

超硬スクラップのリサイクル技術と超硬工具のタングステン使用量削減技術の開発

石田 友幸*・板倉 剛*・森口 秀樹
池ヶ谷 明彦

Recycling Technique for Cemented Carbide Tools and Development of Tungsten-Saving Tools — by Tomoyuki Ishida, Takeshi Itakura, Hideki Moriguchi and Akihiko Ikegaya — Tungsten is a base material of cemented carbide tools widely used in automotive, electronic equipment, construction and other industrial fields. Since tungsten is a rare metal produced in a limited number of countries, it is subject to supply risks. We have addressed this problem by recycling and reducing the use of tungsten. While the hydrometallurgy process that we developed for recycling can recover tungsten oxide with nearly the same quality as ore refining from any kind of scrapped cemented carbide, it requires large scale facilities for cost effectiveness. Therefore, we have newly developed a highly efficient and cost saving technique for cemented carbide recycling. Meanwhile, we have also produced composite structural tools made of cemented carbide and cermet to reduce tungsten usage. The composite structural tools show cutting performance and cost effectiveness equivalent to and breakage resistance superior to that of conventional cemented carbide tools.

Keywords: cemented carbide, recycle, resource saving, cermet

1. 緒 言

タングステン (W) は超硬合金や特殊鋼 (高速度鋼、耐熱合金) の原料に使用され、その硬度、耐熱性、耐摩耗性などの特性を生かして切削工具、鋤山・土木工具、金型や耐熱部材などに用いられ、自動車、航空機、電子機器、土木・建築などあらゆる産業分野において、加工工具や機械部品として広く利用されている。2007年のW消費実績の内訳では超硬工具が66%となっており、消費に占める割合が大きい。U.S. Geological Surveyによると、採鋤可能なタングステン鋤石資源の埋蔵量は290万トンであり、現在の生産量が継続すると40年後には資源が枯渇することになる⁽¹⁾。また、W鋤石資源は中国、カナダ、ロシアなどに偏在しており、特に中国は埋蔵量の62%、鋤石産出量の85%を占めている。Wの市場価格は中国での需要拡大と、中国による輸出規制等により大幅に高騰し、2010年秋口の240ドル/10kgから、2011年7月に465ドル/10kgとなり、2012年5月現在も400ドル/10kgと高値で推移している。今後もこのような状況が続くと予想され、当社のハードメタル事業において超硬工具の製造を安定して行うためには、原料の安定調達、製品の省W化を進める必要がある。筆者らは、これらに対応するため、国内で発生する超硬スクラップからのWリサイクル技術および超硬工具の省W化について開発を行ったので、報告する。

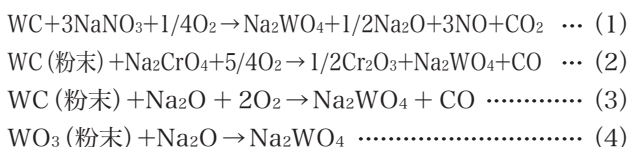
2. 超硬スクラップからのWリサイクル技術の開発

2-1 従来のリサイクル技術と開発目標 超硬スクラップからのWリサイクル方法は直接法と間接法の2つに大別できる。直接法の代表例は亜鉛処理法である。化学薬品や水溶液を使用せず、エネルギー消費も少ないため小規模でも成立する利点がある。しかし、スクラップがそのままの組成で回収されるため、スクラップの厳密な選別が必要であること、研削スラッジ等の粉末スクラップのリサイクルができないこと、更に純化工程がないために純度が低下すること等により、リサイクル原料に適用制限がある。一方、間接法である湿式化学処理は、一般に鋤石精錬プロセスにリサイクル工程を合体させており、超硬スクラップに制約がないこと、鋤石精錬と同等の高純度の原料を得られることが利点である。しかし、精製する過程で薬品、エネルギーを大量に使用し、廃棄物が出るため環境負荷が大きい問題がある。また、大規模設備で生産を行わないと採算が合わない欠点もある。筆者らはこれらの問題を、超硬スクラップリサイクルに特化した高効率処理技術を開発することで解決を目指した。

2-2 リサイクルプロセス開発のコンセプト 図1に新たに開発したWリサイクルプロセスのフローを示す。環境規制の厳しい国内で、小規模の生産設備で採算ベースに乗せるためには、①高効率回収②省薬剤使用、省エネルギー③低環境負荷を達成する必要がある。超硬スクラップには主成分のWCに加え、添加物であるCo、Ti、Ni、Fe、Cr、

V等が不純物として含まれる。W回収の高効率化に加え、対象不純物を超硬スクラップに含まれる元素、濃度域に特定し、リサイクルに特化して不純物除去を効率化することで処理コストの低減を図った。従来技術と大幅に異なる点は超硬スクラップからNa₂WO₄水溶液を得るのに熔融塩溶解処理、Na₂WO₄水溶液を(NH₄)₂WO₄水溶液へと変換するのにイオン交換処理を適用した点にある。本稿ではこの2つの処理について詳細に述べる。

ラップを溶解できる。また、1830kJ/kg-WCと発熱量が大きい反応であるので、反応開始後は外部加熱が不要となり、省エネ化が可能である。しかし、NaNO₃熔融塩による超硬工具の溶解反応は反応性が非常に高く、反応制御が難しいという問題があった。これに対し、超硬スクラップに対してNaNO₃粉末を少量ずつ定量供給する方法で反応制御を可能とし、スケールアップを図ることができた。



NaNO₃熔融塩の酸化力は非常に強く、超硬スクラップに含まれるCo、Ti、Ta、Ni、Cr、V等の不純物元素も最大酸化数まで酸化される。この結果、表1に示したように、CrとVが水溶性のNa₂CrO₄、NaVO₃へと変化し、Na₂WO₄水溶液中に混入する。未反応のNaNO₃も水溶性であり、その除去が必須であるとともに、薬剤を有効に活用するため、未反応のNaNO₃を完全にWCと反応させることが望ましい。まず、CrとVを不溶化するために、反応しやすい粉末スクラップを用い、式1及び式2の反応を起こすことでNa₂CrO₄および残留NaNO₃を還元すると同時にNa₂WO₄を得る。図3に粉末スクラップの添加量と

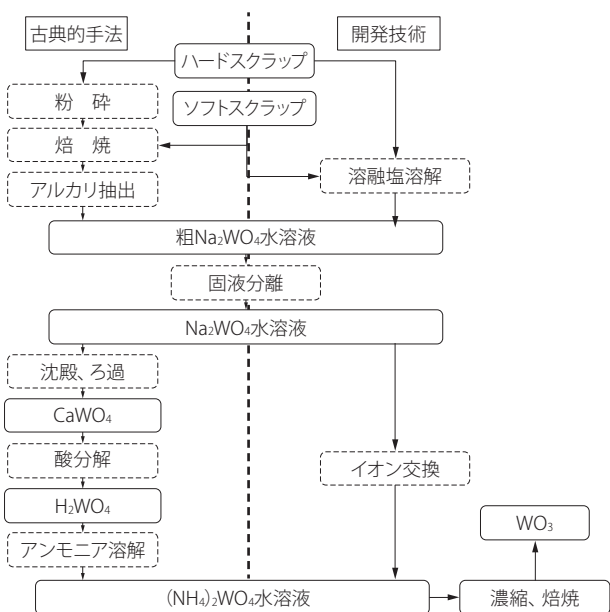


図1 リサイクルプロセスのフローチャート

2-3 熔融塩溶解プロセス 熔融塩溶解処理はWC-Co超硬合金をNaNO₃と反応させ、生成したNa₂WO₄熔融塩を水溶化してNa₂WO₄水溶液を得ることが目的である。図2に720℃のNaNO₃熔融塩に超硬スクラップを投入した時の写真を示す。超硬工具の主成分であるWCはNaNO₃熔融塩と式1に示した反応を起こし、Na₂WO₄の熔融塩を生成する。この反応は非常に速く、高効率にスク

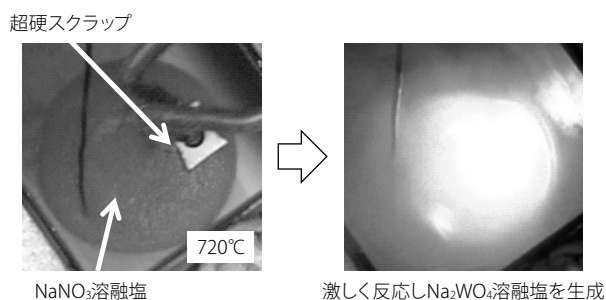


図2 熔融塩溶解反応

表1 不純物元素の熔融塩溶解処理における挙動

添加物	TiC	TaC	Co
反応生成物	Na ₈ Ti ₅ O ₁₄	NaTaO ₃	NaCo ₂ O ₄
水への溶解率	0 (%)	2 (%)	20 (%)
添加物	Ni	VC	Cr ₃ C ₂
反応生成物	NiO	NaVO ₃	Na ₂ CrO ₄
水への溶解率	15 (%)	70 (%)	97 (%)

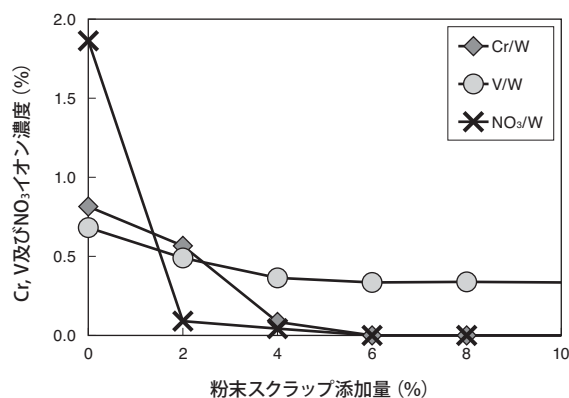


図3 粉末スクラップ添加量と各元素のイオン濃度

Na₂WO₄水溶液中のCr^{VI}、V^V、NO₃⁻濃度変化を示す。粉末スクラップの添加によって残留したNaNO₃、Na₂CrO₄を式1、2に示した反応によってそれぞれNa₂WO₄、NO、Cr₂O₃に変化させる。Cr₂O₃の水への溶解度は非常に低く、図3に示したようにCrの除去が可能となる。更に、式1の反応で生成したNa₂Oも酸化能力を持っており、式3、4の反応によってNa₂WO₄を得ることが可能である。生成したNa₂WO₄熔融塩は水溶化し、Na₂WO₄水溶液としてイオン交換工程に送る。Vは熔融塩溶解処理によって全て不溶化することは難しく、イオン交換処理によって除去する必要がある。

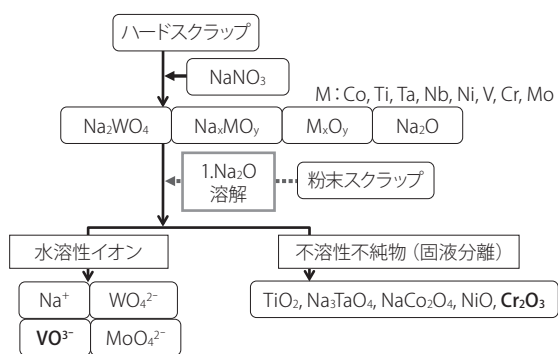


図4 熔融塩溶解プロセスと不純物挙動

2-4 イオン交換プロセス イオン交換処理は図5に示したような、イオン交換樹脂を充填した樹脂塔に水溶液を通過することで行う。イオン交換樹脂に供給されたイオン種は、樹脂にもともと捕捉されていたイオン種とイオン交換反応を起こし、樹脂に吸着される。交換反応は水溶液中のイオン種の濃度、吸着選択性、イオンサイズ等によって支配される。Wリサイクルプロセスにおけるイオン交換処理の目的は、Na₂WO₄水溶液中に含まれるWO₄²⁻イオンを陰イオン交換樹脂に吸着し、NH₄Cl等のアンモニウム塩によって溶離することで (NH₄)₂WO₄水溶液を得ること

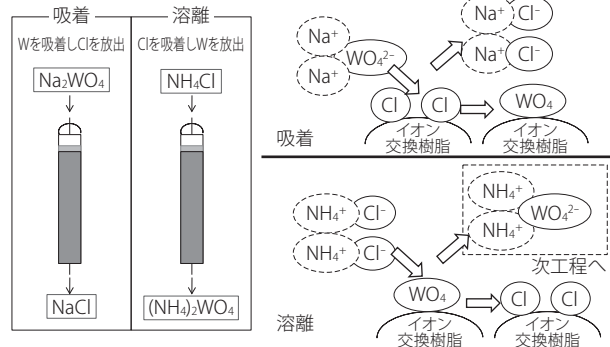


図5 イオン交換処理模式図

(図5) 及び、熔融塩溶解処理によって水溶液に混入したVを除去することである。

イオン交換処理による不純物除去は、イオン交換樹脂に対する吸着選択性^{※1}の違いを利用する。吸着選択性はイオン種によって大きく変化することが知られている。WやVは強塩基性条件ではWO₄²⁻やVO₃⁻として存在するが、pH7以下ではW₁₂O₄₁¹⁰⁻等の「ポリ酸」を形成する。VはpHや水溶液中の共存イオンによって複雑な変化を示し、WO₄²⁻とVO₃⁻共存下においてWとVのヘテロポリ酸イオン(W-Vポリ酸イオン)を形成する。種々のpH領域におけるポリ酸イオンの形態と吸着選択性を調査した結果、水溶液のpHが弱塩基性において生成するW-Vポリ酸イオンと、WO₄²⁻との間に大きな違いがあることを見出した(図6)。この条件で、イオン交換樹脂を充填した樹脂塔にW50g/LとV100mg/Lを含む水溶液を通過し続け、樹脂塔からの漏出液中に含まれるWおよびV濃度を分析した結果を図7に示す。吸着選択性の高いVは優先的に樹脂に捕捉されるのに対し、吸着選択性が低く、高濃度で原料溶液中に含まれるWは容易に漏出を始める。イオン交換樹脂の交換点が全てWO₄²⁻に置き換わった後は、導入液と同濃度のWが漏出し続けるため、V除去後の原料溶液を得ることができる。Vポリ酸イオンがイオン交換塔の下端に到達した後は徐々にVの漏出が始まり、原料溶液にVが混入することになるが、W-Vポリ酸イオンが全体に渡って吸着したイオン交換樹脂は、NaOH等の塩基性水溶液を通過することによってW-Vポリ酸イオンを分解、再生可能である。

Wポリ酸イオンの利用は、吸着選択性の差異を大きくしてWとVを分離するのみでなく、処理効率を向上できる利点もある。単位体積あたりのイオン交換樹脂が吸着可能なWの量(吸着容量)は、W含有イオン種の電荷数とW量に依存し、Wポリ酸イオンの形成によって、従来の約3倍の

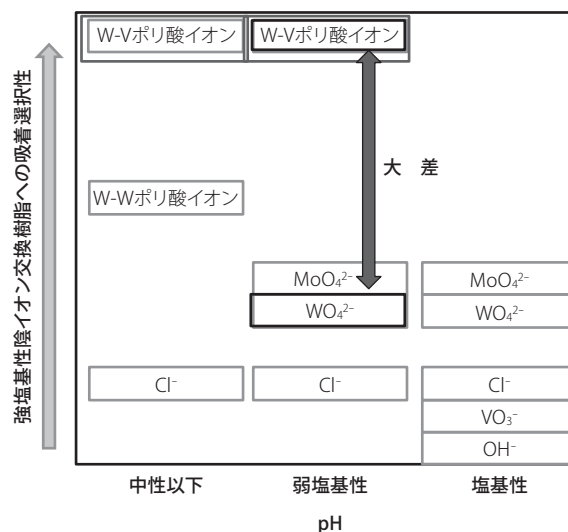


図6 イオン交換樹脂への吸着選択性

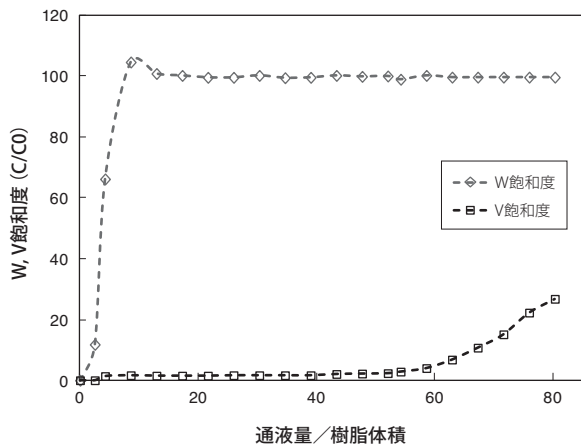
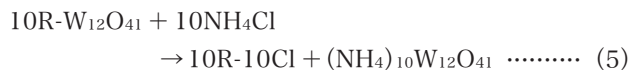


図7 WおよびV漏出曲線
(飽和度 = C(漏出濃度) / C0(導入濃度) × 100)

Wを吸着させることが可能である。しかし、溶離処理によってイオン交換塔内でAPT^{※2} ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁、式5参照)が析出し、樹脂塔を閉塞する問題が発生した。この問題は溶離条件の最適化によって解決できた。Wポリ酸イオンを吸着したイオン交換樹脂に対し、NH₄Clを通液することで式5の反応が起こり、APTの析出が起こる。これを回避するためには水溶液を塩基性に保ち式6の反応によって溶離したWポリ酸イオンを分解する必要がある。そこで、高濃度のNH₃を含むNH₃ + NH₄Cl混合溶液を高流速で通液した結果、APTを析出させることなく従来技術の3倍の効率でイオン交換処理が可能となった。



※ R : イオン交換樹脂の交換点を意味

3. 複合構造化による省W工具の開発

3-1 開発目標と省W工具コンセプト 省W工具の開発目標は、W使用量を30%削減した切削工具で従来の超硬工具と同等性能、同等コストを達成することとした。省W工具の候補材料としては、超硬合金に次ぐ主要工具材料であり、Ti (C, N) を主原料とするサーメットが挙げられる。サーメットは高硬度であり、鉄との反応性も低いですが、その反面低靱性であり、低熱伝導率、高熱膨張のため、次式で表わされる耐熱衝撃性Rは超硬合金の約1/10と非常に低い。

$$R = k \cdot \sigma \kappa / \alpha E$$

(k : 定数、σ : 曲げ強度、κ : 熱伝導率、α : 熱膨張係数、E : ヤング率)

この結果、サーメットは加熱冷却の繰返しによって引き起こされる熱的衝撃により、熱亀裂損傷を起こしやすく、鋼の仕上げ加工などの限定された用途でのみ使用されている。このように、超硬合金の代替材料として最も近い位置にあるサーメットでさえも、超硬合金との性能差は非常に大きく、目標とした超硬合金と同等性能が得られ、かつ同等コストで製造できる省W工具材料の開発は非常に難しい課題であった。しかし、筆者らは喫緊の課題であるタングステン資源問題に早急に対応すべく検討を重ね、被削材と接する刃先部分には超硬合金を用いるが、被削材と接しない部分にはサーメットをベースとした省W合金を用いた複合構造の工具とし、その製造技術を開発することで、課題の解決を目指した。

3-2 複合化技術の開発内容 図8に複合構造の工具を製造するプロセスのフローと、複合プレス成型体の外観を示す。開発したプロセスは、複合プレス成型工程以降は従来工程を踏襲し、既存設備を活用できる。複合プレス成型体は超硬合金粉末と省W合金粉末を交互に金型内に充填した後、プレス成型を行なうことで作製する。このプロセスはコスト面で優れる反面、プレス成型体の同時焼結は写真1に示す剥離や変形が課題となる。これらの課題の原

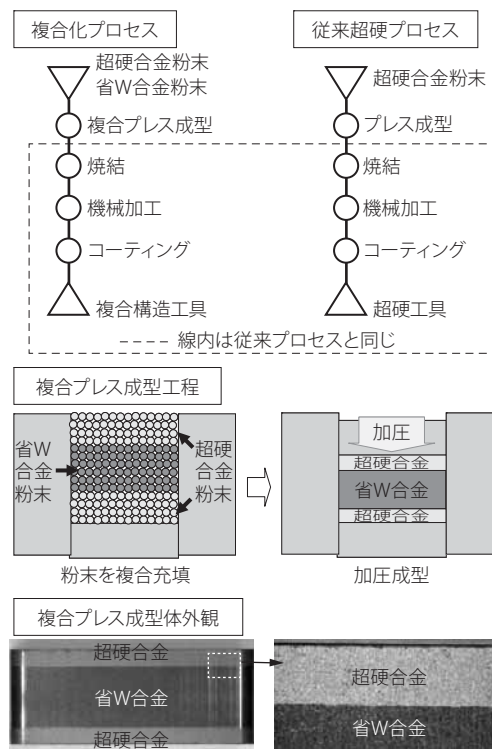


図8 複合構造工具製造プロセス

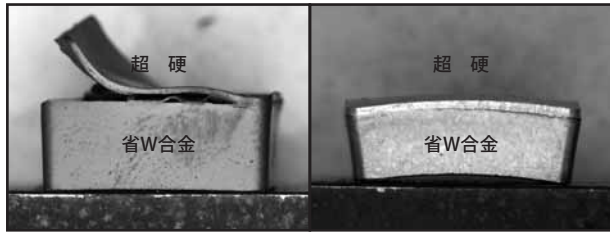


写真1 剥離・変形外観

因は、超硬合金と省W合金とでは収縮特性と収縮量が異なるためである。また、それ以外の課題として、超硬合金と省W合金では硬質相と結合相間の界面エネルギーや結合相量に差があるため、焼結中に生じた液相の移動が起りやすく、特性を維持したい表面の超硬合金層の性能が変化するという問題があった⁽³⁾。

剥離、変形の抑制には超硬合金、省W合金それぞれの収縮特性の制御が非常に重要であり、この収縮特性を詳細に解析し、省W合金の開発を進めた^{(4)、(5)}。この解析の結果、超硬合金と省W合金の収縮特性の違いは大きく3点あり、超硬合金に対して省W合金では①800～1200℃の固相焼結段階での収縮量が小さい、②緻密化が完了し収縮が終了するタイミングが遅い、③収縮率が大きい、ことが判明した。これら収縮特性の差を改善するため、プレス体密度、液相出現温度、熱膨張係数などと収縮特性との関係の調査を進めた。そして、WC添加量、添加助剤の組成、添加原料粒度、成型助剤の添加量などを最適化することで、剥離が無く、変形を抑制した写真2に示すような三層構造の複合構造工具を作製することができた。



写真2 複合構造工具外観

3-3 複合構造工具の耐摩耗性 以上のようにして作製した複合構造工具にPVDコーティング (TiAlN/AlCrN 超多層、膜厚：3μm) を施し、同じPVDコーティングを施した従来の超硬合金工具と切削性能を比較評価した結果を図9に示す。チップ形状はCNMG120408 (ISO型番)、表面層の超硬合金厚み：1.0mm、被削材は高炭素鋼SCM435、切削条件は切削速度：220m/min、送り量：0.3mm/rev、切込量：1.5mm、湿式とした。

超硬合金単層工具、複合構造工具共に23分間切削を行った後の逃げ面摩耗量は0.16mmとほぼ同等であり、W使用量を30%削減した複合構造工具で従来超硬合金工具

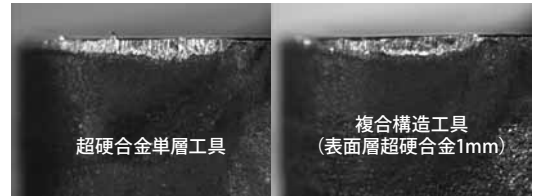
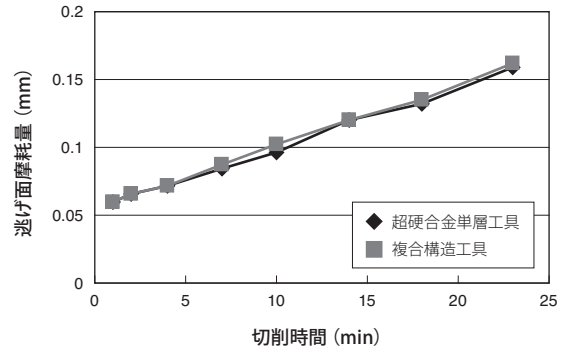


図9 耐摩耗性試験結果

と同等の耐摩耗性を実現できることが確認できた。

3-4 複合構造工具の耐欠損性 省W合金では超硬合金に用いられるWCをTiCNなどに置換することでタングステン使用量を低減している。そのため、省W合金は超硬合金よりも熱膨張係数が大きくなる。表面層である超硬合金に対して中間層である省W合金の熱膨張係数が大きい場合、緻密化後の冷却過程で表面層に圧縮残留応力が生成する。この圧縮残留応力は、切削工具において亀裂進展を抑制し、耐欠損性を向上させる効果が期待できる。そこで、複合構造化により表面層に生成した圧縮残留応力が切削性能に与える影響を調査した。

複合構造工具に導入される圧縮残留応力の大きさを検討するため、まずCAE^{*3}で応力解析を行った。表面層超硬合金の熱膨張係数を $6 \times 10^{-6}/K$ 、中間層の熱膨張係数を $8 \times 10^{-6}/K$ とし、表面層の超硬合金厚みを0.5mm、1mmと変化した時の応力解析結果を図10に示す。CAE応力解析

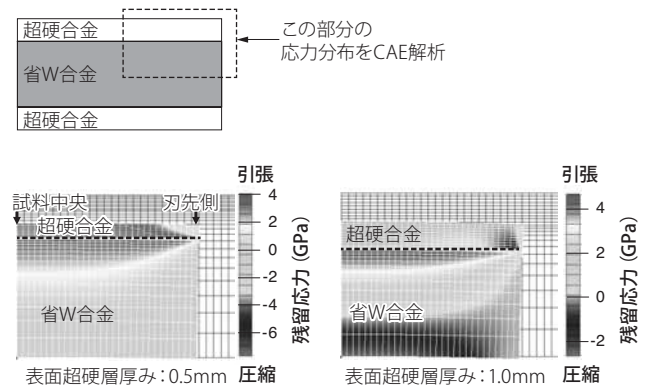


図10 複合構造工具のCAE応力解析結果

結果から、表面層の超硬合金厚み0.5mmでは想定通り表面層に圧縮残留応力が導入されているが、1.0mmではほとんど圧縮残留応力は導入されていない。また刃先側に近づくにつれて圧縮残留応力が小さくなっている傾向が確認できる。

CAE解析結果の妥当性を検証する為、実際に表面層厚みの異なる複合構造工具を作製し、残留応力の測定を行った。作製した複合構造工具の表面層の超硬合金厚みは0.5mm、1.0mm、1.5mmとした。応力測定はCu-K α 線を用いてWC (211)面を評価した。測定位置は各試料共に超硬合金層の刃先付近を側面(逃げ面)側から測定した。応力測定結果を図11に示す。

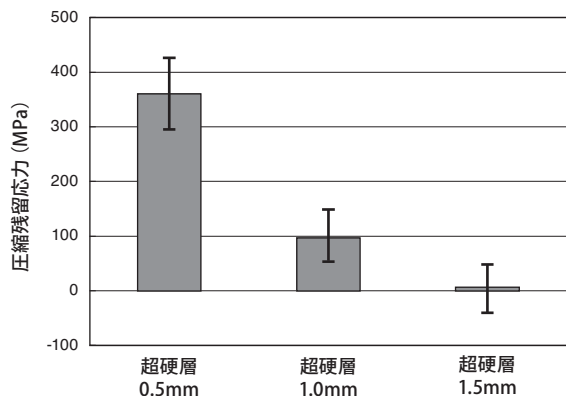


図11 表面層の超硬合金厚みによる残留応力の違い

応力測定の結果、表面層厚み0.5mmでは約350MPaの圧縮残留応力、表面層厚み1.0mmでは約100MPaの圧縮残留応力、1.5mmでは残留応力はほとんど無く、表面層の超硬合金厚みが厚くなるに従って圧縮残留応力が小さくなっていく傾向が確認できた。

また、表面層の超硬合金厚み1.0mmの試料において、表面層の超硬合金の中央付近(刃先から6.4mm、3.2mm)と刃先付近とで残留応力を測定した結果を図12に示す。刃先付近③に対して試料中央付近①では圧縮残留応力が大きくなる傾向が得られており、表面層厚み、表面層内の応力分布共にCAEでの解析結果に近い傾向が確認できた。

次に、圧縮残留応力が実際の物性値に与える影響を調査するため、表面層の超硬合金厚みが異なる複合構造工具で硬度と破壊靱性^{*4}の測定を行った。測定は上面(すくい面)側から行い、位置は超硬合金層の刃先から3.2mm付近で測定した。硬度と破壊靱性の測定結果を図13に示す。

超硬合金単層に対して複合構造工具では、表面層の超硬合金厚みが薄くなるにつれて硬度はやや大きくなり、破壊靱性は大幅に大きくなっていることが確認できる。これは、超硬合金層と省W合金層の界面で生じる圧縮残留応力の効果が、表面層の厚みが薄いほど現れやすくなった結果と思われる。

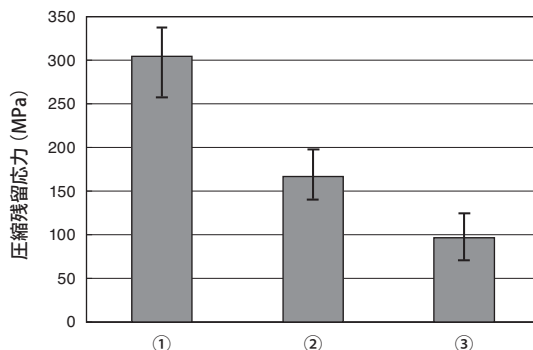
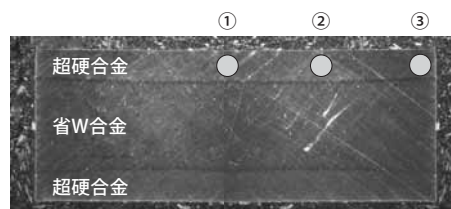


図12 測定位置による残留応力の違い

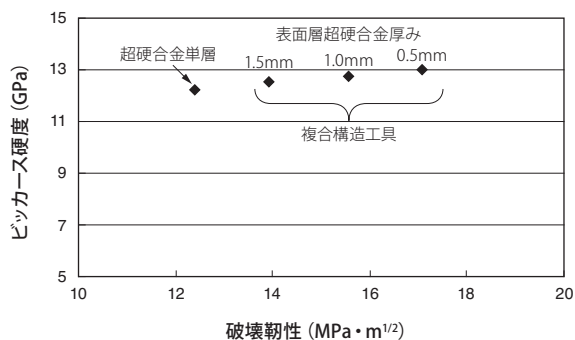


図13 硬度と破壊靱性測定結果

表面層の超硬合金厚みが異なる複合構造工具の切削性能の評価結果を図14に示す。チップ形状はCNMG120408 (ISO型番)、表面層の超硬合金厚みは0.5、1.0、1.5mmとした。被削材は高炭素鋼SCM435の溝材、切削条件は切削速度：60m/min、送り量：0.5mm/rev、切込量：2mm、乾式とした。

各8コーナーで試験を行なった結果、超硬合金単層工具では破損率50%に対して、省W合金単層工具は破損率100%と非常に脆い。表面層の超硬合金厚み1mmの複合構造工具では破損率50%と超硬合金単層工具と同等であるが、圧縮残留応力が最も大きかった表面層の超硬合金厚み0.5mmの複合構造工具では破損率25%と超硬合金単層工具に対して約2倍の耐欠損性の向上が見られた。このように、複合構造工具は従来の超硬合金工具に対してW使用量を低減できるだけでなく、耐欠損性の向上を期待できる。

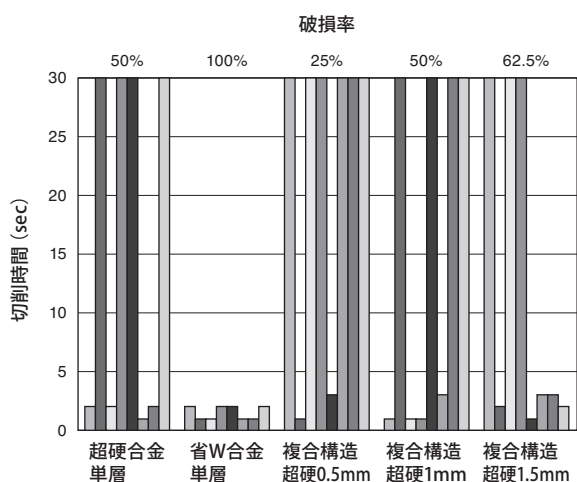


図14 耐久損性切削試験結果

4. 結 言

汎用性の高い化学処理法による超硬スクラップからのWリサイクル技術の開発に取り組み、環境負荷が小さく、小規模でも効率的で安価にWリサイクルができるプロセスを開発できた。本技術を用いて(株)アライドタングステンにて2011年10月よりリサイクル事業を開始した。国内で消費された超硬工具を国内でリサイクルして、循環再利用することで、W資源の安定調達に寄与できるものと考えている。

超硬合金とTiCNを主体とする省W合金を複合構造化することでタングステン使用量を30%削減した省W工具の開発に成功した。複合構造化することで切刃となる表面側の超硬合金に圧縮残留応力を付与させ、耐久損性を向上させることができた。今後、実用化に向けての課題である量産技術の開発を進め、切削工具の省W化の実現に取り組む。

5. 謝 辞

Wリサイクルに関連する研究は、石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) の国家プロジェクト「廃超硬工具からのW等の回収技術の開発」の一環として行われたものである。ここに、プロジェクト関係各位に対して、感謝の意を表す。

省W工具開発に関する研究は経済産業省・NEDO主管の国家プロジェクトである「希少金属代替材料技術開発」、「超硬工具向けタングステン使用量低減技術開発」の一環として行われたものである。

用語集

※1 吸着選択性

イオン交換樹脂に対する吸着のしやすさを示す。選択性が高いほど強固に樹脂に吸着し溶離されづらい。選択性が高いイオンは優先的に樹脂に吸着されるため選択性の低いイオンを樹脂から追い出しやすい。

※2 APT

Ammonium paratungstate：パラタングステン酸アンモニウム ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。W精錬における中間原料として使用されている。焙焼によってアンモニアと水分が揮発し、 WO_3 を得ることができる。

※3 CAE

Computer Aided Engineering：コンピューターを用いたシミュレーション技術。

※4 破壊靱性

亀裂の進展しやすさを表す数値で、圧痕を打った際の亀裂長さから算出する。破壊靱性が高いと亀裂が進展しにくく、工具が欠損しにくい。

参 考 文 献

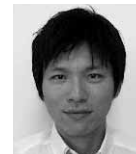
- (1) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2007, 179 (2007)
- (2) Suzuki H et al., Cemented carbides and sintered hard materials. Tokyo, Maruzen (1986)
- (3) P. Fan, Z. Z. Fang & H. Y. Sohn, Acta Mater., v55, p3111 (2007)
- (4) T. Ishida, H. Moriguchi, A. Ikegaya, "Fabrication of composite structural material of cemented carbides and cermets" Proceedings of PM2010, florence, Italy, 2010-10-10/10-14, European powder metallurgy association
- (5) 石田友幸、森口秀樹、池ヶ谷明彦、SEIテクニカルレビュー第179号 (2011年7月)

執 筆 者

石田 友幸*：アドバンストマテリアル研究所
超硬、CBN製切削工具における省W技術開発に従事



板倉 剛*：(株)アライドマテリアル 材料研究部
博士 (工学)
Wリサイクル技術開発に従事



森口 秀樹：アドバンストマテリアル研究所 グループ長 博士 (工学)
池ヶ谷明彦：アドバンストマテリアル研究所 技師長

*主執筆者