研 究

錫含浸法による超硬合金中の WC 微粒子のリサイクル技術

中村 満^{☆1}, 田鎖 真^{☆2}^{☆1} 岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.^{☆2} ㈱富士工業, 〒028-1301 岩手県下閉伊郡山田町石峠 3-17-4.

Recycling Technique of WC Fine Powder Contained in Cemented Carbides by Tin Impregnation Method

Mitsuru Nakamura^{☆1} and Makoto Tagusari^{☆2}^{☆1} Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551.^{☆2} Fuji Kogyo Co. Ltd., 3-17-4 Ishitoge Yamada-cho, Iwate 028-1301.

Received October 25, 2004

SYNOPSIS

For positive recycling method of cemented carbide scraps, this experiment used block-like scraps by machining process. Recycling process was used by tin impregnation method. This process characterized to react between Co and Sn by heat treatment, and produce brittle Co-Sn intermetallic compounds. Thereafter, it carried out by acid cleaning-stirring and physical milling or powdering. In order to obtain recycled WC powder, this process finished three treatments only. The results summarized as follows;

When the cemented carbides scraps were impregnated by molten Sn bath at 1323 K, it was found to produce a brittle Co-Sn intermetallic compounds. Therefore, Co phase in cemented carbides was transferred to these compounds. The surplus Sn was penetrated into cemented carbides. This treatment was able to get a remarkably brittle WC-Sn alloy. From stirring and cleaning by HCl solution after Sn impregnation, specimens were fractured easily and surplus Sn was resolved to molten alloy. In this experiment, it was able to recover about 60% WC fine powder from 1 to 5 μm .

KEY WORDS

recycling technique, WC fine powder, cemented carbides, tin impregnation method, decobaltification

1 緒 言

超硬合金(WC-Co系)は,例えば,抗折力3,000~4,000 MPa, ヤング率 $38\sim60\times10^4$ MPa, 密度 $13\sim15\text{ g/cm}^3$ 及び硬度(HRA) 80~93と,非常に高強度の物性を備え,耐摩耗性・耐食性にも優れ,従来の金属系工具・金型(例えば高速度鋼)とは比較にならないほど,優良な粉末冶金製品である。さらに,最近ではこの超硬合金表面にPVD法によりTiC, TiNを蒸着させ,耐摩耗性を向上させるなど,活発な開発が行われている。しかし,これら超硬合金は希少金属(W, Co等)を使用しているため3~4万円/kgfと非常に高価であり,より廉価な超硬合金の開発が切望されている。

一方,超硬合金のリサイクルについては,主として海外で行なわれており,Znプロセスと化学的プロセスが主流である¹⁻³⁾。Znプロセスは,初めに1223 K付近で熔融Znと超硬合金スクラップを反応させ,ラメラ組織のCo-Zn反応相を作製する。さらに,この化合物は真空蒸着法により,Zn蒸気として回収

し,最終的にはスポンジ状ブロックとして得られる。しかし,この方法では人体に有害なZn蒸気が発生するため,製造は完全にクロズドシステムで行わなければならない。次に,化学的プロセスはFeCl₃溶液に超硬合金を浸漬することが特徴である。この方法は溶液と化合物相(Co, Ni等)のポテンシャルの相違を利用した電気化学的反応を用いている。しかし,このプロセスも装置が高価であり,さらに非常に長い処理時間を必要とすることが欠点と言われている。一方,日本でも最近HClやFeCl₃溶液を用いた水熱分解処理の研究⁴⁾があるが,いまだ実験段階であり,実用化には時間がかかると思われる。

そこで,人体に無害で,低コストかつ省エネルギーであるリサイクル技術の開発を試みた。本研究は,Sn含浸法という超硬合金の新しいリサイクル方法を提案し⁵⁾,初めにCoを除去することにより,WC微粉末をそのままの状態での回収できる技術を開発しようとしたものである。これは処理後,洗浄

一分級するものの、非常に経済的な技術で、超合金のWCを原材料と同一の微粉末にリサイクルできるのが特徴である。

さらに、用いる錫は低融点(505 K)にもかかわらず、沸点(2,548 K)が高く、食器に使用されていることから明らかに人体に無害であり、含浸処理浴には好都合な金属である。本研究では超合金の積極的なリサイクルを考え、金型製作過程で発生するブロック状チップを用い冶金的処理を施し、脆化合金を得てそれを再粉碎し、 $-5\mu\text{m}$ 程度の微粉末を得ることを目的としている。

2 実験方法

Table 1は本実験で用いた試料の化学組成、粒径及び密度を示す。この試料は市販(株)サンアロイ製のDA50で、 $1.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 程度のWC粒子とCo13 mass%を混合し、焼結された超合金である。

Fig.1は今回実験で用いた超合金の試料片形状と受入材のミクロ組織である。形状は、含浸処理しやすい($57.8\times 19.0\times 2.0\text{mm}$)の直方体とした。一方、ミクロ組織は用いたDA50試験片のSEM写真であり、微細なWC粒子の周囲をCo相がバインダーとして取り囲んだ組織となっている。

本実験の最大の特徴は、超合金中のCo元素の除去法にあり、これはCoと比較的低温度で反応する金属浴中で試料を熱処理し、CoのみをWCと分離しようとする方法である。

Fig.2は本実験の装置及びCo-Sn系状態図⁹⁾を示す。金属浴に用いる金属は状態図に示すようにCoと比較的低温で固溶体もしくは金属間化合物を作りやすいSnを選んだ。このSnは蒸気圧が比較的高いため、無公害化が計られ、さらに生成化合物が脆化しやすいという特徴を有している。

Table 2は本実験で金属浴として用いたSnと超合金中のCoの物性値を示す。Snは低融点にもかかわらず沸点が高く、さらに良好な熱伝導率により、熱処理性に優れており、金属浴に最適といえる。

Table 1 Chemical composition, particle size, density and hardness of cemented carbides used.

Sample	Chemical composition			Particle size (μm)	Density (g/cm^3)	Hardness (HRA)
	W	Co	C			
DA50	81.67	13.00	5.33	$1.0\sim 4.0$	14.201	87.3

Fig.1 Specimen size and SEM photograph of as-received specimen.

予備実験は1323 K, 7.2 ksの処理条件のSn浴に超合金を入れて行った。Co相のSn含浸処理後、取り出した試料の超合金について物理的粉碎を行い、微細な粉末を得た。すなわち、ハンマーで破壊した後、自動乳鉢で可能な限り微細化するよう粉碎した。なお、粉碎時間は条件に応じて変化させた。粉碎後、攪拌洗浄法としてWC-Snマトリックス及び γ' (Co_3Sn_2)相粉碎粒を18 vol% HCl ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$)中で行った。Sn及びSn化合物、特に γ' 相は簡単にHClに溶解する。洗浄時間としては、3.6~10.8 ksとした。この処理により、残渣として得られたWC粒子は $-45\mu\text{m}$ まで分級した。 $+45\mu\text{m}$ の粒子は再び粉碎と攪拌洗浄を繰り返し行い、WC粒子の回収率の目標は60%とした。さらに、粉碎したWC粉末回収後に重量・粒径の測定、SEMによる観察とEPMAによる定量分析を行った。

3 実験結果及び考察

Fig.3は1323 K, 7.2 ksの処理条件でSn含浸したままの試料のSEIとEPMAによる各元素の面分析結果を示す。CoはSnとほとんど置換し、Snが全体に浸透しているのがわかる。Coは γ' 相となり、溶湯中に沈殿し、さらにWC-CoにSnが過剰に浸透することによってWC-Sn合金となり著しく脆化させることが可能であった。Sn含浸によりWC-Snになっている相は多少のCo-Sn化合物(γ' 相)が存在しているが、この相はCoが分離した相(脱Co相)であると考え、その厚さはFig.4による実測値から求めた。グラフは保持時間の増加に伴う脱Co相の増加の様子を示している。保持温度は、1323 Kで一定とした。グラフのY軸はaの長さであり、ちょうどWC-Co相の半分の厚さまできた時a(max)となる。これより、含浸時間を充分与えると試料のすべてをWC-Snとして得ることができる。脱Co化は処理時間の平方根に比例する金属拡散則に律則

Fig.2 Tin impregnation equipment and Co-Sn phase diagram.

Table 2 Physical properties of Co and Sn elements.

	Atomic number	Atomic weight	Density (g/cm^3)	Melting Point (K)	Boiling Point (K)	Thermal Conductivity ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)
Co	27	58.93	8.90	1770	3458	1.00
Sn	50	118.69	7.90	505	2548	0.67

Fig.3 SEM photograph and EPMA analysis of Sn impregnated specimen.

されることがわかった⁷⁾。この結果、板厚を2mmとすることで、処理時間1～2hでWC-Sn合金を作成できた。

Fig.5はSn浴による含浸処理前後の断面と実際に超硬合金表面の反応が起こったマイクロ組織を示す。含浸後の試料断面はWC-Sn相と超硬合金(WC-Co)の2相に分かれ、処理温度と保持時間が長いほどWC-Sn相は厚くなり、WC-Co相は少なくなるが、試料全体の断面積の変化はほとんど見られなかった。これは、WC粒子がSn浴に溶融しなかったことを示している。一方、マイクロ組織の処理温度は1123 K、1223 K及び1323 Kで、それぞれ7.2 ks保持した時の試料の界面組織を

Fig.4 Relation between decobaltification phase and holding time at 1323 K.

示す。この結果より、処理温度が高いほど、WC-Sn層は厚くなることが確認できる。なお、1323 Kでは線状の反応相が確認された。

Fig.6は代表的な脱Co化の例として1373 Kで5.4 ks保持した試料の界面付近での写真であり、Table 3はその場所でのEPMAによる定量分析結果である。この写真の中で反応界面

Fig.5 Cross-section sketch and microstructure of the specimens treated at 1123 K, 1223 K and 1323 K by Sn impregnation method.

Fig.6 SEM photographs of Sn impregnated specimen (temperature: 1373 K, holding time: 5.4 ks).

に近い phase 1, 2 及び端部に近い phase 11 の 3 箇所での各元素濃度を検討した結果、濃度比で Co と Sn は phase 1, 2 の場所で Co_3Sn_2 の γ' 相として存在しており、phase 11 は Co_3Sn_2 の他に Sn 濃度が高いため CoSn_2 などの化合物も存在しており、ポアも多く存在していることが観察された。このように超合金中の Co は Sn と簡単に反応して WC 粒子から分離する傾向が認められた。Sn 浴含浸後、HCl 洗浄 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$) した試料では、3.6 ks 洗浄したものよりも 7.2 ks, 10.8 ks と長く洗浄したもののほうが WC を明瞭に浮き出ており、より粉碎しやすくなり、かつ Sn がかなり溶液中に溶けだすことが判明した。

Fig.7 は粉碎処理をせずに、HCl 攪拌洗浄 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$) のみによる超合金中の表面相の Sn 含有率を示している。7.2 ks 洗浄すると Sn はほとんどなくなることが判明した。一方、b) は、試料の内部の Sn 及び Co 濃度を示している。これは厚さ 3 mm の試料を使った場合であるが、中心部にはまだ Sn が 25 mass% も残っていることから試料を粉碎しながら HCl 洗浄していく必要があることがわかった。さらに、1323 K, 7.2 ks の条件で Sn 含浸処理させた後、3.6 ks のみ HCl 洗浄し、粉碎した試料の WC 粉末を分析した結果、まだ Sn が残っていたが、さらに、粉碎しながら 2 倍の 7.2 ks HCl 洗浄した試料の粉末のミクロ組織を分析した結果、7.2 ks の洗浄により Sn はほとんど除去され、ほぼ完全な WC 微粉末をこの手法により得ることができた。

Fig.8 は、このような処理で最終的に得られた WC 微粉末の重量に対する、用いた超合金の重量の比から求めた WC 微粉末の回収率である。これらの熱処理条件で最も回収率が高かったものは 1323 K, 7.2 ks の処理条件のもので 50 ~ 60% の回収率で微粉末を得ることができた。

Fig.9 は 7.2 ks 洗浄後、得られた微粉末試料を X 線回折したものである。得られた回折線では WC しか存在していないのがわかる。この結果、今回の錫含浸法による WC 微粉末の回収

Fig.7 Relation between concentration, holding time and the distance from surface. a) Sn concentration, b) Sn and Co concentration.

Fig.8 Relation between recovery ratio of WC powder and treated temperature.

Table 3 Atomic percentages of Sn and Co elements on three phases.

Phase		1	2	11
at%	Sn	39.3	37	27
	Co	59.2	24	11.4
		Co_3Sn_2 (γ' phase)	Co_3Sn_2 (γ' phase)	Sn rich phase and many pores

Fig.9 Result of XRD data.

は使用前のWC粒径($1 \sim 4 \mu\text{m}$)で完全に回収可能であった⁹⁾。

本実験により、次のような超硬合金のリサイクルプロセスを提案する。すなわち、試料をSn浴で1323 K以上(1673 K以下)の温度、7.2 ks以上の時間で保持した後、すぐに濃硝酸で攪拌洗浄を行うと試料は溶液中で崩れ、それをスタンプミル等で粉碎すると、粒径が未処理の供試材と同じ $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 程度のWC微粉末を50%以上の収率で回収できた。

4 結 言

超硬合金の積極的なリサイクルを考えた場合、金型製作過程で発生するブロック状チップを再び超硬合金として再生することが望まれる。本実験では冶金的処理及び脆化合金の再粉碎を行い、その後 $\sim 5 \mu\text{m}$ 程度の微粉末を得ることを目的として検討した結果、以下のような結論を得た。

- (1) 超硬合金を1323 KのSn浴に充分含浸させると、Coのほとんどが γ' 相として金属間化合物を作り、さらに過剰のSnが超硬合金中に浸透することによって合金を著しく脆化させることができた。
- (2) Sn含浸後のHCl攪拌洗浄により、さらに試料は破壊しやすくなり過剰に浸入したSnもほとんど除去できた。
- (3) 本実験により粒径 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 程度のWC微粉末を50～60%以上回収することができた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始研究協力頂きました、当時岩手大学工学部材料物性工学科学生の小原文氏及び三上珠美氏に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) B.F.Kieffer and E.Lassner: "Tungsten Recycling in Today's Environment", BHM 139. Jp, (1994)340-345.
- 2) K.Stjrenberg and J.Johnsson: "Recycling of Cemented Carbides", Adv.Powder Metal Part Mater., 1(1998)173-179.
- 3) K.Matsubara: "Industrial Rare Metals", 77(1982)108.
- 4) Neihou Koh, Ryo Sasai and Hideaki Ito: "Water-thermal Resolving Treatment of WC-Co Cemented Carbide by HCl and FeCl_3 Solutions", Abstracts of Autumn Meeting of Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 90(2002)1-42A.
- 5) M.Nakamura: "Re-powdering Technique of Used Cemented Carbides Parts by Tin Impregnation Method", Jpn. Patent 2000-072430.
- 6) Japan Institute of Metal: Metal Data Book, (2004)554.
- 7) Japan Institute of Metal: Kinzokubinran, (1990)136-142.
- 8) M.Nakamura et al: "Report of Area New Consociate Research", Tohoku Keizai Sangyo Kyoku, (2003)11-20.