

令和元年6月13日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18272

研究課題名(和文)超硬合金の低温リサイクルプロセスに関する開発

研究課題名(英文)Material recycling of tungsten carbide-cobalt alloy

研究代表者

神本 祐樹 (KAMIMOTO, YUKI)

名古屋大学・未来社会創造機構・准教授

研究者番号：60582575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、切削用工具として用いられる超硬合金(炭化タングステン)からのタングステンの酸化侵出に及ぼす電解浴(熔融塩)の温度の影響について、タングステンとその他の元素(コバルト、タンタルなど)を検討し、各種構成金属の侵出メカニズムの解明と侵出メカニズムの選択性についての検討を行うことを目的とした。熔融塩として水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの共晶塩を用い、電気化学的手法を用いて実験的検討を行った。超硬合金からのタングステン侵出に対する熔融塩の温度の影響は大きく、723K以上の温度で行うことが望ましいことが示唆された。また、他の元素の侵出挙動も、温度の影響は大きいことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、切削用工具として広く使用されている超硬合金中のタングステンとコバルトなどのレアメタルのリサイクルに関する研究である。特にタングステンのリサイクルではタングステンの有する物理的な性質から高温での処理が行われており、熱として消費するエネルギーは大きい。本研究では、低温で熔融する水酸化物を用いた熔融塩電解を行うことで超硬合金中からのタングステンの選択的回収について実験的検討を行った。その結果、350℃でも超硬合金中からタングステンを分離侵出できることを明らかにした。この研究成果は、SDGsの「6. 清潔な水と衛生、つかう責任」の推進に貢献する。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied the tungsten, cobalt and other rare metals leaching at a lower temperature by using an eutectic mixture of 51.5 mol% sodium hydroxide and 49.5 mol% potassium hydroxide as the electrolyte. The leaching behavior was influenced by temperature of molten salt. It was suggested that tungsten leached from the alloy at temperatures above 623 K, and the leaching behavior of other elements was influenced by electrolyte temperature.

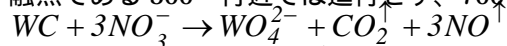
研究分野：資源循環

キーワード：リサイクル 熔融塩電解 タングステン コバルト

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

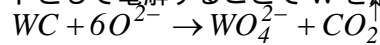
1. 研究開始当初の背景

WC は主にコバルト(Co)の超硬合金として切削工具に使用される。切削用超硬合金には、WC だけでなく炭化チタン(TiC)や炭化タンタル(TaC)、炭化バナジウム(VC)、炭化クロム(Cr₃O₂)などが使用されている。これらの炭化物は、耐摩耗性や耐熱性の向上のために用いられている。タングステン(W)や Co の生産は中国やコンゴ共和国などに集中しており、供給リスクがレアアースと同様に指摘され、日本国内でのリサイクルが必要とされている。超硬合金のリサイクルは、図 1 に示す様なプロセスで実施される。湿式分離もイオン交換法と沈殿分離法に分類されるが、イオン交換法が主流となっている。超硬合金のリサイクルの効率は、耐熱性が高く安定な WC 等の炭化物の酸化に依存している。そのため、省エネルギーかつ低コストな酸化方法が、超硬合金のリサイクルの研究の主なトレンドとなっている。研究代表者は、溶融硝酸ナトリウム(NaNO₃)を用いた直接溶解法と溶融水酸化ナトリウム(NaOH)電解法について研究を行ってきた。溶融 NaNO₃ を用いた方法は、以下の様な反応が発生すると予想される。酸化反応は、融点である 300 付近では進行せず、700 以上で酸化が進行した。



上記の反応からは NO_x ガスの生成は不可避であり、発熱反応であることから、ラボスケールの実験からプラントでの操業までの全範囲で反応制御に大きな課題がある。

研究代表者は、溶融塩化物を電解浴としてネオジム磁石からの希土類元素の回収についての研究を進めており、銅の電解精錬と同様にネオジム磁石をアノードとして酸化電位を制御することでネオジム磁石中から希土類を溶融塩中に選択的侵出することに成功している。これらの知見から、超硬合金中の WC を電気化学的に侵出を試みた。溶融 NaOH に超硬合金をアノードとして電解することで W を溶融 NaOH 中への溶解させた。その時の反応は以下に示す。



NaOH の融点 318 であり、450 で溶解させた溶融 NaOH を用いて超硬合金と W のアノード分極曲線から得られた酸化電位は -0.92V(O₂ ガス生成時の電位を 0V として)であり、粉末の WC をかご形電極を用いて同様の実験を行った際の酸化電位は -0.92V 付近であった。溶融 NaOH によって反応容器等の損傷が激しく、溶融 NaOH 電解法を用いた超硬合金のリサイクルプロセスを実装するには困難であると考えた。そこで、前述の反応は温度に依存するため、溶融塩の浴温度の低温化を試みた。予備実験として、塩化カリウム(KOH)と NaOH の共晶組成の溶融塩を用いて超硬合金と W、WC のアノード分極測定を行ったところ、電解浴の温度の低下に伴って酸化電位が貴な電位にシフトし、350 では電解浴の分解反応である O₂ ガスの発生時と同様のアノード分極曲線を示した。しかしながら、350 でのアノード分極曲線測定後の溶融塩中の W を分析したところ、溶融塩中への W の溶出を確認した。それらのことから、電解によって生成した O₂ ガスによる侵出などの電気化学的な侵出以外の侵出メカニズムの存在が示唆されていた。

2. 研究の目的

本申請では、超硬合金からの W の酸化侵出に及ぼす電解浴(溶融塩)の温度の影響について、W とその他の元素(Co、Ta、Cr など)を総合的に検討し、侵出メカニズムの解明と侵出メカニズムの選択性についての検討を行った。

1. 電解浴の温度が侵出に及ぼす影響(平成 28 年度)

電解浴の温度によって、W 以外の超硬合金構成元素の電気化学的挙動と侵出挙動を明らかにし、電気化学的な侵出以外の侵出メカニズムの解明と証明のために多角的な検討を行うための知見を収集する。

2. 電解浴の温度と侵出メカニズムの関係(平成 29 年度、平成 30 年度前期)

350 での侵出には発生する O₂ ガスが寄与していると予想している。他の構成元素の電気化学的挙動と侵出挙動を比較し検討することで、W 侵出に対する O₂ ガスの寄与に関する下記の仮説の妥当性について検証する。

3. 温度が侵出メカニズムに及ぼす影響

アノード分極曲線から、侵出メカニズムが転換する温度が明らかになる。その温度と電解浴の酸素分圧等から熱力学的な観点から侵出挙動を精査し、電気化学的に侵出するための必要な因子について検討を行うことで、電解浴の温度が侵出メカニズムに与える選択性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、図 1 示す様な装置を用いた。実験装置は、電気抵抗加熱炉内に雰囲気制御が可能なパイレックスガラス製のセパブルフラスコを配置した。反応容器にはアルミナ製るつぼ(SAC)を用いた。溶媒には溶融した共晶 NaOH-KOH 混合物(51.5-49.5 mol%)を Ar ガス気流下で用いた。前処理として、450°C の Ar ガス気流下で 12 h 保持して電解浴の脱水を行った後、各電解温度にて電気化学測定を行った。

電気化学測定にはポテンシostatを用いた。分極測定時の電位走査速度は $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。作用極には超合金あるいは超合金構成成分である W、Co、Cr、Ta、Ni 及び WC を用いた。W と Co、Cr、Ta、Ni は分極測定時には線材を用い、定電位電解時は板材を用いた。板材は Ni のリード線と接続させた。反応面積は、電極の浸漬深さから算出した。WC は粉末状の試料を Pt 製の籠 ($5 \times 5 \text{ mm}$) 内に装填し、Pt のリード線と接続させた。Pt 籠の底面積を WC の反応面積とした。擬似参照極には Pt(vs. $\text{OH}^- / \text{O}_2^-$) 線を用いた (27)。電解時に発生する各種イオン種が電位へ及ぼす影響を避けるため、擬似参照極の隔膜としてアルミナ製の保護管を用いた。対極には Ni 線を用いた。

超合金は表面処理等が施されていない板状の K 種鋼を使用した。金属成分は、超合金を酸で溶解させた後に ICP-AES を用いて測定した。

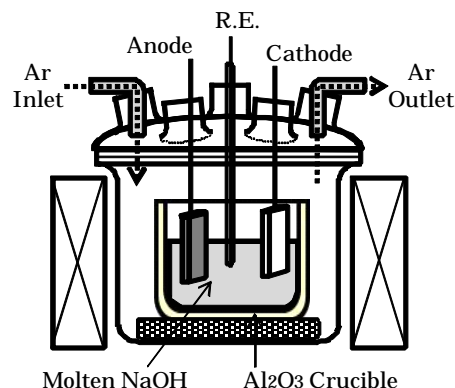


図 1 実験装置 (溶融塩電解装置)

4 . 研究成果

本研究は平成 28 ~ 30 年度に実施、以下の様な研究成果を得た。

平成 28 年では、電解浴の温度が各種構成金属の電気化学的侵出に及ぼす影響について実験的検討を行った。電解浴は Ar 雰囲気下で NaOH と KOH の共晶組成の混合塩 ($51.5 \text{ mol}\% \text{NaOH} - 48.5 \text{ mol}\% \text{KOH}$) を用い、電解浴温度が超合金構成元素の電気化学的挙動と侵出挙動を明らかにした。W ならびに超合金を陽極としたアノード分極曲線の測定では、623K よりも低い温度領域では不動態形成に類似した電流変化を観察した。623K 以上では白金を参照電極として測定した電位で、 -1.0 V 付近から超合金ならびに W の酸化溶解に伴う電流の増加を確認した。超合金から W を侵出させるためには、623K 以上での処理が必要であることが示された。その他の添加元素である Co や Ta は、温度の低下によって電流密度が低下する傾向があった。Co は、全ての温度で不動態形成を示す挙動を観察した。Cr は電解浴の温度によって異なる挙動を示した。これは、Cr が多くの価数を示すことから、各温度における安定な価数が異なっていることが予想される。これらのことから、623K 以上で、超合金から W の選択的侵出の可能性が示唆された。

超合金中の各種元素の分離回収に関する影響を明らかにするために平成 29 年では、平成 28 年度で観察された 623K よりも低い温度領域で生じた不動態形成に類似した電流変化 (ピーク) について実験的検討を加えた。573K の電解浴温度条件下でタングステンをアノードとして定電位電解を行ったところ、不動態を形成したと思われる電位ではアノード表面にタングステン酸化合物と思われる白色の析出物が確認され、電流が短時間で流れなくなった。酸化生成物としてタングステン酸イオンが生成するため、タングステン酸ナトリウムを添加してアノード分極曲線を測定した。タングステン酸ナトリウムの添加に伴ってアノード分極曲線のピーク後の電流が低くなる傾向が示された。そのため、タングステンの侵出に伴って生成するタングステン酸イオンが電極近傍に蓄積することで電解を阻害することが示唆される。本研究で当初想定していた電解に伴ってアノードで生成する酸素ガスがタングステン等の酸化侵出に直接的に影響を及ぼす可能性は低いといえる。これらのことから、電極近傍の電解生成物の拡散処理を行うことで電解浴温度が低い場合でも電解は可能といえる。

平成 29 年では、平成 28 年度で観察された 623K よりも低い温度領域で生じた不動態形成に類似した電流変化 (ピーク) について実験的検討を加えた。溶融塩のカチオンがタングステンならびにその他の元素の電解挙動に及ぼす影響は確認されなかった。573K の電解浴温度条件下では、電解に伴ってアノードで生成する酸素ガスによるタングステン等の酸化侵出の可能性は低く、電極近傍の電解生成物であるタングステンの停滞による擬似的な挙動であることが明らかになった。平成 30 年度では、コバルトなどの元素の侵出挙動について実験的検討を行った。コバルトは、電解によって CoO もしくは Co_2O_3 に酸化された後に溶解した。クロムは電解によって Cr_2O_3 に酸化された後に、六価クロムとして溶解した。これらの結果は、723K での電解挙動と異なっていた。タンタルは温度に依存せず電解の有無にかかわらず水酸化物溶融塩に溶解した。超合金を 623K で電解した場合、同一の電解浴と電極を用いた場合、コバルトの酸化電位のピークが電解を重ねるごとに減少した。これらは、623K では、タングステンの酸化溶解が少ないためにコバルトの酸化による電流が相対的に大きくみえることに由来しているといえる。これらのことから、超合金からのタングステン侵出に対しての溶融塩の温度の影響は大きく、723K 以上の温度で行うことが望ましいことが示唆された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

神本祐樹、春日鍊、萩尾健史、市野良一、溶融塩電解による超合金からの Co 回収、溶融塩および高温化学、査読無し、Vol.60、No.3、2017、pp.89-94

〔学会発表〕(計4件)

P. Deevanhxay, Y. Kamimoto, R. Kasuga, K. Takeshita, T. Hagi, R. Ichino, Electrochemical Behavior of Tungsten Carbide-Cobalt alloy using Molten Hydroxide under Low Temperature Condition, The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Bangkok, 27th Feb. 2019, P2-1, Poster

竹下恭平、萩尾健史、神本祐樹、市野良一、熔融 NaOH-KOH 共晶塩を用いた超合金の電解リサイクルにおける電解温度の影響、第14回若手研究者・学生のための研究発表会、名古屋、2017年12月15日、口頭

竹下恭平、春日鍊、萩尾健史、神本祐樹、市野良一、熔融水酸化物中でのタングステンのアノード溶解への温度および浴中タングステン濃度の影響、第49回熔融塩化学討論会、吹田、2017年12月1日、口頭

神本祐樹、春日鍊、市野良一、熔融塩電解による超合金からのCo回収、第194回熔融塩学会、鈴鹿工業高等専門学校、2017年9月29日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。