高温酸化を利用した超硬合金チップのリサイクル

南口 誠*　　安藤秀明*

Recycle of Cemented Carbide Chips by Using High Temperature Oxidation

NANKO Makoto and ANDO Hideaki
Nagaoka University of Technology

抄録

超硬合金工具の廃材をリサイクルする方法として，高温酸化を利用した方法を提案する。市販の WC-Co 系超硬合金チップを 1300℃, 大気中の高温酸化により WO_3 としてタングステンの回収を確認した。しかし表面に液相の $CoWO_4$ が生成するため，WO_3 の蒸気圧が著しく低下し，その回収速度はきわめて遅くなることがわかった。また，セラミックス製の容器との反応が著しいが，アルミナよりは安価なムライトの方が，反応がゆるやかであることがわかった。

1　緒言

切削や金型などに使われている超硬合金工具は WC を主成分とし，焼結助剤として Co や Ni を添加したものである。また，しばしば TiC といった炭化物を切削性能の向上のために加える。超硬合金のリサイクル率は,日本では約 30%程度であり,十分とはいえない[1)]。これは，現在利用されているリサイクル方法である溶融亜鉛を用いた方法や化学的，電気化学的な方法[2)]には，使用後の超硬合金工具の選別・管理やリサイクルコストに少なからず問題があるためであるといえよう。

WC を高温で酸化させることで酸化タングステンが表面に生成し，蒸発することが知られている。したがって，酸化タングステンの蒸発を利用すれば，焼結助剤や添加炭化物が加わらない状態で W のみを回収できる。また，大気炉のみで処理できれば非常にシンプルでランニングコストの低減につながる。本研究では超硬合金を高温酸化する新しいリサイクル方法を確立することを目的としている。

2　実験方法

2．1　リサイクル原理

超硬合金工具はの主成分である WC を大気中で高温酸化すると，最表面に WO_3 が生成する。その WO_3 の酸化膜は WO_2, WO_3, $(WO_3)_2$ などの様々な形で蒸発する。図１に大気中における酸化タングステンの蒸気圧を示す。各材料の標準ギブズエネルギーは Barin のデータブック[3)]に記載されている値を用いた。1300℃では $(WO_3)_3$ が最も高い蒸気圧を示し，およそ 2×10^{-3} 気圧程度である。この圧力から最大蒸発速度 J を以下の式：

$$J = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (1)$$

をもとに計算すると 1cm^2,1h で 168 g となり，通常のバイトやフライス用のチップであれば 1h もかからず全て蒸発させうる速度である。ここでは P を蒸気圧，m を分子１つあたりの質量，k をボルツマン定数，T を温度とした。これらの酸化物を炉内の低温部で凝縮させ回収した後，還元して W 単体，あるいは炭化して WC として再資源化をする。

2．2　実験装置

実験装置の構造を図２に示す。電気炉はシリコニット発熱体を用いて自作した。その電気炉中に試料を入れたタンマン管（外径φ15，内径φ11，長さ 100mm）を下から支持し，周囲を保護管で覆った。炉内の温度はタンマン管下部のアルメル－クロメル熱電対を設置して測定した。なお，電気炉内の均熱帯は 4℃の幅で 40mm であった。

＊長岡技術科学大学

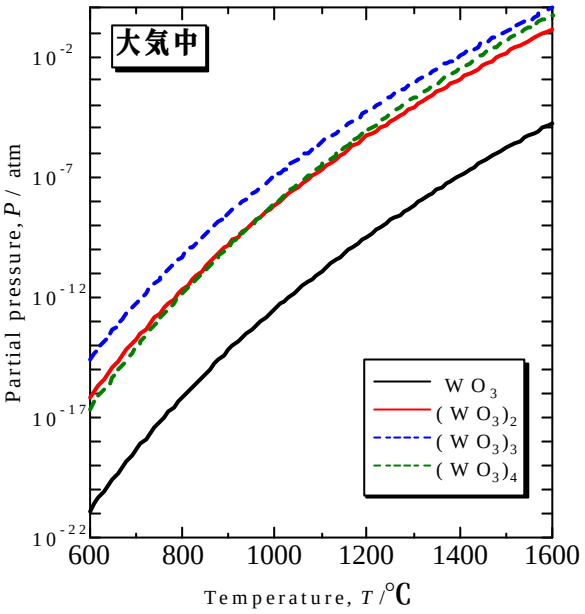


図１　酸化タングステンの蒸気圧

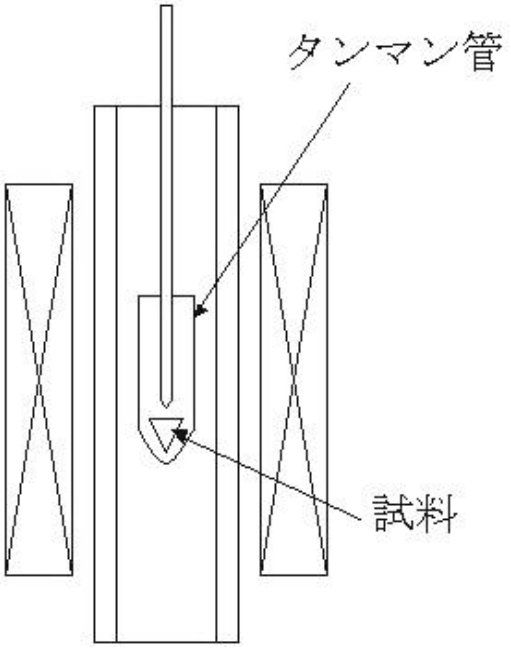


図２　実験装置の構造

２．３　実験方法

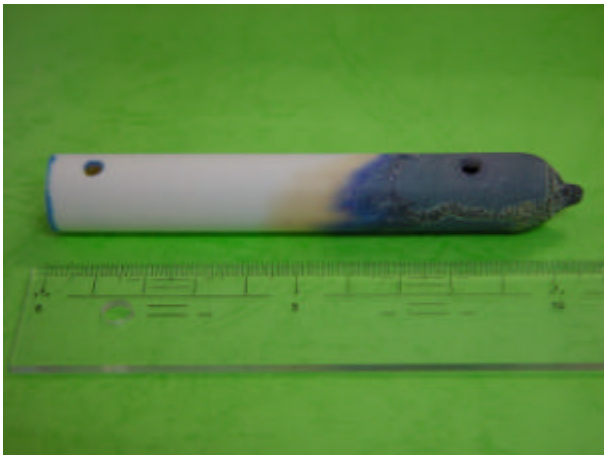
試料の酸化物との反応を考えるため，ムライト（NC，日本化学陶業製），アルミナ（SSA-H，日本化学陶業製）の２種類のタンマン管を試料容器として検討した。さらに空気の供給口の溝を開けたものと開けていないものを使用した。

炉を室温から２ｈで１３００℃に加熱し，実験時間保持した後，炉冷した。実験時間は１から２４ｈとして６種類を行った。その後，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ），電子プローブマイクロアナライザー（ＥＰＭＡ），Ｘ線回折（ＸＲＤ）を用いて試料の解析を行った。

３　実験結果

３．１　試料容器

図２に酸化後の容器外観を示す。アルミナ容器の方がムライト容器よりも激しく反応している。また，どちらの場合でも空気の供給口となる溝を開けた方が試料の蒸発が速かった。試料の酸化速度が極めて速いため，雰囲気中の酸素が急激に低下する．そのため，空気の供給が十分に行われるようにする必要がある。実際のリサイクル装置では大量のスクラップを酸化する必要があるので，空気の供給法を工夫する必要がある。



(a) アルミナ容器

(b) ムライト容器

図３　1300℃，3h 後の酸化後の容器

３．２　酸化した試料

実験後の試料容器には，図４のように一度液相になった物質が容器の底に溜まっている様子が認められる。その物質にＸＲＤを用いて分析した結果，図５に示す

ようにタングステンとコバルトの酸化物である $CoWO_4$ などが確認された。1300℃では W-O 系酸化物には液相が生成しない。このことから $CoWO_4$ の融点が 1300℃よりも低く酸化時に液相を生成するものと考えられる。

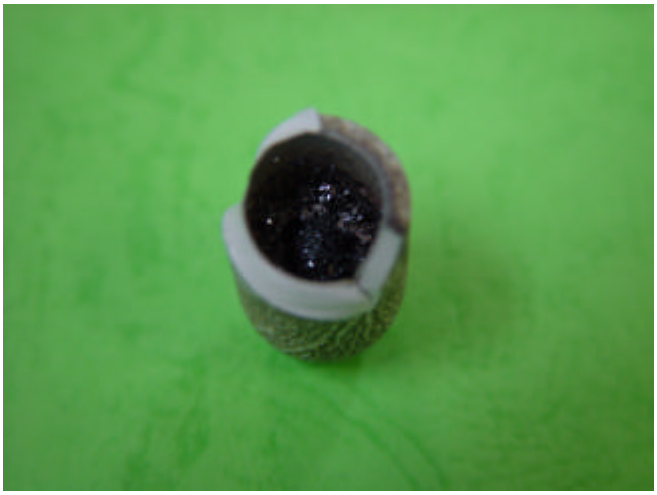
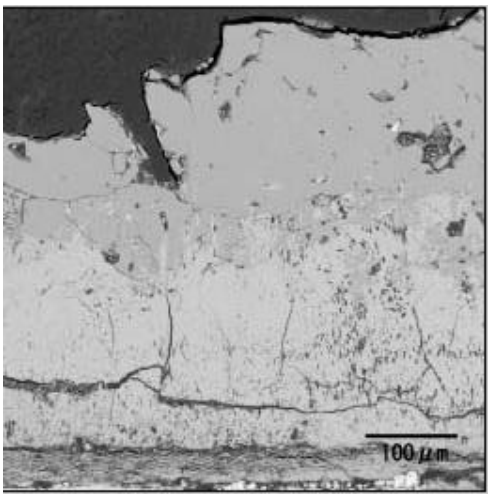


図４　容器の底の液相(1200℃,1day)

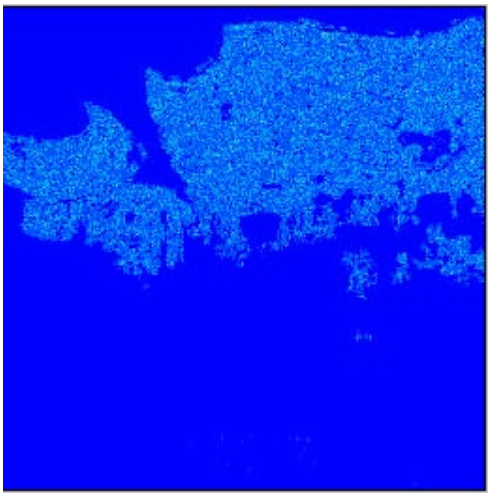
タンマン管に溝を設けなかったため，酸化が遅くなった試料を用いて酸化皮膜の分析を行った。図５は酸化実験を行ったときの試料にＥＰＭＡを用いてマッピング分析を行った結果を示す。試料の表層に Co と W が存在していることがわかる。ＸＲＤの結果から，WC-Co が酸化すると酸化皮膜の最も外側には $CoWO_4$ の酸化膜ができているといえる。

３．３　蒸発

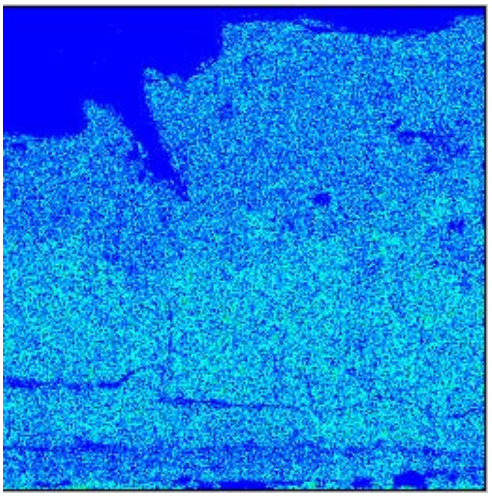
図６に示すように酸化後にＡの部分に WO_3 が確認された。熱電対に付着した WO_3 を図７に，回収したものを図８に示す。試料温度1300℃，９時間の酸化においておよそ 30ｍｇの WO_3 が回収できた。しかし，これは２で述べた蒸発速度に比べてきわめて遅い。この理由は酸化皮膜の構造のところで述べたように皮膜の最表面に $CoWO_4$ 層が形成しているためであると考えられる。図９は WO_3, $CoWO_4$ のそれぞれから蒸発する酸化物の酸素分圧を求めたものである。なお，$CoWO_4$ については CoO の活量を１として計算した。すなわち，熱力学的に $CoWO_4$ から蒸発する蒸気圧の最低値を示す。試料の表面に $CoWO_4$ 層が存在すると酸化タングステンの蒸気圧は非常に低くなる。1300℃では６桁ほど低くなる。最大酸化速度は蒸気の分圧に比例するので，蒸発量と



(a) ＳＥＭイメージ



(b) マッピング-Ｃｏ



(c) マッピング-W

図５　酸化皮膜のマッピング分析結果

しては1cm^2，１時間あたり 0。2mg 程度となる。酸化時間を９時間とすれば，約 2mg となる。ＸＲＤの結果から CoO が確認されないので CoO の活量が１ではないこ

とを考慮すれば，妥当な回収速度である。しかし，工業的な観点からあまりに低い。今後，回収速度の向上を図る必要がある。

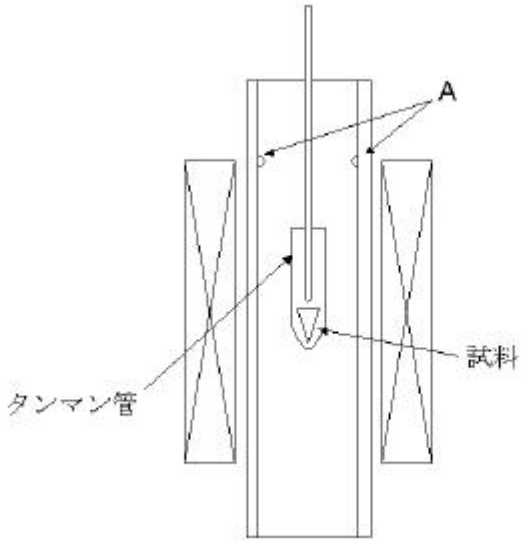


図６　実験後の実験装置

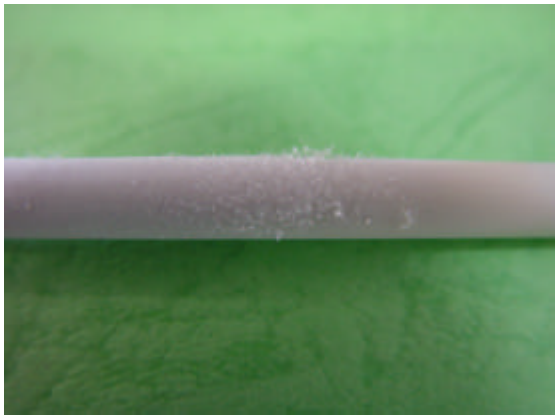


図７　熱電対保護管に付着した WO_3

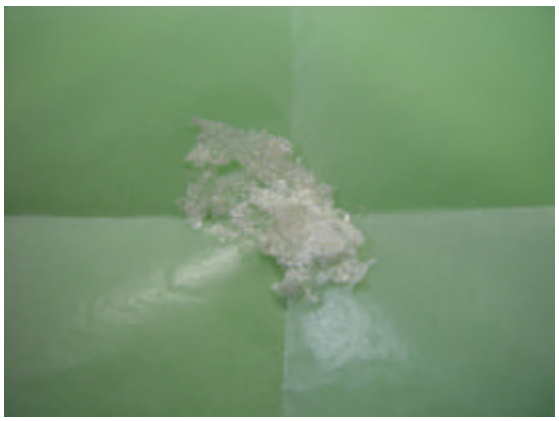


図８　回収した WO_3

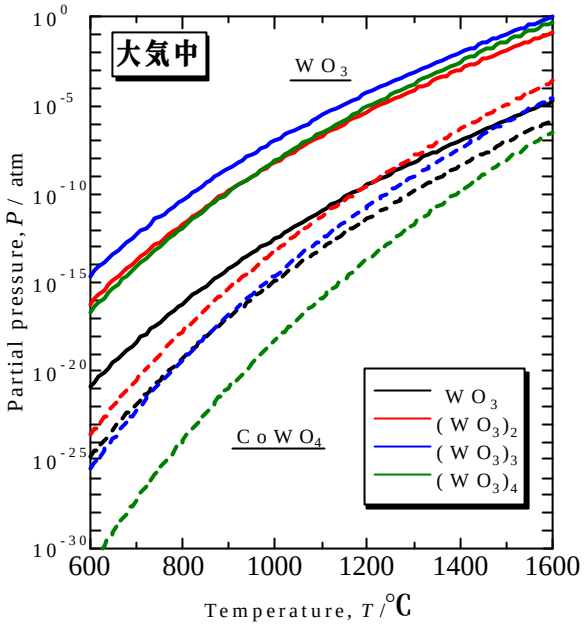


図９　酸化タングステンの蒸気圧

４　まとめ

本実験により高温酸化を利用した超硬合金のリサイクル法について以下の知見を得た。

①本研究の実験により，廃材を酸化タングステンとして回収することが可能である。しかし，WO_3 からの理論蒸発速度より酸化速度が遅い。

②試料の表面を液相の $CoWO_4$ が覆うため酸化タングステンの蒸気圧が低下する。$CoWO_4$ を取り除く必要がある。

③試料を入れる容器はアルミナよりも安価で反応の少ないムライトが望ましく，空気の供給を確保することが重要である。

引用文献

1) 難処理人工物解析システム研究グループのホームページ，伊藤秀章，http://www.rescwe.nagoya-u.ac.jp/publish/report12/kaiseki.html

2) B.F.Kieffer,E.F.Baroch, Extr.Metall.Refract. Met.Pro.Symp, Ed.by H.Y.Sohn,O.NormanCarlson, J.Thomas Smith , (Metall soc.AIME,1980), pp.273-294.

3) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 1st ed. (VCH, Weinheim, 1989).