

亜臨界水熱処理による超硬合金からの WO_3 の回収[†]

笹井 亮* 稲垣 文人*
高 寧 峰** 伊藤 秀章***

Resource Recovery from Cemented Carbide by Subcritical Hydrothermal Treatment

by

Ryo SASAI*, Fumihito INAGAKI*, Ning-Feng GAO** and Hideaki ITOH***

To develop a novel recycling process of WC-Co cermet scraps, hydrothermal oxidation treatment of various WC-Co cutting tools was investigated. Four kinds of WC-Co chips were used as samples: the sample A contained 13% of Co and was fine-grained, the sample B contained a small amount of TaC (ca. 1.5%) in addition to 6% Co, and the samples C and D were coated chips on normal WC-Co substrates. The sample was enclosed in a high pressure container lined with polyfluorocarbon resin with an appropriate concentration of nitric acid in the presence and absence of fluoric acid. As a result, pure WO_3 powder was selectively recovered from all samples by the hydrothermal oxidation treatment in 7mol/dm^3 HNO_3 and 2mol/dm^3 HF mixed aqueous solution. Other elements such as Co, Ta, etc. were dissolved into the solvent. In conclusion, the present hydrothermal oxidation method was found to be one of the superior methods to recover W and Co resources from WC-Co cermet scraps.

Key words: Cemented carbide, WC-Co, Resource recovery, Subcritical water, Hydrothermal oxidation, HF corrosion

1 緒 言

WC-Co に代表される超硬合金は、その優れた機械的強度、耐熱性、耐衝撃性、耐酸化性から切削工具を初めとする様々な工業製品として利用されている。その生産量は、今日においても増加の一途をたどり、この需要の増大を支えるため、原料である W および Co の輸入量も年々増加している。鉋物原料のほぼ 100% を国外からの輸入に頼っているわが国では、これら原料の国内での安定供給を実現することは重大な課題の一つであるが、輸出国内の政治的状況や国際的な状況の変化により、激しく価格が変動することもあり、価格の安定を含む供給の安定化には多大な労力が割かれているのが現状である。一方で、このような国内での超硬合金の生産量の増加に伴い、廃棄物として排出される使用済製品の排出量も急増している。これらの廃棄物には、もちろん W と Co が大量に含まれているが、そのほとんどは、埋め立て処分や保管されているだけでなく、海外への販売やリサイクル処理の依頼が行われている。国外への処理委託や販売は、すなわち資源の国外流出につながる。したがって、これら資源の安定供給を実現するために、国内における超硬合金のリサイクルの重要性が認識されている。しかしながら、現行のリサイクル技術である「高熱処理法」¹⁾や「亜鉛処理法」¹⁾は、それぞれ W と Co の分離回収ができないため、処理を行う前に超硬合金スクラップの組成ごとの選別操作を必要とする。また、どちらの処理法も高温処理であるため、消費エネルギーや装置の維持費

が高価である。そのため、わが国での超硬合金のリサイクル率は、20 ~ 30% と欧米の 60% と比較して非常に低い。そこで、我々はこれまでの現行の処理法の問題点を解決し、リサイクル率を向上させるために、熱水を利用した手法に注目して検討を進めてきた。

当初、我々は結合材として存在する Co マトリックス相を抽出することにより、WC 骨材を粉末として回収するために、塩酸を溶媒とした亜臨界水熱処理を行った。その結果、高 Co 含量の超硬合金に関しては、Co を塩化コバルト溶液として、WC 骨材を粉末として分離回収できることを明らかにした。^{1)~3)}しかしながら、本手法は近年開発が進んでいる微粒 WC 骨材からなる超硬合金や、高高度・高耐酸性の低 Co 含量超硬合金、さらには添加物 (Ta, V, Cr, Ti 化合物など) を含む超硬合金やコーティングの施された超硬合金には適用できないので、現行の処理法と同様にあらかじめスクラップ選別を行わなければならないという問題がある。このように、現行の処理法も含め WC-Co 超硬合金から WC を粉末として回収する手法は、W 原料を回収するという観点で考えると、必ずしも最良の手法とは言えない。そこで、本研究では水熱条件下で硝酸の酸化作用を促進することにより、超硬合金から W を酸化物として、Co を Co イオン含有酸性溶液として分離回収するための手法を試みた。⁴⁾この手法が有効であれば、WC 骨材の粒径や Co 含有量に関わらず、処理が容易となり、スクラップの選別も必要でなくなる。本手法のさらなる適用範囲の拡充を目指すために、

[†] 原稿受理 平成 17 年 6 月 10 日 Received June 10, 2005

* 名古屋大学エコトピア科学研究所 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, EcoTopia Sci. Inst., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** (独)産業技術総合研究所中部センター 〒463-8560 名古屋守山区下志段味穴ケ洞, AIST Chubu, Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560

*** 正 会 員 名古屋大学エコトピア科学研究所 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, EcoTopia Sci. Inst., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

本研究では添加物を含む超硬合金やコーティングを施した超硬合金に関しても同様の検討を行い、超硬合金からの高効率かつ低消費エネルギーの資源回収プロセスを開発した。

2 実 験

水熱処理用超硬合金として、塩酸を用いた水熱処理では WC 粒子を回収することが出来ない微粒かつ低 Co 含量の超硬合金チップ（試料 A）、耐酸化性向上のため TaC を添加した超硬合金チップ（試料 B）、さらに機械的特性および耐酸化性向上のために TiN および TiCN- Al_2O_3 -TiN のコーティングを施した超硬合金チップ（それぞれ試料 C および試料 D）を用いた。試料の WC 粒径および組成の詳細は Table I に示す。これら試料チップをテフロン内張り耐圧容器（耐圧：4MPa、耐熱：250℃）内に溶媒と共に封入し、70～200℃に設定した乾燥機内に設置し、0～72h 静置することにより水熱処理を行った。ここで溶媒としては、様々な濃度の硝酸を基本とし、必要に応じて適量のフッ化水素酸を添加したものをを用いた。処理後の内容物は冷却後、固液分離により残渣とろ液をそれぞれ回収した。回収した残渣については、XRD、SEM-EDS および重量分析を行った。ろ液に関しては、ICP-AES により溶出元素を定量した。

3 結果・考察

3.1 試料 A の水熱酸化処理

Fig. 1 に硝酸による水熱処理前後の試料 A の外観と水熱処理後の試料 A の表面層の SEM 画像を示す。試料 A を水熱処理することにより、その表面に黄土色の物質が析出した。この表面に析出した黄土色の物質を SEM 観察した結果、非常に微粒の粒子が比較的密に析出してい

Table I. Characterization of WC-Co chip used in this study.

	grain size (μm)	Co content (mass%)	additive (mass%)
A	0.5~1	13	—
B	1~2.5	6	1.5 Ta
C	0.5~3	5~8	—
D	0.5~3	5~11	—

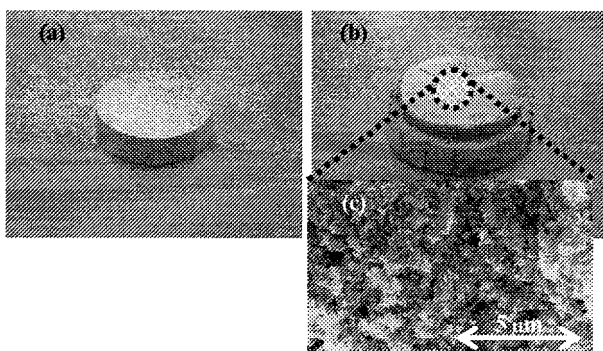


Fig. 1. Photographs of WC-Co chips (a) before and (b) after hydrothermal treatment. (c) SEM micrograph of surface of the treated chip.

ることがわかった。この表面物質の XRD 測定の結果、表面析出物は WO_3 であることがわかった。また、溶液中には Co が抽出されていることが明らかとなった。これらの結果は、硝酸を溶媒として用いて超硬合金を水熱処理することにより、W を酸化物として、Co を溶液として分離回収できることを示している。

水熱処理温度の最適化を行うために、処理温度を 70～200℃と変化させ、 1mol/dm^3 HNO_3 で 24 時間処理した。処理後の XRD 測定を行った結果、主生成相は WO_3 と $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ であった。しかしながら、処理温度が 200℃になると複合酸化物 CoWO_4 の生成が確認された。複合酸化物の生成は、回収粉末の純度の低下につながる。したがって、本処理の最適温度は 170℃と決定した。

Fig. 2 に異なる濃度の硝酸による水熱処理後の未反応チップ重量の処理時間依存性を示す。減少量の多少は認められるが、硝酸濃度によらず未反応チップ重量は処理時間の増加に伴い減少した。硝酸濃度が 7mol/dm^3 以上になると WC の酸化反応が完全に進行し、含まれるすべての WC が WO_3 となった。試料 A に含まれる WC をすべて酸化するために必要な硝酸濃度は、約 3mol/dm^3 であるにもかかわらず、3～5 mol/dm^3 の範囲では、完全酸化は実現できず、飽和現象が観測された。これは、未反応チップ表面に Fig. 1 に示すような緻密な酸化膜が形成されたためである。すなわち、未反応 WC 表面を緻密な酸化膜が覆うため、未反応 WC 表面への硝酸の拡散が抑制され、それ以上反応が進行しなくなったと考えられる。また、硝酸濃度により酸化膜の緻密さが変化するため、濃度による酸化速度の違いが生じたと考えられる。

処理の簡便さや廃液処理の観点から、処理に用いる硝酸の濃度は当然低いほうがよい。そこで、硝酸濃度を 4mol/dm^3 に固定し、フッ化水素酸の添加効果を調べた。Fig. 3 に異なる濃度のフッ化水素酸を添加した硝酸を溶媒に用いた場合の 170℃における水熱処理後の未反応チップ重量の処理時間依存性を示す。フッ化水素酸無添加の場合には、約 150h の処理を行っても約 40mass% の未反応チップが残留していたが、フッ化水素酸を添加するこ

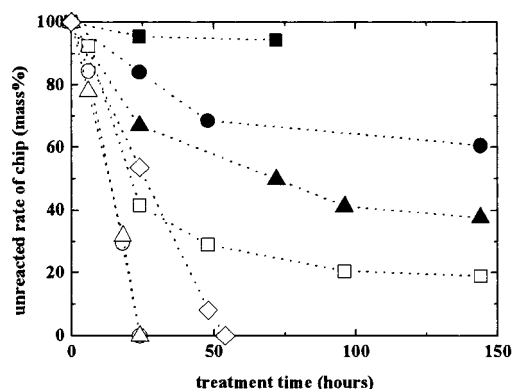


Fig. 2. Treatment time dependence of unreacted rate of chip after hydrothermal treatment at 170℃ in 1 (■), 3 (●), 4 (▲), 5 (□), 7 (○), 9 (△) mol/dm^3 , and concentrated (◇) HNO_3 .

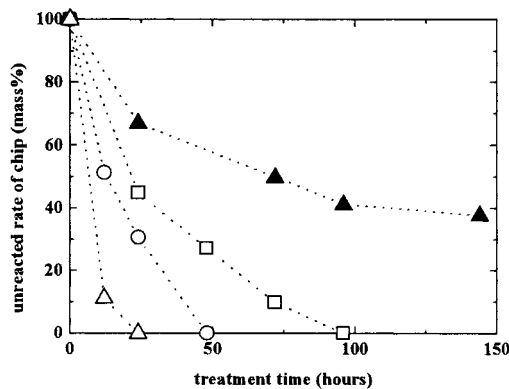


Fig. 3. Treatment time dependence of unreacted rate of chip after hydrothermal treatment at 170°C in 4 mol/dm³ HNO₃ added with 0 (▲), 1 (□), 2 (○), and 4 (△) mol/dm³ HF aqueous solutions.

とにより、完全酸化を達成できることが明らかとなった。さらに、フッ化水素酸濃度の上昇に伴い、処理時間を短縮できることも明らかとなった。また、フッ化水素酸を添加した場合には、処理後黄色粉末と灰色の未反応チップが分離した状態で回収された。この効果は、フッ化水素酸の添加により酸化処理時に生成する緻密な WO₃ 被膜が腐食され、未反応表面への硝酸の拡散が促進され、未反応チップ表面から酸化物被膜が剥離したためと考えられる。フッ化水素酸添加硝酸による水熱処理で得られた酸化粉末の XPS 測定の結果、W のフッ化物の存在が確認できたことから、ここで示したフッ化水素酸の添加効果は支持される。したがって、これらの結果から、フッ化水素酸を適量添加した硝酸を用いた亜臨界水熱酸化処理により、塩酸のみでは WC 粒子の回収が困難であった WC-Co 超合金チップから W を酸化物として、Co を酸性水溶液として完全に分離回収できることが判明した。このとき生成する WO₃ の純度は 99.8% 以上であり、高純度の WO₃ を回収できた。しかし、この混合溶液による水熱酸化処理では、フッ化水素酸により W が溶液中に溶解するため、W の収率が減少することがわかった。Fig. 4 に 4mol/dm³ HNO₃ と 2mol/dm³ HF の混合溶液中

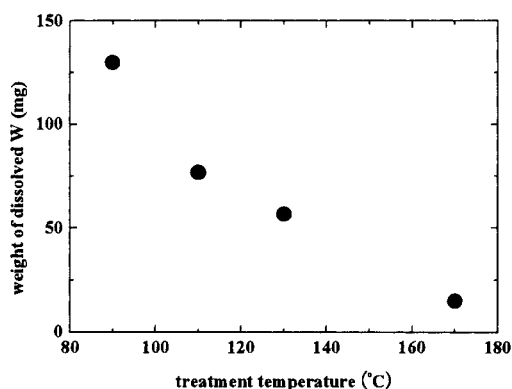


Fig. 4. Treatment temperature dependence of weight of dissolved W after hydrothermal treatment at 170°C in 4mol/dm³ HNO₃ added with 2mol/dm³ HF aqueous solution.

で水熱酸化処理を行った場合の W 溶解量の処理温度依存性を示す。処理温度の上昇に伴い W 溶解量の減少が観測された。これは、硝酸による WC の酸化反応の速度が温度の上昇により速くなり、HF にほとんど溶解しない WO₃ の生成が HF による WC の溶解反応よりも優位に進行するため、W の溶解が抑制されたものと考えられる。したがって、170°C での処理を行うことにより、W の溶解も低減でき、かつ WC-Co チップから高純度で WO₃ 粉末を選択的に回収可能になった。

3・2 試料 B の水熱酸化処理

試料 A と同様に、Ta を添加した WC-Co 超合金チップ（試料 B）の水熱処理を行った。Fig. 5 に、溶媒として 1mol/dm³ HF を含む 4mol/dm³ HNO₃ 溶液を用いて、温度 170°C で水熱処理した場合の未反応チップ重量および Co と Ta の溶出率の処理時間依存性を示す。処理時間の増加と共に未反応チップの重量が指数関数的に減少した。これと同時に溶液中への Co および Ta の溶出率の上昇が観測された。この結果は、Ta が添加されている超合金においても試料 A と同様に硝酸とフッ化水素酸の混合溶液による水熱酸化処理が有効であることを示している。また、硝酸酸化により生成する Ta₂O₅ がフッ化水素酸に溶解することから、処理後に高純度の WO₃ 粉末を選択的に回収できることが明らかとなった。得られた酸化物の純度も 99.8% 程度と極めて高かった。

3・3 試料 C および D の水熱酸化処理

近年、切削工具の耐摩耗性、耐熱性、化学的安定性や長寿命化を目的に、コーティングを施した超合金の生産量と利用量が急激に増加している。それに伴い、各種コーティング工具からの資源回収法の開発が切望されている。また、非コーティングの金型やコーティング工具との混合スクラップの排出も今後予想される。そこで、試料 A および B について高純度 WO₃ の分離回収が可能となった「水熱酸化処理法」がコーティング切削工具（試料 C および D）にも有効であるかどうかを確かめるために、最適処理温度 170°C で水熱処理を行った。

Fig. 6 に試料 C および D を 170°C で水熱処理した後の

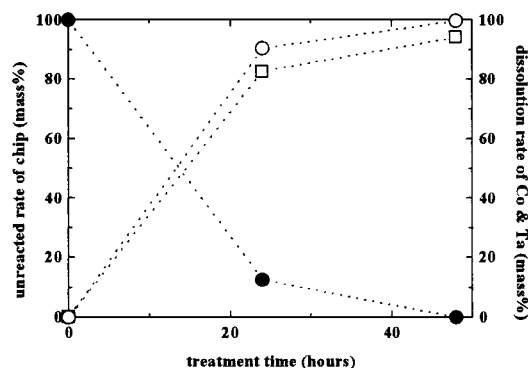


Fig. 5. Treatment time dependence of unreacted rate of chip (right axis: ●) and dissolution rate (left axis: Co (○) and Ta (□)) after hydrothermal treatment at 170°C in 4mol/dm³ HNO₃ added 1mol/dm³ HF aqueous solutions.

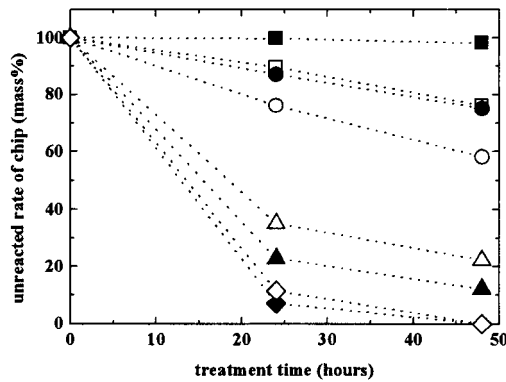


Fig. 6. Treatment time dependence of unreacted rate of chip C (■, ●, ▲, ◆) and D (□, ○, △, ◇) after hydrothermal treatment at 170°C. Solvent are 4 (squares) and 7 (circles) mol/dm³ HNO₃, and 4 (triangles) and 7 (diamonds) mol/dm³ HNO₃ added with 2mol/dm³ HF.

Table II. Composition of recovered WO₃.

	(mass%)		
	Al	Co	Ti
7 mol/dm ³ HNO ₃			
C	—	0.45	0.58
D	0.00	0.08	2.95
7 mol/dm ³ HNO ₃ and 2 mol/dm ³ HF			
C	—	0.00	0.00
D	0.00	0.00	0.23

Hydrothermal condition: 170°C for 24 hours

未反応チップ重量の処理時間依存性を示す。硝酸のみを用いた場合、濃度によらず酸化反応はほとんど進行しないことがわかる。SEM-EDS 測定の結果、試料表面に Ti と W とからなる緻密な酸化物が析出しており、この酸化物の存在により、硝酸の未反応チップ表面への拡散が抑制され、反応がほとんど進行しなかったものと考えられる。これに対して、硝酸に 2mol/dm³ HF を添加した溶液を用いた場合には、試料 A および B と同様に WC の酸化は速やかに進行し、2mol/dm³ HF を添加した 7mol/dm³ HNO₃ 中で 48 時間の水熱処理を行うことにより、WC を完全に酸化し WO₃ とすることができた。このとき、硝酸のみの場合に観測された表面酸化被膜は観測されず、フッ化水素酸添加がコーティング工具の場合においても表面への緻密な酸化被膜の生成を抑制することが明らかとなった。これらの水熱処理で得られた WO₃ の組成を Table II に示す。硝酸のみの場合、回収した酸化物中にはコーティング由来の Ti の残留が認められたが、フッ化水素酸の添加により、Ti が溶液側に溶出していることが明らかとなった。酸化の進行を妨げる被膜生成に及ぼす Ti の関与も考えられるが、その詳細については定かでは

ない。少なくとも Ti を効率よく溶解させることが、酸化物被膜の生成を抑制すると同時に、WC の酸化反応を促進し得られる WO₃ の純度も向上させると考えられる。最適条件である 7mol/dm³ HNO₃ と 2mol/dm³ HF の混合溶液による処理で得られた WO₃ の純度は、試料 C および D いずれも 99.8% 以上であった。

これらの結果から、本研究で採用した水熱酸化処理法は、各種の WC-Co 超硬合金チップから W 資源を WO₃ として回収するための手法として有効であるだけでなく、現行の処理システムとは異なり処理前の試料選別が不要となることが明らかである。したがって、本処理法を適用することにより、簡便かつ高効率に W および Co を資源として回収することが可能となると考えられる。

4 結 論

本稿では、有価かつ希少資源である W と Co を含有する WC-Co 系超硬合金からの W および Co 資源の分離回収法開発に関する実験研究結果を示した。ここで提案した水熱酸化処理法は、現行のいずれの手法とも異なり、超硬合金中に含まれる WC を WC 粒子として回収するのではなく、WO₃ へと変換し、これを沈殿として回収することで、超硬合金のリサイクルだけでなく、他の材料の W 原料としても利用可能な金属資源として回収できる。また、フッ化水素酸の高い金属腐食能を利用することにより、微量添加成分を含むチップや表面コーティングを施した超硬合金工具をも効率よく酸化することが可能である。この方法は、現行のリサイクル法と違って処理前にスクラップの選別を行う必要がないことを示している。また、フッ化水素酸の添加は、金属腐食による酸化反応の促進だけではなく、得られる WO₃ の高純度化をも引き起こすことを明らかにした。これらの成果から、我々が開発した「水熱酸化資源回収法」は、現在工業的に利用されている様々な WC-Co 系超硬合金のいずれからでも、W を固体酸化物として、Co を Co イオン含有溶液として、分離回収が可能である。

参 考 文 献

- 1) R. Sasai and H. Itoh, Waste Management Research, **15**, 168 (2004).
- 2) R. Sasai, A. Santo, T. Shimizu, T. Kojima and H. Itoh, "Waste Management and the Environmental", edited by D. Almorza, C. A. Brebbia, D. Sales and V. Popov, p.13 (2002) WIT Press: Sunthampton, UK.
- 3) N.-F. Gao, R. Sasai, H. Itoh and Y. Suzumura, J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, S1378 (2004).
- 4) N.-F. Gao, F. Inagaki, R. Sasai, H. Itoh and K. Watari, Key Engineering Materials, **280-283**, 1479 (2005).