

# ガラス研磨材固化物除去法の開発

## Development of a Removal Method for Solidified Glass Polishing Powder

材料技術部 金属・物性科 加藤和裕

材料技術部 分析・化学科 中山誠一 吉田歩弓

酸化セリウム系ガラス研磨材は、研磨機内部で固着・塊状化することがあり、効果的な除去方法が求められる。本研究では固化物の形成過程を推測、さらに塩酸および塩酸-シュウ酸溶液による溶出挙動を評価し、固化物除去への有効性を検証した。モデル固化物や実固化物を用いて除去試験をし、酸処理液の適用条件を確認し、除去方法確立に向けた基礎的知見を得た。

Key words: 酸化セリウム、ガラス研磨材、塩酸処理

### 1. 緒言

応募企業の（有）サンエイオプティカルは、酸化セリウム系ガラス研磨材（以下、Ce系研磨材）でのガラス研磨をしているが、Ce系研磨材が次第に研磨機やその周辺に付着してこびりついたり、研磨盤の下などで塊状の固化物を形成することが問題となっている。付着場所によっては、研磨精度に影響する恐れもあり、できる限り固化物を除去することが望ましい。

本研究では、固化物形成の要因を推測し、その除去方法を検討した。

### 2. 実験

#### 2. 1. 固化物試料・試薬

応募企業で研磨機から除去・回収した固化物を試料とした。固化物は、元素組成を波長分散型蛍光エックス線分析装置で、結晶相をエックス線回折装置で調べた。塩酸は、濃度 35%の市販特級試薬を使用した。

#### 2. 2. 酸溶出試験

市販塩酸を 10 倍に希釈した 3.5%塩酸 100cm<sup>3</sup>に、粉碎した固化物 10g を投入し、室温で 2 時間攪拌した。攪拌後、溶出液の全量を遠心分離にかけ、上澄み中の溶出元素を ICP 発光分光分析装置で定性・定量した。沈殿は洗浄液が中性となるまで蒸留水で洗浄、乾燥し、エックス線回折分析をした。

またシュウ酸(COOH)<sub>2</sub>を塩酸水溶液に添加して、同様に溶出試験をした。

#### 2. 3. モデル固化物の調製

研磨機にこびりついた研磨材の除去を検討するため、金属板への研磨材固着の再現を試みた。蒸留水に固化物を懸濁したスラリー中で、円盤に貼り付けた研磨パフをガラスに押し付けながら回転させ、両者を擦り合わせた。図 1、2 に装置外観と模式図をそれぞれ示す。本操作は pH 試験紙でスラリーの pH を測定しながら行い、pH がほぼ一定になった時点でスラリーをサンプリ

ングし、金属板上に滴下、乾燥した。



図 1 モデル固化物調製装置外観

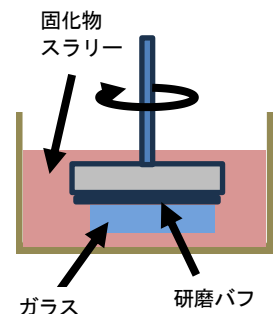


図 2 装置模式図

#### 2. 4. 固化物除去試験

2. 3. の操作で金属板に固着させたモデル固化物、および応募企業の研磨工程で研磨機に固着した実際の固化物での除去試験をした。固化物に処理液を滴下して、3 分間静置後、ペーパーワイパーで拭き取り、除去状況を確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1. 固化物の元素組成と結晶相

固化物の波長分散型蛍光エックス線分析での半定量分析結果を表 1 に示す。ランタン La、セリウム Ce、プラセオジウム Pr が検出された。これらは希土類元素に分類される元素で Ce 系研磨材の成分であり、Si はガラス由来の成分である。

図 3 に固化物のエックス線回折結果を示す。酸化セリウム CeO<sub>2</sub> とランタン酸フッ化物 LaOF に帰属される回折ピークが検出された。

表 1 固化物組成 (酸化物換算)

Oxide	wt %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
CeO <sub>2</sub>	59
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3
SiO <sub>2</sub>	2

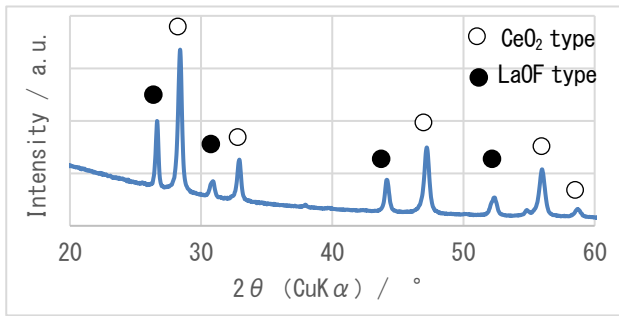


図3 固化物のX線回折結果

### 3. 2. 固化要因の推測と除去方法

本研究ではCe系研磨材の固化機構を次のように推測し、除去方法を検討した。

使用済みの研磨スラリーは図4のようなゲル状沈殿を生成することがある<sup>1)</sup>。これはCe系研磨材でのメカノケミカル研磨でガラスから溶出したケイ酸などが液中でゲル化あるいは高分子化したものと思われる。さらにゲルまたは高分子中のケイ素Siが酸素Oを介して研磨材粒子表面のセリウムCeと結合し、最終的には固化体が形成されると推測される。

上記の推測に基づくと、固化要因部分は-O-Si-O-Ce-の結合を持ち、Ce系研磨材もCe-Oの結合を持つ。Ce系研磨材のようにLa等が固溶したCeO<sub>2</sub>は、純粋なCeO<sub>2</sub>より酸に溶解しやすいので、本研究では塩酸でCe-O結合部分の分解をする処理を検討した。



図4 使用済み研磨スラリー中に発生したゲル状沈殿

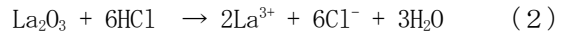
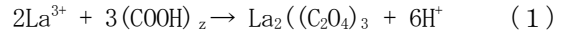
### 3. 3. 酸溶出試験

表2に溶出条件と結果を示す。

溶出液中には、La、Ceが検出され、Siは検出されなかった。Siが非検出である理由に「固化要因部分は塩酸で分解されないため」「固化物のSiO<sub>2</sub>含有量が数%と低い」と考えられるが、現段階では明確ではない。La、Ceが検出されたことから、研磨材粒子の一部が溶解していることが分かった。

シュウ酸は、例えばLa<sup>3+</sup>と共存すると、(1)式のように、難溶性塩を形成するので、液中の希土類イオン濃度が低減し、(2)式の溶出が促進されることを期待

して添加した。



シュウ酸を添加すると、溶出液中のLa、Ce濃度は共に低くなり、希土類シュウ酸塩の形成が示唆された。しかし溶出試験後、遠心分離での沈殿のX線回折分析では図5のように、シュウ酸塩の回折ピークが確認されず、酸処理前と同じ結晶相が検出された。沈殿の量や外観も、シュウ酸の有無で大きな違いはなく、本研究の範囲内ではシュウ酸添加の影響が確認できなかった。

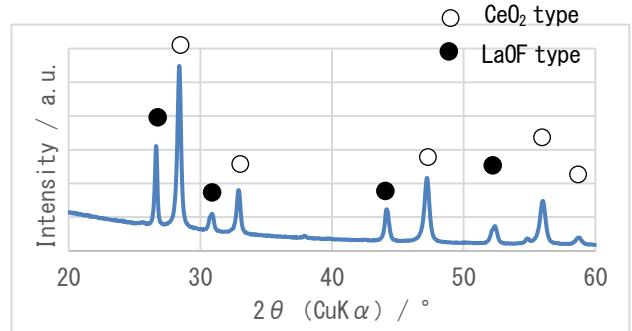


図5 塩酸-シュウ酸溶液溶出試験残渣のX線回折結果

### 3. 4. モデル固化物の調製

ガラスと研磨バフを擦り合わせる前はスラリーのpHは7付近であったが、2~3時間擦り合わせるとpH10程度まで上昇した。ガラスと固化物が反応したためと思われる。また擦り合わせ前のスラリーは金属板上に滴下、乾燥しても金属板への固着は起きなかったが、擦り合わせ後のスラリーでは、ペーパーワイパーで拭いても取れない程度に固着したので、これを固着物のモデルに除去試験をした。

### 3. 5. 固化物除去試験

表3に処理条件と結果を示す。またペーパーワイパーでの拭き取り試験後の固化物の状況を図6に示す。0.6%塩酸で除去できた場合や1.2%の塩酸でも除去できない場合があった。スラリー中のガラス由来成分濃度、研磨から固着での経過時間、乾燥の時間や状況などが一定でなく、固着の程度にばらつきがあったと思われる。3.5%塩酸溶液処理では、ほとんどの固化物が除去できた。

表2 酸溶出試験条件および溶出液濃度

酸溶出条件				溶出液濃度 / ppm		
HCl / cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O / cm <sup>3</sup>	(COOH) <sub>2</sub> / g	固化物 / g	La	Ce	Si
10	90	0	10	1800	870	検出せず
10	90	10	10	31	10	検出せず

表3 モデル固化物除去試験結果

処理液	結果
蒸留水	×
0.2%塩酸(200倍希釈)	△
0.6%塩酸(40倍希釈)	△
1.2%塩酸(20倍希釈)	△
3.5%塩酸(10倍希釈)	○

×：効果なし △：一部効果あり ○：効果あり  
(括弧内は希釈倍率)

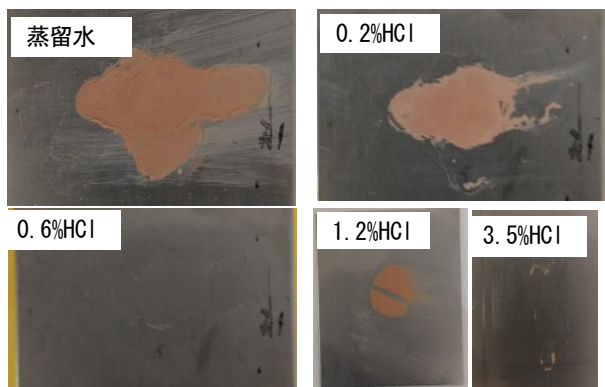


図6 モデル固化物除去試験結果

応募企業では多種類のガラス、製品の研磨をしており、多様な固化物があると推測される。そこで応募企業に赴き、研磨機にこびりついた実際の固化物の除去を試みた。

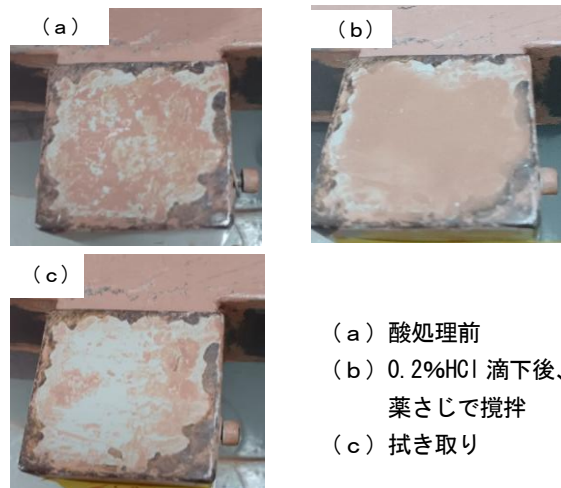
ほとんどのモデル固化物は3.5%塩酸処理で除去ができたが、この濃度では実固化物は除去できなかった。しかし、3.5%塩酸処理後、固化物を金属製薬さじで削るように擦ると図7のように削り取ることができた。酸処理前では、薬さじでの削り取りがほぼできなかったもので、酸処理で固化物が脆くなったと思われる。

次に、固化物上に滴下した塩酸を拭き取らずに、金属製薬さじで固化物を擦った時の様子を図8に示す。塩酸中で擦ると、図8(b)のように、小さな力で塩酸中に固化物が分散し、図8(c)のように塩酸ごと拭き取ることができた。塩酸中で擦ることに攪拌効果があり、研磨材粒子溶解が促進されたと考えられる。市販試薬を200倍に希釈した0.2%程度の希薄な塩酸でも除去できた場合もあり、有望な方法と思われる。



図7 実固化物除去試験結果1

- 3.5% HCl を滴下、拭き取り後、削り取り -



(a) 酸処理前  
(b) 0.2%HCl 滴下後、  
薬さじで攪拌  
(c) 拭き取り

図8 実固化物除去試験結果2

#### 4. 結言

- 市販試薬を10倍に希釈した、濃度3.5%程度の塩酸溶液で固化物の溶出試験をすると、主にランタンとセリウムが溶出した。研磨材粒子の一部が溶解したと思われる。
- 研磨材粒子の一部が溶解したことで、固化物が脆くなった。研磨機にこびりついた固化物は、塩酸を掛け、金属製薬さじ等で擦ると除去できた。
- 除去に必要な塩酸濃度は、固化物の状況で異なり、市販試薬を200倍に希釈した塩酸でも効果がある場合も見られた。

塩酸などの化学薬品の使用は法令や安全を考慮した取扱いが求められる。塩酸は濃度10%を超えると毒物及び劇物取扱法で劇物扱いとなるが、それ未満であれば、家庭用酸性洗剤として市販されており、入手も容易である。今回はさらに低濃度でもある程度の効果が見られた。

今後の実用化に向けては、製品品質や生産設備への影響、塊状固化物への適用性などを確認する必要がある。

#### 参考文献

- 加藤和裕 他. 酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルに関する研究 - 化学的方法によらない酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル -. 平成19~21年度福島県産業廃棄物減量化・再資源化技術支援事業研究成果報告書, 2009. p. 5-13.