研 究

錫含浸法によるリサイクル WC 微粒子を用いた再生超硬合金の物性

中村 満^{☆1}, 小野 元^{☆2}, 鎌田 公一^{☆2}^{☆1}岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.^{☆2}岩手県工業技術センター, 〒020-0852 盛岡市飯岡新田 3-35-2.

Some Physical Properties of Regeneration Cemented Carbide Using Recycling WC Fine Powder by Tin Impregnation Method

Mitsuru Nakamura^{☆1}, Tsukasa Ono^{☆2} and Ko-ichi Kamada^{☆2}^{☆1}Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551.^{☆2}Iwate Industrial Research Institute, 3-35-2 Iiokashinden, Morioka 020-0852.

Received October 25, 2004

SYNOPSIS

In this experiment, the development of recycling method at cemented carbide scraps was researched. First, brittle alloy was obtained by tin impregnation method and then WC fine powder was procured after the physical crushing. Thereafter, the sample followed by the processes of reduction treatment, molding and sintering works. Some properties of recycled cemented carbides were investigated. The results summarized as follows; Recycled WC fine powder suffered the surface oxidation. Therefore it was necessary to be done by reduction treatment at 1073 K - 3.6 ks under hydrogen atmosphere. When sintering condition at 1673 K - 3.6 ks was treated under vacuum condition, it gained the deflective strength of about 90%, and gained hardness and sintering density about same value compared with commercial alloys. As a result, it was able to recycle only by 7 processes, that is to say, tin impregnation, physical milling, stirring HCl cleaning, reduction, mixing, molding and sintering works.

KEY WORDS

recycling process, cemented carbides, tin impregnation method, surface oxidation, deflective strength

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、主として金型及び工具に使用され、その後産業廃棄物として廃棄されている超硬合金(WC-Co系)について、その物性値の有益性はもちろんのこと、希少金属(W, Co等)を使用しているため3~4万円/Kgfと非常に高価である、この合金のリサイクル技術を提案した。すなわち、人体に無害で、低コストでかつ省エネルギー技術である新しいリサイクル法として錫(Sn)含浸法²⁾を提案し、WCとCoを完全に分離する手法から、WC微粉末及びCo-Sn化合物として回収することにより、市販品と同程度(1~4 μ m)のWC微粉末を回収する方法を開発したものである。

Fig.1は前報で得られた超硬合金中のWC粉末回収のためのリサイクルプロセスを示す。この実験では、Sn浴の中で超硬合金を1323 Kで7.2 ks保持することにより、CoとSnの冶金的反応を利用してCo₃Sn₂(γ' 相)を生成し、その後このWCと γ' 相を18% vol. HCl水溶液で攪拌洗浄することにより、WCは水溶液中に沈殿し、Co-Sn化合物はHCl中に溶解する。さらに、得られたWC粉末をスタンプミル等により物理的粉碎す

Fig.1 Recycling process of WC fine powder contained in cemented carbides.

ること、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 程度の微粉末を $50 \sim 60\%$ も得られることを報告した⁷⁾。この方法では、分級の際、 $-45 \mu\text{m}$ 以上の粉末は再度攪拌洗浄+物理的粉碎を繰り返すことにより、WC微粉末の回収率を高めた。

一方、この得られたWC微粉末は、Co等を加えることにより、リサイクル超硬合金となり、完全な超硬合金のリサイクルプロセスになる。本研究では得られたリサイクル微粉末を用いて、市販のCo及びC(黒鉛で添加)との混合、圧縮成形及び焼結加工を行い、得られたリサイクル超硬合金の諸物性を市販合金と比較し、種々の問題点の解明とリサイクル合金の開発を試みた。

2 実験方法

原料粉末としては鋼サンアロイ製の超硬合金(DA50)をSn含浸法にて得られたリサイクルWC微粉末、比較のため用いた市販のWC粉末(豊島製作所製、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、純度99%以上)及びバイダーとして用いた市販のCo粉末(同上製、平均粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、純度99.9%以上)を用い、混合条件、圧縮時の成形挙動及び焼結挙動を検討し、超硬合金のミクロ組織及び各種物性値を比較検討した。

Fig.2はこの粉末を用いて、予備実験として、混合→成→焼結した超硬合金の物性を検討した結果、 $1,000 \text{ MPa}$ 以下と、かなり抗折力の低い値が出たため、その原因を究明するために、WC微粉末における表面の酸素(O)分析をEPMAで検討したものである。還元処理無しの粉末はSn含浸処理→攪拌洗浄→物理的粉碎により、粉末表面に酸素が濃化しており、このままでは成形性及び焼結性が悪く、当然、物性値も低かった。そのため、リサイクル粉末は初めに水素の雰囲気下で還元処理($1073 \text{ K} - 3.6 \text{ ks}$)を行った。その結果、(b)図に示すように大部分の酸素は取り除くことが出来たが、完全に酸素を取り除くことは困難であった。これは、粉末の粒子同士が凝集して

Fig.2 Effect of reduction treatment obtained by recycled WC powders.

おり、全ての表面で還元の効果が出にくかったことによるものであった。

実験では、混合を自動乳鉢及びV型混合機2つを用い、それぞれの混合法が成形性及び焼結性に及ぼす影響を調べた。なお、前述したように還元処理を行った結果、WC中のCが不足し、 η 相($\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$)³⁾の生成も認められたため、完全なWC粉末とするため、不足しているCを黒鉛で $0.2 \sim 0.3\%$ 添加し、脱炭の影響を極力取り除いた。つぎに、成形では用途に応じた金型を用い、成形条件 $98 \sim 392 \text{ MPa}$ 、成形時間 $5 \sim 30 \text{ s}$ の範囲で行なった。さらに、焼結性については真空の雰囲気及び水素雰囲気中で、焼結温度 $1573 \sim 1673 \text{ K}$ 及び保持時間 $3.6 \sim 14.4 \text{ ks}$ の範囲で行った。焼結密度はアルキメデス法を用いて正確に求めた。一方、焼結体の諸物性を調べるため、硬さ試験及び抗折試験を行った。初めに、焼結体を平面研削盤で加工し、試料形状を整えた。硬さ試験はHRAで評価し、抗折力評価はJIS H 5501に準拠して行った。

3 実験結果及び考察

Fig.3(a)は市販WC粉末及び(b)は還元処理($1073 \text{ K} - 3.6 \text{ ks}$)まで行なったりサイクルWC粉末のSEM写真である。市販のWC粉末の形状は $1 \mu\text{m}$ 程度の球状に近く、粒子同士が凝集し、

Fig.3 SEM micrographs of 2 types WC powder.
(a) commercial powder (b) recycled powder

数 μm の大きさになっていた。一方、リサイクル WC 粉末の形状は $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度の角状に近い粒子からなっていることが判った。このような原料粉末形状の相違が後加工に及ぼす影響を調べた。

Fig.4 は両粉末を用い、13 mass% Co 及び C 分析結果から得られた不足分の $0.2\sim 0.3\%$ の黒鉛を添加した(リサイクル WC 粉末のみ)成形体の成形圧力と成形密度を示す。この結果、混合方法は自動乳鉢でも V 型混合機で作成しても大差なかったが、市販粉で成形圧力 196 MPa 以上、リサイクル粉では 245 MPa 以上で、成形体の側面に割れが観察された。いずれの粉末でも成形圧力の増加により、成形密度は上昇していたが、市販粉末では 147 MPa の時成形密度が約 43%、392 MPa の時約 49% となった。一方、リサイクル粉末は成形圧力が 147 MPa の時、約 54% と市販粉末より 11% も高い成形密度が得られた。このように、リサイクル粉末が大幅に成形密度が向上したのは、炭素量調整のため添加した $0.2\sim 0.3\%$ の黒鉛粉が固体潤滑材として働いたと考えられた⁴⁾。

Fig.5 は両成形体の焼結温度と焼結密度の関係を示す。混合方法は自動乳鉢で行った。再生超硬合金成形体の焼結密度変化は 1633 K までは焼結温度の上昇に伴って増加し、約 94~95% の値が得られた。その後、一定になる。この挙動は市販成形体の焼結挙動と同様の傾向であった。尚、1573 K で市販品に比べ再生品は約 9%、1603 K で約 4% 低い値が得られた。しかし、1633 K 以上ではその差は 1% 程度に減少した。このことは原料粉末の形状の影響、すなわちリサイクル粉末が角状の形態であることが影響していると考えられた。また、1653 K 以上の市販成形体は基盤(イットリウム安定化ジルコニア...YSZ)に溶着するという現象が見られた。

Fig.6 は同様に両焼結品の焼結温度と硬さ(HRA)の関係を示している。市販品及び再生焼結品とも焼結温度の上昇と共に硬さは増加するが、1633 K 以上では市販品は約 89 及び再生品は 87.5 と若干低い値となった。この傾向は Fig.5 に示した焼

結密度の変化に非常によく対応しており、焼結が十分進んでいることが推察された。

Fig.7 は硬さ(HRA)の変化について、(a)は焼結雰囲気の影響、(b)は焼結時間の影響を示している。(a)では 13 及び 0.13 Pa まで変化させたが、焼結温度 1633 K での値は Fig.6 と同様に市販品が約 HRA 89 及び再生品が約 HRA 87.5 となり、真空度の影響はほとんどなかった。一方、(b)では焼結時間(3.6~14.4 ks)が長くなるほど、市販品は HRA が 89.5 から 86.5 に低下するが、再生品は焼結時間にほとんど依存せず、約 HRA 87.5 であった。この結果、焼結温度は 1633 K と工業化の実用温度 1673 K より、40 K 低い、ほぼ JIS を満足する硬さが得られることが判明した。

Fig.8 は今回用いた(株)サンアロイ製の超硬合金(DA50)の受入材と今回リサイクルで得られた再生超硬合金のマイクロ組織

Fig.5 Relation between sintered density and sintering temperature obtained by difference of commercial or recycled powders.

Fig.4 Relation between green density and molding pressure obtained by difference of commercial or recycled powders.

Fig.6 Relation between hardness and sintering temperature obtained by difference of commercial or recycled cemented carbides.

Fig.7 Effect of hardness on commercial or recycled cemented carbides. a) sintering atmosphere, b) sintering time.

Fig.8 Comparison of SEM microstructures between commercial alloy (DA50) and recycled WC-Co alloy.

を示している。この結果、リサイクル粉は前述した粒径が、市販品に比べて若干大きい、焼結密度及び硬さ (HRA) のデータは Fig.5 及び Fig.6 に示されたように若干低い結果となった。しかし、ミクロ組織では大幅な相違はなく、機械的特性などの低下がない物性値が得られることが期待された。

Table 1は本実験で得られた再生超硬合金と市販のDA50の各種物性値を比較したものである。化学組成では、再生超硬合金で残留 Sn が 0.05 ~ 0.07 mass% 認められたが、密度及び硬度はほぼ同一であった。一方、最も重要なデータである抗折力は市販品で 3,038 ~ 3,136 MPa であり、再生超硬合金は 2,700 ~ 2,820 MPa と、約 90% の値を得た。しかし、この低下の原因となる残留 Sn の完全除去が問題であり、市販品と同程度の抗折力を得るためには、課題として残った。なお、再生超硬合金でも JIS 規格は十分クリアし、実用上使用できる範囲の材料が得られた。

Fig.9は本研究のまとめを示したものである。すなわち、廃棄超硬合金から再生超硬合金のリサイクルプロセスについて述べる。実験では、初めに 1323 K - 7.2 ks の Sn 浴に超硬合金を入れて超硬合金中の Co と Sn を反応させた。Co 元素の Sn 含浸処理後、取り出した試料の超硬合金 (WC と Co-Sn 化合物) について物理的な粉碎を行い、可能な限り微細な粉末を得た。

Fig.9 Flow chart of recycling process on disposal cemented carbides.

Table 1 Comparison of chemical composition and some properties between commercial alloy (DA50) and recycled WC-Co alloy.

SAMPLE	Chemical Composition (mass%)				Density (g/cm ³)	Defective Strength (MPa)	Hardness (HRA)
	W	Co	C	Sn			
DA50	81.67	13.00	5.33	—	14.20	3038~3136	87.6
Recycled WC-Co	80.73	13.54 ~ 13.87	5.27	0.05 ~ 0.07	14.04	2700~2820	87.8~88.6

すなわち、スタンプミル及びハンマーで破壊した後、自動乳鉢またはボールミル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(3.6~10.8 ks)。さらに、粉碎後の攪拌洗浄法として WC-Sn 及び γ' 相粉碎粒を 18vol% HCl (HCl:H₂O=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。この処理により得られた WC 粒子は -45 μm ままで分級した。+45 μm の粒子は再び粉碎+攪拌洗浄を繰り返すを行い、WC 粒子の回収率の目標は 60% とした。一方、含浸処理後の超硬試料は蛍光 X 線装置及び EPMA による定量分析を行った。さらに粉碎した WC 粉末回収後にも重量・粒径の測定、SEM による観察と蛍光 X 線分析及び EPMA による Co, Sn の定量分析を行った。

このようにして得られた再生 WC 粉末は、含浸処理及び攪拌洗浄等により WC 表面に付着した酸素を除去するため、水素による還元処理(1073 K-3.6 ks)を行った。この影響による脱炭分 0.2 mass% C を添加、さらに新たに 13 mass% Co を添加し、3.6 ks 自動乳鉢等で混合した。この WC-Co 粉末は、その後、147 MPa の圧力で成形され、各種試験片を作成した。焼結は真空雰囲気下で 1673 K-3.6 ks の焼結条件で再生超硬合金を得た。再生超硬合金は蛍光 X 線分析及び EPMA による定量分析、SEM による観察、硬度値及び抗折力測定を行い市販の DA50 との比較検討を行った結果、Sn が若干残留するが、JIS 規格に準拠する再生超硬合金が得られた。さらに、プレス用金型を作成し、実機試験も行ったが良好な値が得られた。

4 結 言

超硬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の廃棄超硬合金を錫含浸法で脆化した合金にし、粉碎後 WC 粉末を得た。その後還元処理、混合、圧縮成形及び焼結加工を行った。得られた再生超硬合金を市販の超硬合金と緒物性の比較、問題点の解明を通じて種々検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 錫含浸法で得られた WC 微粉末(1~4 μm)は、錫含浸、攪拌洗浄及び物理的粉碎の結果、WC に表面酸化が現われ、

焼結後の物性値に低下が認められた。そのため、WC 微粉末は水素雰囲気下で 1073 K-3.6 ks の還元処理が必要であった。

- (2) 還元処理後のリサイクル WC 微粉末を Co 及び黒鉛を添加して圧粉体に成形すると、黒鉛が固体潤滑材として作用し、市販粉末からの圧粉体より 10~12% も圧粉密度が高くなることが判明した。
- (3) 真空雰囲気下で 1673 K-3.6 ks の焼結条件で処理することにより、再生超硬合金は錫が若干残留するが、抗折力が市販品の約 90%、硬度及び焼結密度共同程度の再生合金を開発できた。
- (4) これらの実験の結果、錫含浸-物理的粉碎-攪拌洗浄でリサイクル WC 微粉末が得られた。さらに、還元処理-混合 (Co, C) -成形-焼結加工のわずか 7 工程でほぼ市販品と同程度の再生超硬合金を作成可能であることがわかった。この開発された手法は、安価で省エネルギー技術でもあった。

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三上珠美氏及び畑 敏弥氏に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) M.Nakamura, M.Tagusari: "Recycling Technique of WC Fine Powder Contained in Cemented Carbides by Tin Impregnation Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, in contributing.
- 2) M.Nakamura: "Re-powdering Technique of Used Cemented Carbides Parts by Tin Impregnation Method", Jpn. Patent 2000-072430.
- 3) K.Yoshida: "Cemented Carbides Tools", Nikkan Kogyo Press, (1982)20-22.
- 4) Japan Powder Metallurgy Association: "Sintering Mechanical Parts -Planning and manufacturing-", Gijutsushoin, (1985)333.