部材の低放出ガス化技術の開発では、ステンレス鋼に代わり、低価格な炭素鋼に MC 処理を施し真空材料として活用することを目的とした。MC 処理材、未処理材、M 処理材、C 処理材及び M+C 処理を比較した。また、試料を通電加熱により昇温できる昇温脱離装置を開発し、放出ガス特性を評価した。

図10は物理吸着と化学吸着を説明するポテンシャルエネルギー図である。

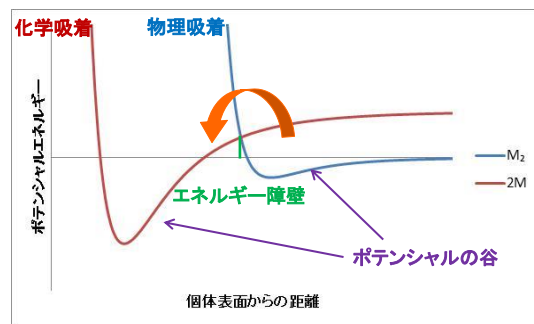


図10 物理吸着と化学吸着のポテンシャル

図11~14に各種吸着ガスの昇温脱離曲線を示す。ガス原子が表面に近づくと引力が働き、エネルギーが減少し、最も低い底に移動する。これが吸着状態である。物理吸着ではエネルギーの底が高く脱離しやすいが、化学吸着では底が低く、脱離の活性化エネルギー

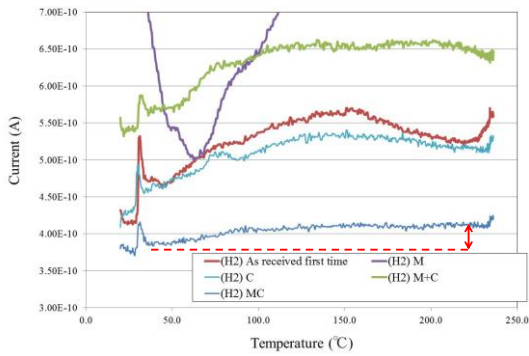


図 11 水素の昇温脱離曲線

が大きく脱離しにくい。物理吸着のガス種は、真空排気や低温加熱で脱離するが、化学吸着ガスは加熱などによりエネルギーを与えて吸着状態から脱離させる。

図 11~14 に各種吸着ガスの昇温脱離曲線において、40°Cあたりに脱離ピークが見られる。これらのピークは、脱離の活性化エネルギーの小さい物理吸着に起因する吸着ガスと考えられる。水素の脱離ピークが最も小さい処理はMC 処理であることが分かる。その他のガス種でも、40°Cの脱離ピークが最も小さいのはMC 処理材であり、メカノケミカルキャビテーションによる処理が、物理吸着を抑制する効果があることが明らかになった。

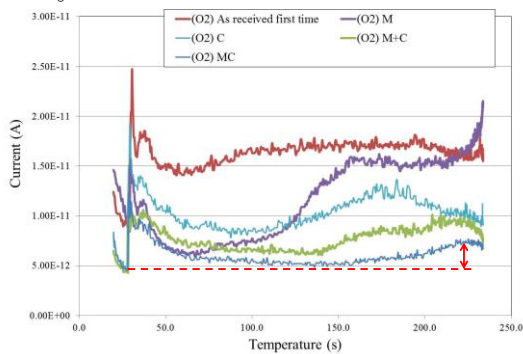


図 12 酸素の昇温脱離曲線

40°C以上の昇温脱離時に脱離するガス種は化学吸着により吸着しているガスと考えられるが、図 11~14 において点線と矢印により表示した化学吸着により脱離するガス量は、MC 処理材が最も小さくなっている。また M 処理、すなわちウォータージェットキャ

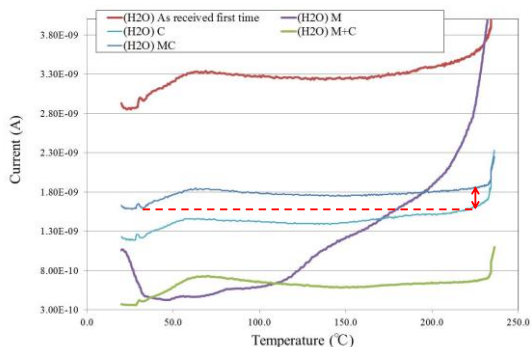


図 13 水の昇温脱離曲線

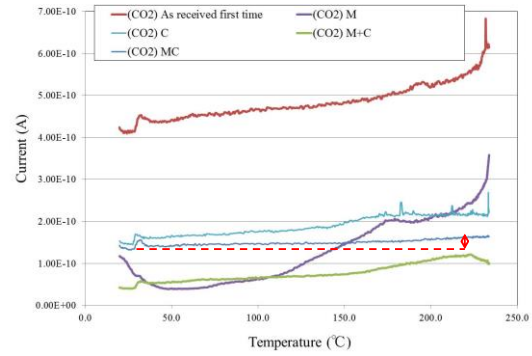


図 14 二酸化炭素の昇温脱離曲線

ピテーション処理では、低温の物理吸着も高温の化学吸着とも脱離ガス量が最も多くなっている。これは、M 処理によりキャビテーション崩壊によるピーニング痕が形成されるとともに表面積が増加し、ガスの吸着サイトが増加したためと考えられる。

以上の結果より、MC 処理によって、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$  等の物理吸着の脱離ピークが小さくなり、化学吸着に対しても、メカノケミカルキャビテーション処理が放出ガスの低減効果があることが明らかになった。

#### 4.3 メカノケミカルキャビテーションによるレアアース回収技術の開発 (2014 年度)

平成 26 年度：液晶パネルのレアアース回収技術の開発では、レアメタルを含んだ金属から薄膜を回収する技術が検討されている中、インジウムを主成分とする ITO 膜が塗布された液晶パネルを試料とした。MC 処理の有効性について調べた。液晶分子は、カラーフィルター側の基板透明電極とアレイ基板側の透明電極に挟まれており、電圧を印加することにより液晶分子が方向を変え、光を通過と遮断を切り替える。図 15 はアレイ基板側の透明電極の光学顕微鏡写真である。配線回路の間にある ITO 膜を効率良く剥離する条件を確立する必要がある。

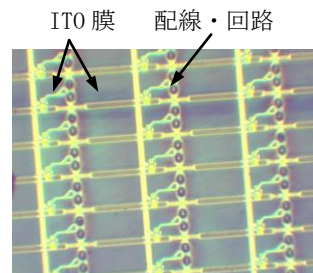


図 15 液晶パネルの透明電極の構造

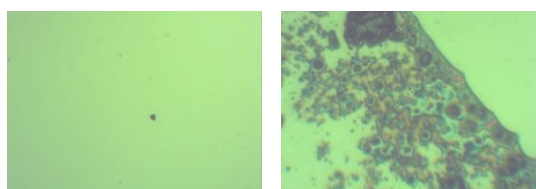
ソーダライムガラスの表面に 90nm または 300nm の厚さのインジウムを真空蒸着したガラスを試験片として、各種条件でウォータージェットキャビテーション処理 (WJ) やメカノケミカルキャビテーション処理 (MC) を施した。表 3 に実験結果の一部をしめす。剥離の状況は、表面粗さを測定して比較した。WJ 処理 (噴射圧力: 35MPa) では表面粗さ

はあまり変化しないが、MC 処理では表面粗さの変化が大きいことが分かる。

表 3 各種処理条件における表面粗さ測定

試料No	条件			HC2	HNO <sub>3</sub>	濃度 (ppm)	時間(分)	膜厚 (nm)	Rz	破損
	WJ	圧力 (MPa)	ノズル距離 (mm)							
1	有	35	65	無	無		7	90	0.06	無
2	有	35	65	無	無		2.3	90	0.06	無
	有	35	65	有	無		4.27	90	0.06	無
3	有	35	65	有(50%)	有(50%)	444	1.37	90	0.1	無
				有(75%)	有(25%)	384	2.24			
4	有	35	65	有(50%)	有(50%)	444	4	300	0.07	無
5	有	35	65	有(75%)	有(25%)	384	4	90	0.09	無
							4			
6	有	35	65	有(25%)	有(75%)	504	4	90	0.07	無

また、図 16 の光学顕微鏡観察からも、MC 処理により ITO 膜が多く剥離していることが認められた。MC 処理(塩酸 3 : 硝酸 1 の王水)が、最も ITO 膜を剥離させやすいことが明らかになった。本条件で実際の液晶パネルの透明電極に適用した結果を図 17 に示す。



(a) WJ 処理 (b) MC 処理  
図 16 ITO 膜付きガラスの光学顕微鏡観察

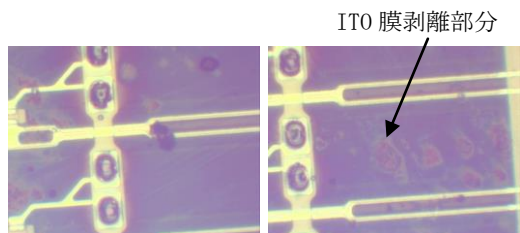


図 17 液晶パネル透明電極への MC 処理

図 17 に示すように、配線・回路間の ITO 膜が剥離した部分が観察された。しかしながら、全面剥離までに至っておらず、短時間全面剥離を目指した条件を見出すことが今後の課題である。

ITO 膜の剥離実験を行う際、MC ではなく、高温反応場 (ホットスポット) を有する超音波キャビテーション (UC) の実験を行った。ウォータージェットキャビテーションの高圧マイクロジェットと UC のホットスポットの両方の特徴をもつキャビテーションの生成に成功した。これを特許出願した。また波及効果として、新しいキャビテーションを利用し、炭素鋼のみならずステンレス鋼の低放出ガス化実験を実施し、良好な結果が得られる。本研究のエジェクタノズルを用いて生成されるキャビテーションを光触媒材料である酸化チタンに適用し有効な結果が得られたため、学会発表や国際誌へ投稿することができた。

## 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 3 件)

1) 吉村敏彦, 佐藤一教, メカノケミカルキャビテーション噴流による炭素鋼の耐食性向上に関する研究, 噴流工学, Vol.31, No2 (2014) pp.10-17.

2) 吉村敏彦, 小村元憲, 佐藤一教, エジェクタ法による酸化チタンの光触媒特性向上に関する研究, 噴流工学, Vol.31, No2 (2014) pp.4-9.

3) T. Yoshimura, K. Shiraishi, T. Takeshima, M. Komura, T. Iyoda, Nano-Level Surface Processing of Fine Particles by Cavitation to Improve the Photocatalytic Properties of Titanium Oxide, Vol.3, No.1 (2014) pp.69-78.

[学会発表] (計 3 件)

1) 元石道人, 小川裕樹, 吉村敏彦, メカノケミカルキャビテーション噴流による耐食性向上に関する研究, 日本機械学会 2012 年度年次大会講演論文集, (2012-9) G040032 号.

2) T. Yoshimura, K. Sato, Improvement of corrosion resistance of steel using mechanochemical cavitation, Proc. of The 24th International Symposium on Transport Phenomena, (2013-11) Yamaguchi, pp.912-916.

3) T. Yoshimura, K. Shiraishi, T. Takeshima, M. Komura, T. Iyoda, K. Sato, Proc. of Nano-level processing of titanium oxide and platinum co-catalyst particles by cavitation to improve the photocatalytic properties, 22nd International Conference Water Jetting, (2014-9) Haarlem, Netherlands, pp.295-303.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 機械的及び電気化学的キャビテーションを発生させる方法, 物質の表面の幾何学的形状および電気化学的性質を変化させる方法, 及び, レアメタルを剥離する方法

発明者: 吉村 敏彦

権利者: 学校法人 東京理科大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-034142

出願年月日: 2015 年 2 月 24 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 敏彦 (YOSHIMURA TOSHIHIKO)

山口東京理科大学・機械工学科・教授

研究者番号: 20353310