

パルスパワーを用いたCD-Rの金属剥離

山下 智彦^{*1}, 秋山 秀典^{**}, 佐久川 貴志^{**}, S. Hamid. R. Hosseini^{**}

(2015年11月20日受付; 2016年5月19日受理)

Separation of Metal and Plastic of CD-R Using Pulsed Power

Tomohiko YAMASHITA^{*1}, Hidenori AKIYAMA^{**},
Takashi SAKUGAWA^{**} and S. Hamid. R. Hosseini^{**}

(Received November 20, 2015; Accepted May 19, 2016)

Plastics coated by metal are as components of automobiles and such electronics as smart phones, tablets and personal computers. Recycling of these components is problematic due to difficulty and high cost. Environmental concerns and the rarity of some of the metal components make important finding effective ways to efficiently recycle these components. Here, we describe the separation of metal-coated plastics using pulsed power. A CD-R was used as an example of metal-coated plastic. A magnetic pulse compression generator with maximum storage energy of 40 J/pulse was used to separate silver foil from the plastic. Almost all of the metal covering the polyethylene basis was removed following application of 20 shots of pulsed power.

1. はじめに

時間的に圧縮された大電力であるパルスパワーは、高電圧・高電界、大電流・高磁界や放電・プラズマを発生・生成し、その物質や生体への作用などを用いることによって、環境やバイオテクノロジー、リサイクル、材料、医療などの幅広い分野で研究が行われている¹⁻⁷⁾。パルスパワーの一つの応用であるリサイクル分野においては、自然保護のためにパルスパワー放電方式を用いて廃コンクリートを破碎し、強度を増すために使用されている骨材を劣化させることなく分離する研究や、使用済み電気製品内の回路基板を破碎して再利用するという研究も行われている^{8,9)}。

現在、私たちの生活を豊かにする家電製品や高画質の写真・動画を撮影記録できる携帯端末、記録媒体であるCDやDVDなどが数多く使用されており、買い替えや故障により使用済み製品が大量に排出されている。電気電子機器に使用されている金属は、各々異なった特性をもつベースメタル、貴金属、レアメタル等に大別される。特に、レアメタルや貴金属は埋蔵量が少ないため、使用

済み製品からリサイクルすることが重要である。しかし、大型製品は金属の含有量が多いためリサイクルが盛んに行われているが、多くの小型製品には少量しか含まれていないために、大量に使用済み製品を回収したとしてもコストがかかり経済的に見合わない場合には、有価物としてではなく廃棄物として処理されてしまう¹⁰⁾。

現在、金属とプラスチックを分離する方法としては、粉碎分離リサイクル方式や溶剤分離リサイクル方式が活用されているが、粉碎分離方式の装置は大型であるため中小規模の工場が主体のリサイクルプラントに導入することは困難であること、また、溶剤分離方式は、プラスチックに付着した剥離液が成型金型を腐食してしまう可能性があることなどの欠点が指摘されている^{11,12)}。

本研究では、パルスパワー放電を用いてプラスチックと金属を分離する方式の基礎的研究を行い、中小規模リサイクルプラントにおいても使用可能な新しいリサイクル技術に繋げることを目的とする。具体的には、プラスチック基板に金属が蒸着されているCD-R (compact disc-recordable) を取り上げ、パルスパワーを印加することによりプラスチックと金属 (Ag) を分離する。実験においては、金属剥離機構を解明するために、剥離処理が終えるまで、パルスパワーを1ショット印加する毎に剥離の様子や剥離に伴う放電を撮影すると共に、剥離し回収した銀の量を計測した。

2. 実験装置および方法

2.1 金属剥離装置

本研究で用いた金属剥離装置の概略図を図1に示す。最大出力エネルギー40 J/pulse, 最大繰り返し周波数40

キーワード: パルスパワー, リサイクル, 金属剥離, 磁気パルス圧縮回路, CD-R

* 熊本大学大学院自然科学研究科

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

** 熊本大学パルスパワー科学研究所

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

¹ t.yamashita@st.cs.kumamoto-u.ac.jp

pps (pulses per second) の磁気パルス圧縮方式パルスパワー電源 (Pulsed Power Generator)¹³⁾ (図2) によって発生させたパルスパワーを、CD-R の内円 (CD-R の中心付近の反射層である金属の端の円) に置かれた円環状高電圧電極と、外円 (CD-R の周囲の反射層である金属の端の円) に置かれたアース電極の間に印加する (図3)。両電極は、直径 1.6 mm の銅線を用いた。図1に示すように、剥離されて飛散した金属を収集するために、CD-R をアクリルボックス内に設置した。電圧波形は高電圧プローブ (EP-150KP, 日新パルス電子株式会社製), 電流波形はカレントモニタ (Model-110A, Pearson electronics) を用いて、オシロスコープ (DPO 5104B, Tektronix 社製) により測定した。パルスパワーを印加した時の CD-R 上で発生する放電を 1 眼レフデジタルカメラ (D40, Nikon 社製) により F 値 36, 露光時間 1 s の条件で観察し、放

電後の CD-R の状態は CD-R の真上から撮影した。

図2に示されている磁気パルス圧縮方式パルスパワー電源の回路動作は、まず、静電容量 8.9 μF のコンデンサ C_0 を最大 3 kV に充電したあとターンオフサイリスタ (GTO) がターンオンし、静電容量 200 nF のコンデンサ C_1 を最大 20 kV に充電する。 C_1 が充電された後、可飽和インダクタ SR_2 が飽和状態となりパルストランス PT_2 によって昇圧された最大出力電圧 120 kV が負荷に印加される。本研究では、コンデンサ C_0 に充電される電圧を変化させて、コンデンサ C_1 に充電される電圧を 10.8 kV, 11.8 kV, 14.4 kV, 18.8 kV, すなわち充電エネルギーを 11.7 J, 13.9 J, 20.7 J, 35.3 J と変化させたときの金属の剥離の観察を行った。

図3のように CD-R の内円と外円に沿って高電圧電極とアース電極として用いる銅線を設置し、両電極の導線を上方向に延ばした。銅線間で放電が起きないように、透明な塩化ビニール管 (内径 10 mm, 外径 12 mm) の中に銅線を通した。またパルスパワー印加による衝撃で両電極が動いてずれないように、アクリル製の保護ケースによって外周から CD-R と電極を固定した。内円と外円に設置した両電極間の距離は約 4.0 cm である。

2.2 CD-Rの層構造

本研究において使用した CD-R の基本的な層構造を図4に示す。CD-R は、電子情報の記録が可能な光学記録媒体の一つであり、ランダムアクセスが可能で、記録再生が非接触のため媒体の扱いが簡便であるという特徴をもつ。そのため、大量の数が一般家庭や企業において使用され廃棄されている。CD-R は記録レーザー光に対して透明な基板、記録層、反射層、保護層からなる構成となっている。基板はポリカーボネート製で膜厚が 1.2 mm で、記録層はスピコート法により 10~100 nm オーダーの薄い膜厚で形成されており、また反射層はスパッタ法によって金 (Au) や銀 (Ag) 或いはそれらの合金により形成される¹⁴⁾。

CD-R の記録層には大きく分けてシアニン系、アゾ金属錯体系、フタロシアニン系の3種類の系統の有機色素が実用化されている¹⁴⁾。フタロシアニン系の中で最も代表的なものは銅フタロシアニンであり、この銅フタロシアニン

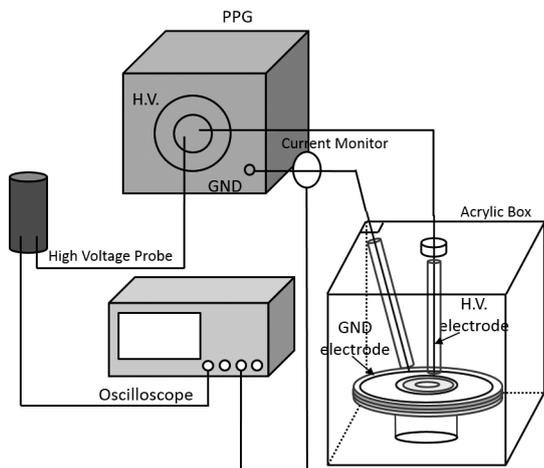


図1 金属剥離装置の概略図
Fig.1 Schematic diagram of experimental setup for separation of metal.

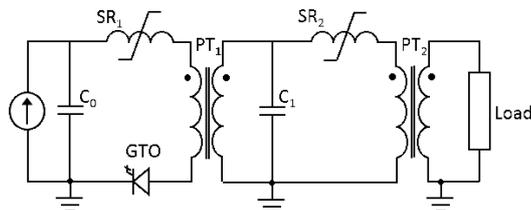


図2 MPCパルスパワー電源の回路
Fig.2 Circuit of the MPC-pulsed power generator.

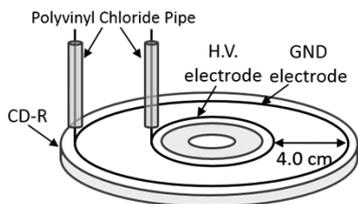


図3 電極構造概略図
Fig.3 Schematic diagram of electrodes.

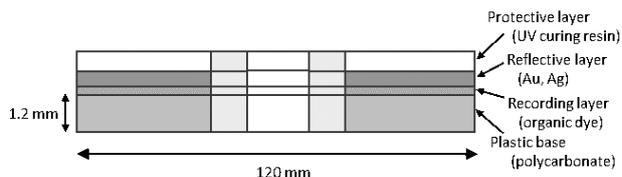


図4 CD-Rの断面
Fig.4 Cross section of CD-R.

をアルゴン気流中において 1000℃まで段階的に加熱処理し、炭化に至るまでの過程を熱重量分析 (TGA)、示差熱分析 (DTA) を用いて研究されている¹⁵⁾。銅フタロシアニンは、380℃から 620℃前後までは主として昇華によって、また、620℃前後から 700℃にかけては融解によって重量減少を示す。したがって、615℃に見られる DTA 曲線の吸熱ピーク及びだらだらとした吸熱は、昇華及び融解に起因する。その後、DTA 曲線は発熱側へ戻り、715℃から再び吸熱に向かう。この時の発熱は、銅フタロシアニンの分解により放出される銅の結晶化によって起きる。

また、保護層には、コーティングなど様々な工業用途に用いられる紫外線硬化樹脂が使用されており、紫外線を照射することにより硬化する。紫外線硬化樹脂には、主に PET (ポリエチレンテレフタレート) 樹脂が用いられ、絶縁破壊強度は 17~26 kV/mm、比誘電率は 3.2 程度である¹⁶⁾。

本研究で使用する CD-R は、記録層にフタロシアニン系、反射層には銀、保護層には紫外線硬化樹脂が使用されている。

3. 実験結果および考察

3.1 金属剥離の様子

図 5 は、充電電圧 18.8 kV、充電エネルギー 35.3 J/pulse に設定されたパルスパワーのショット数を増やしたときの、CD-R の金属剥離の様子 (左側の写真) と放電の様子 (右側の写真) である。図 5(d) を例に説明すると、8 ショット目を印加する前の CD-R の写真を左側に、8 ショット目の放電の写真を右側に示す。パルスパワーの印加回数が増加するに伴い、ポリカーボネート基板から徐々に反射層の銀と表面の保護層の紫外線硬化樹脂が剥離していることがわかる。

1 ショット目を示す図 5(a) 右のように、高電圧電極右下部とアース電極上部付近で緑色の発光が観測された。この緑色の発光は、3.3 放電の発光特性で示すように、反射層の銀に起因しており、保護層が貫通破壊したことを示している。図 5(b) の左側の写真で、反射層と保護層が剥離された付近と、図 5(a) の右側の写真で認められる緑色の発光の位置が一致している。2 ショット目の放電写真の緑色の発光位置と図 5(c) の左の写真的剥離の位置も一致している。また 1 ショット目の放電は、緑色の発光に加えて赤紫色の筋状の発光が観測されている。この放電は、空気中での放電光と同じ色をしていることから、保護層上での沿面放電と考えられる。沿面放電部分では表面の変化は認められない。

8 ショット目の放電光は、高電圧電極の右下部から放

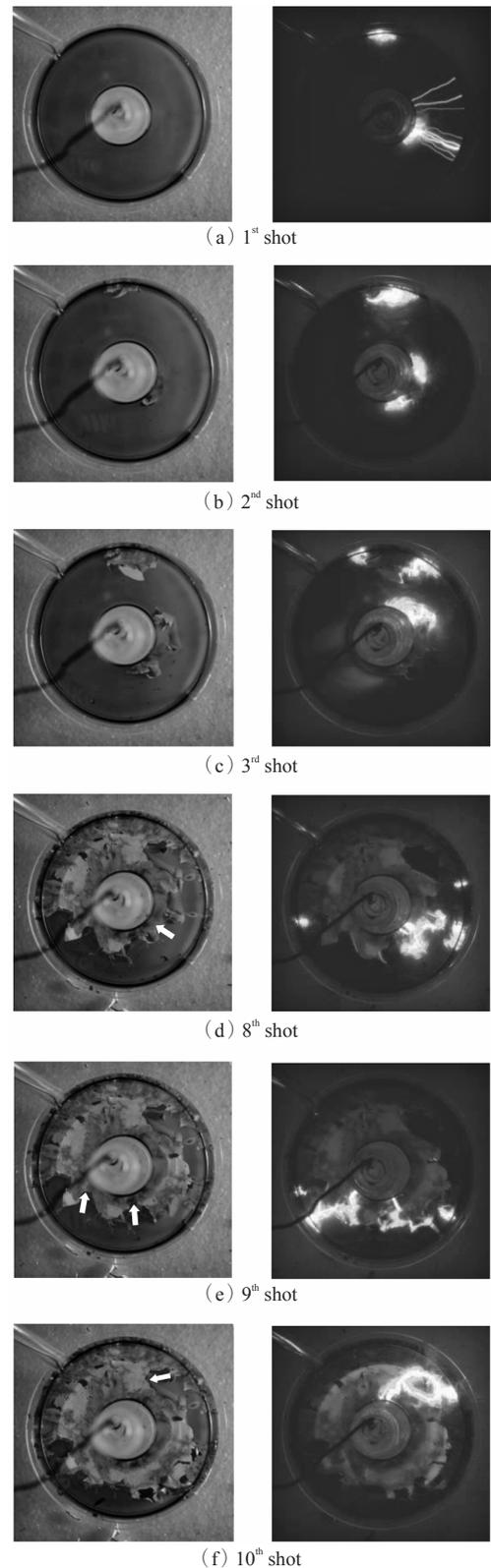


図 5 パルスパワー印加に伴う金属剥離と放電の様子
Fig.5 Still photographs of metal separation and discharges.

電光が観測されている。図 5(d) において、剥離されていない反射層と高電圧電極間が最も近い箇所を矢印で示している。矢印で示した基板のポリカーボネート表面で沿面放電が起こっている。9 ショット目と 10 ショット目も

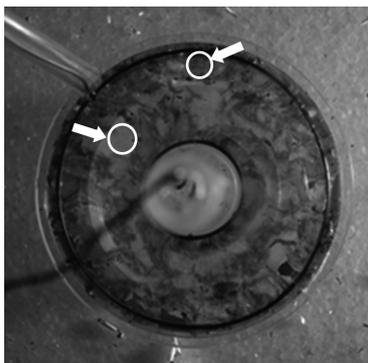


図6 剥離処理後のポリカーボネート基板 (20ショット印加後)
Fig.6 Polycarbonate substrate of after separation treatment (After 20 shots).

同様であり、特に9ショット目の放電光では、高電圧電極の下部付近から2本の放電光が観測された。パルスパワーの印加を繰り返すことで反射層と保護層が徐々に剥離され、高電圧電極と高電圧電極に最も近い反射層の間隔が大きくなっている。この条件の場合、約20回の印加回数によってほとんどの反射層と保護層を剥離し終える。

図6は、剥離処理後(20ショット印加後)のポリカーボネート基板の表面の様子である。図6において、右の矢印はまだらに薄茶色になっている箇所、左の矢印は透明な箇所を示している。電極と反射層の間で放電が発生することにより、反射層の放電の端部で電流が集中して、発熱により反射層が気化して剥離が生じる。その際、衝撃波によりその周囲の部分の剥離も生じる。よって、剥離処理を終えた時にポリカーボネート基板の表面がまだらに薄茶色になっているのは、電流が集中して発生した熱により反射層の下の記録層に用いられている有機色素のフタロシアニンが変質しているためであり、また、その周りでは変質を生じずに衝撃波により剥離されたため、薄茶色ではなく透明になっている。

電極間に印加した電圧波形とアース電極の電流波形を図7に示す。図7(a)の波形は、1ショット目の電圧波形と電流波形である。10 kV程度の電圧は、保護層表面での沿面放電、及び高電圧電極(場合によってはアース電極)と反射層との間における貫通破壊の発生に対応しており、この時の電圧のピーク値から保護層の破壊電圧がわかる。最初のピークは、沿面放電及び電極と反射層との間で発生する保護層の貫通破壊に対応しており、第2のピークは、反射層の加熱・液化・気化による抵抗変化に対応すると思われる。2ショット目は、1ショット目で剥離した周囲から緑色の発光が観測されており、1ショット目の貫通より低い電圧で、剥離を引き起こしている。3ショット目から7ショット目までは、2ショット目と同様な電圧波形と電流波形が観測されており、高電

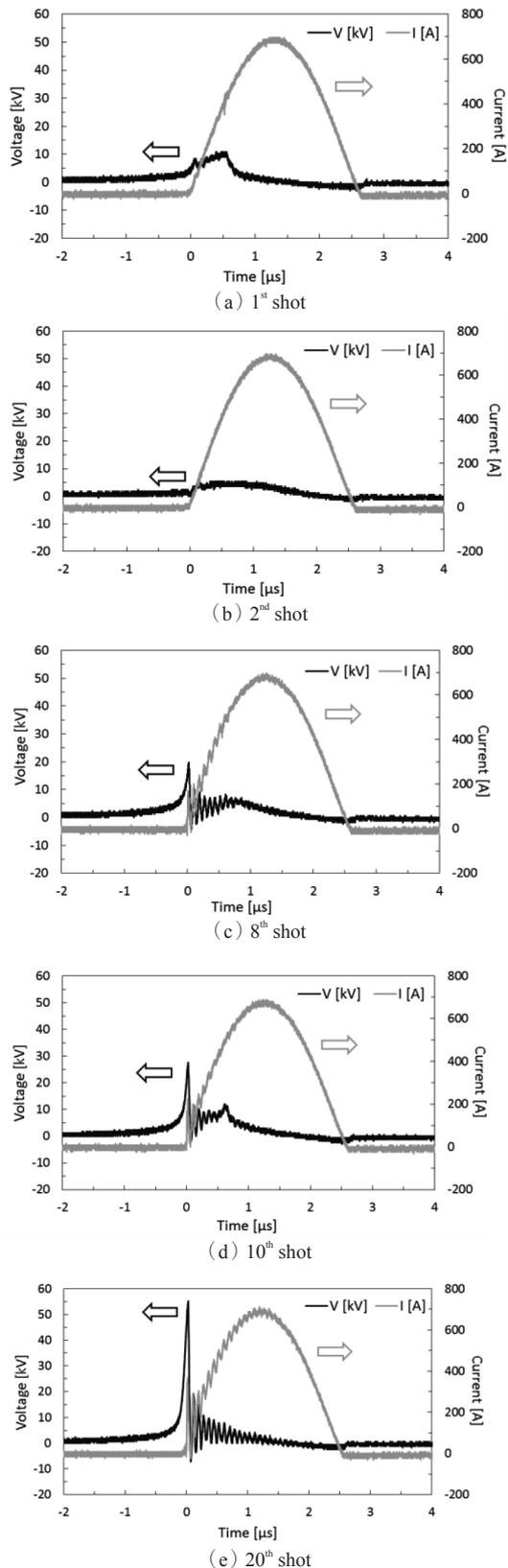


図7 電圧波形と電流波形
Fig.7 Waveforms of voltage and current.

圧電極付近の反射層と保護層はすべて剥離された。8ショット目以降は高電圧電極周りの剥離が進行していき、高電圧電極と剥離されずに残っている一番距離の短い反

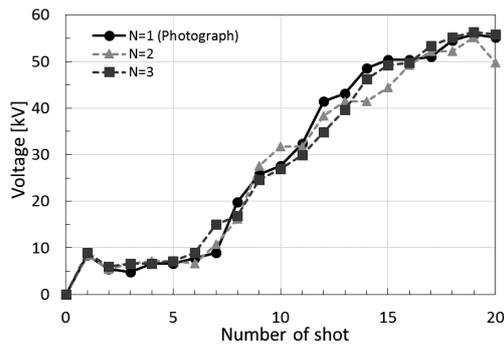


図8 放電開始電圧のショット数依存性
Fig.8 Dependence of discharge peak voltage on shot number.

射層との間のポリカーボネート表面での沿面放電が起こる。電圧と電流の積の積分値から計算された負荷への入力エネルギーは、10ショット目の場合、3.3 Jであった。1ショット目から7ショット目までは電極下に保護層があり、保護層の静電容量は比較的大きく、これに対して円環状電極間の空中ギャップ（空気層）の静電容量は小さい。以上より、1ショット目から7ショット目までは保護層の静電容量の充電電流が比較的大きいため、図7(a)のように電圧が10 kVに達する絶縁破壊前から電流が流れている。

ショット数と電圧波形の最初のピーク電圧（放電開始電圧）の関係をまとめたのが、図8である。同条件にて3回ずつ試行を行っており、剥離の様子の写真・電圧電流波形に対応するデータを実線で示している。8ショット目以降、沿面放電長がショット数と共に増加するため、印加電圧もショット数と共に増加する。20ショット印加後、CD-R上の反射層と保護層はほとんど剥離される。この時の電極間電圧は、55 kVに達している。試行ごとのばらつきは若干あるものの、一定の傾向を示している。

3.2 充電エネルギーと金属剥離の関係

1枚のCD-Rの剥離処理を終えるまでの総ショット数と必要な総エネルギーの充電エネルギー依存性を、図9に示す。充電エネルギー11.7 J, 13.9 J, 20.7 J, 35.3 Jそれぞれの条件において3回ずつ試行を行った場合、剥離処理を終えるまでに必要な総ショット数は、平均で19回、23回、27回、39回であった。若干のばらつきはあるものの、同一の傾向を示している。この結果から、金属の剥離処理を終えるのに必要な回数は1ショット当たりの充電エネルギーが大きいくほど少なくなった。ただし、1枚のCD-Rの剥離処理を終えるのに必要な総エネルギーは大きくなる。

電極と反射層間で沿面放電が発生すると、反射層の放電の端部で電流集中が生じ、発熱により反射層が気化して剥離が生じる。その際、その周囲の部分においても衝

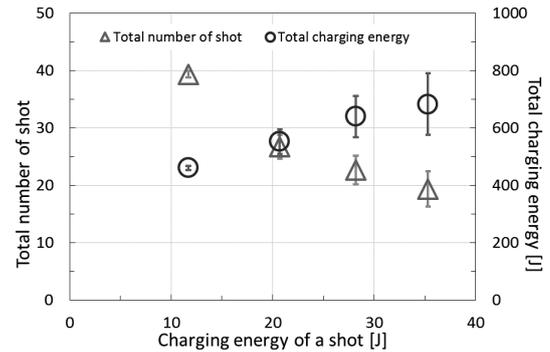


図9 充電エネルギーに対する総ショット数と総充電エネルギー
Fig.9 Dependence of total shot number and total charging energy on charging energy per one shot.

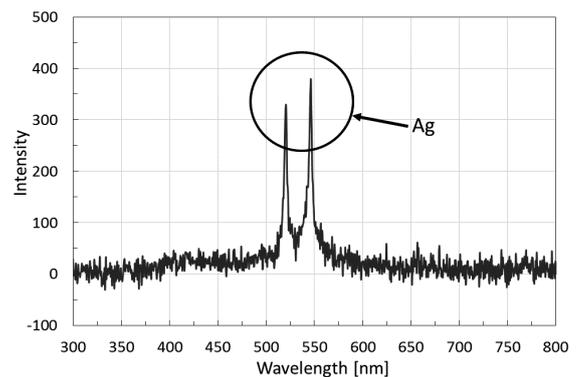


図10 発光スペクトル (1ショット目)
Fig.10 Emission spectrum (1st shot).

撃波によって剥離が生じる。この衝撃波は充電エネルギーが大きい場合、すなわち電流が大きいくほど強くなるため、ショット数にばらつきが見られたと考えられる。また、充電エネルギーが大きいくほど、剥離の進行は速くなる。

3.3 放電の発光特性

保護層の表面（図5(a)右の写真）やポリカーボネート基板の表面（写真では明らかでないが例えば図5(c)右の写真）で起きる沿面放電は赤紫色の発光をしているのに対し、高電圧電極やアース電極近傍で発生する放電や反射層である銀の近傍での放電は緑色の発光をしている。図10は緑色の発光の放電が起きている1ショット目の放電のスペクトルを示す。1ショット目は電極の下部で発光するため、発光強度が弱い銀のスペクトルが観測されている。したがって、1ショット目で貫通破壊が生じたことがわかる。

3.4 金属の回収

表1に、実験前のCD-Rの質量、実験後のCD-Rの質量、二つの質量差（Mass difference）、回収された破片の質量（Mass really measured）、及び二つの質量差と回収された質量の差の百分率（Relative error）を示す。質量は電子天秤によって計測された。回収された破片の質量は、CD-Rの処理前後の質量計測から予測される値とほぼ一

表1 有価金属の回収
Table 1 Gathering of separated metal.

	Mass of CD-R (g) (Before)	Mass of CD-R (g) (After)	Mass difference (g)	Mass really measured (g)	Relative error (%)
11.7 J	15.355	15.003	0.352	0.342	2.841
13.9 J	15.370	15.030	0.340	0.320	5.882
20.7 J	14.981	14.643	0.338	0.324	4.142
35.3 J	15.083	14.748	0.335	0.330	1.493

致した。平均で約3.6%の差は、反射層と保護層が放電により蒸発したことが考えられる。

4. まとめ

本論文では、パルスパワー放電方式を用いることでプラスチックと金属を分離し効率的なリサイクル技術の開発を目的として、金属剥離の機構の解明を試みた。

まず、パルスパワーを印加することによってどのように剥離が行われているのかを調べた。1ショット目で保護層の貫通破壊が発生し、高電圧電極とアース電極付近で、反射層と保護層が一部剥離される。ショット数を増やすと主に高電圧電極周辺のすべての反射層と保護層が剥離し、高電圧電極と反射層が分離される。その後は、ショットを増加すると共に、高電圧電極と反射層間の距離が増加し、最終的にほとんどの反射層と保護層が剥離される。電極間のピーク電圧は、高電圧電極と剥離後の反射層間の最短距離と共に増加した。

金属剥離の機構は、まず表面の保護層の貫通破壊が発生し、放電に接している反射層の加熱・蒸発・膨張・プラズマ化に伴う衝撃波によって金属剥離が起きる。その後、同様な現象により、剥離が進行する。さらには、孤立した反射層を経由した放電により反射層は完全に剥離される。充電エネルギーが大きい場合、1回のパルスパワー印加によって金属剥離される面積が大きいため、処理にかかる回数は少なくても良いことが明らかとなった。ただし、CD-Rを1枚処理するのに必要なエネルギーは大きくなる。

また、実際にパルスパワー放電方式によるリサイクル技術として利用する場合、今回使った最大繰り返し周波数40 ppsの磁気パルス圧縮方式パルスパワー発生器を用いると、CD-R1枚に必要な処理時間は約0.5秒から1秒ほどである。ベルトコンベアなどにより次々とCD-Rをセットしていくことで、リサイクルプラントでの産業応用が可能である。今回の実験で得られた結果より、CD-R1枚を処理するための電気代も、約0.0033円(約16.65円/kWhとして)と小さい。

参考文献

- 1) 秋山秀典, 勝木 淳, 金澤誠司, 下村直行, 高木浩一, 塚本俊介, 南谷靖史, 山下敬彦: EE Text 高電圧パルスパワー工学, p. 132, 株式会社オーム社 (2003)
- 2) 勝木 淳, 高木浩一, 浪平隆男: パルスパワー技術の応用. The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research, Journal Plasma Fusion Research Series, **87** (2011) 268
- 3) 廣野佳那子, 伊藤優太, 佐久川貴志, 秋山秀典, 上野崇寿: 小型高繰り返しパルスパワー発生装置の開発. 静電気学会誌, **36** (2011) 261
- 4) 佐久川貴志, 浪平隆男, 勝木 淳, 秋山秀典, 長田俊宏, 小金澤竹久: 半導体パルスパワー電源のプラズマ応用機器への適用. Journal Plasma Fusion Research Series, **81** (2005) 350
- 5) K. Imasaka, S. Gnapowski and H. Akiyama: Metal plating removal from insulator substrate using pulsed arc discharge. 26th International Symposium on Plasma for Materials, Journal of Physics: Conference Series, **518**, 012028, Institute of Physics, London (2014)
- 6) H. Akiyama, T. Nagashima, T. Namihira, Y. Kato, N. Shimomura, S. Katsuki, T. Hisazumi :Separation of Metal from Metal-Plated Plastic by Pulsed Power. The transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. A, A publication of Fundamentals and Materials Society, **125** (2005) 1006
- 7) T. Nagashima, H. Akiyama, T. Namihira, S. Katsuki: Recycle of Metal-Plating Plastics by Pulse Arc Discharge. The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research, Journal Plasma Fusion Research Series, **8** (2009) 1471
- 8) 浪平隆男, 重石光弘, 中島一行, 村上 彰, 黒木香里, 喜屋武毅, 友田祐一, 佐久川貴志, 勝木 淳, 秋山秀典, 大津政康: 水中パルス放電方式骨材再生技術. 電気学会誌論文 A, **126** (2006) 197
- 9) 中司 宏, 廣岡達也, 勝木 淳, 秋山秀典: 水中パルスパワー放電を用いた廃回路基板のリサイクル. 電気学会誌論文 A, **123** (2003) 531
- 10) 芝田隼次, 奥田晃彦: 貴金属のリサイクル技術. 資源と素材, **118** (2002) 1
- 11) 王路貴史: マテリアルリサイクルが可能となった樹脂めっき部品. プラスチックス, **55** (2004) 40
- 12) 長嶋貴志: パルスパワーによるめっきプラスチックリサイクルに関する研究, 熊本大学学術リポジトリ (2010)
- 13) M. Akiyama, Z. Yang, S. Gnapowski, S. H. R. Hosseini, H. Akiyama: Observation of Underwater Streamer Discharges Produced by Pulsed Power Using High-Speed Camera. IEEE Transactions on Plasma Science, **42** (2014) 3215
- 14) 照田 尚: 光記録媒体用色素. 有機合成化学協会誌, **66** (2008) 468
- 15) 相馬 勲: 銅フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンの炭化. 日本化学会誌, **6** (1972) 1059
- 16) 山本克美, 殿谷保雄, 重松宏志: 廃プラスチックを利用した電気材料の開発. 東京都立産業技術研究所研究報告, **6** (2003) 53