



ニッケル基超合金スクラップからのニッケルの分離・回収

Direct Extraction and Recovery of Nickel metal from Nickel-based Superalloy Scraps

八木 良平^{1,2}、岡部 徹²

¹東京大学大学院 工学研究科マテリアル工学専攻、²東京大学 生産技術研究所



はじめに

● Ni基超合金

- 優れた機械的強度
- 高温での高クリーブ強度
- 耐酸性
- 高融点 (約1700 K)

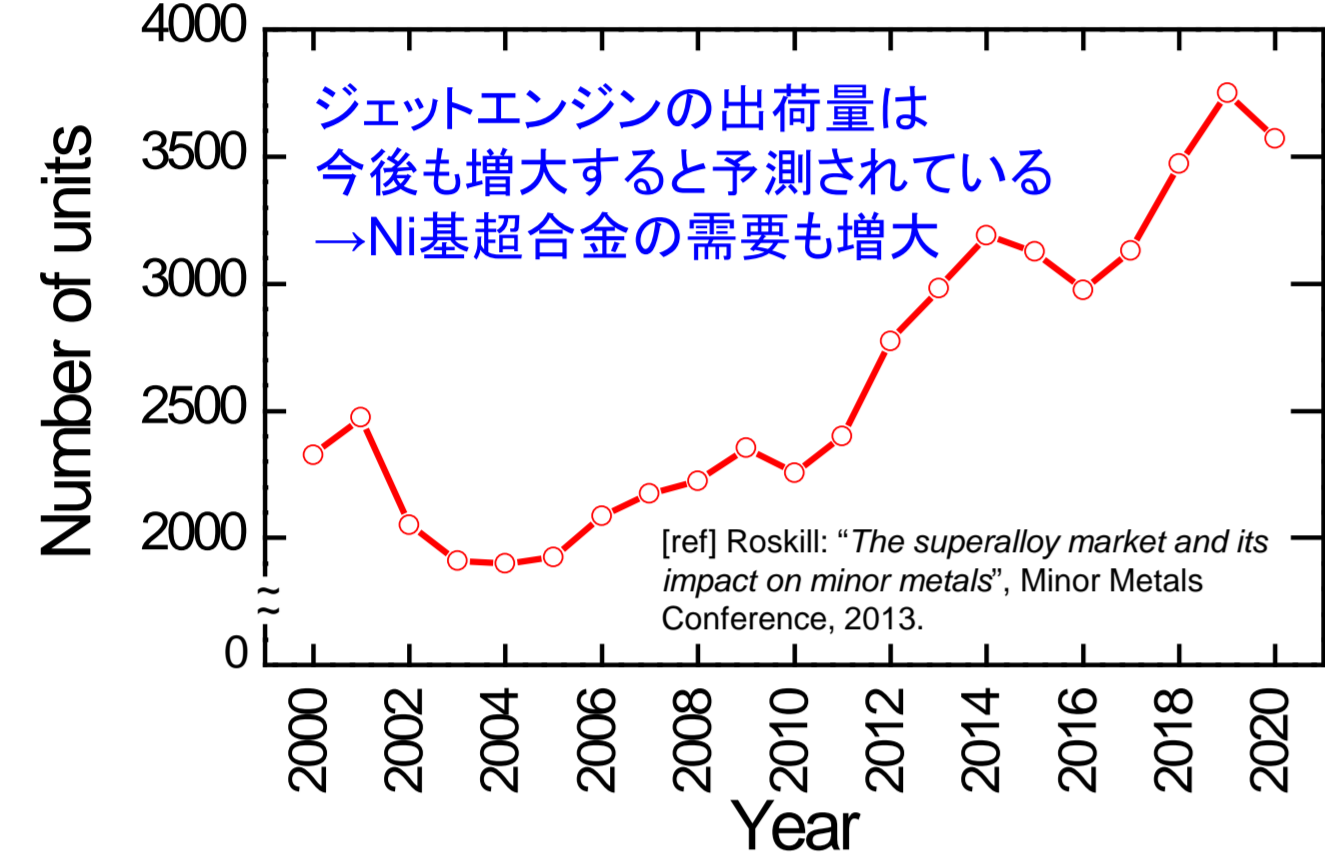


高温高圧下で使用されるタービンブレード・ディスク

→ 航空機 発電所

ジェットエンジンの40~50%はNi基超合金で構成

● ジェットエンジン需要の推移



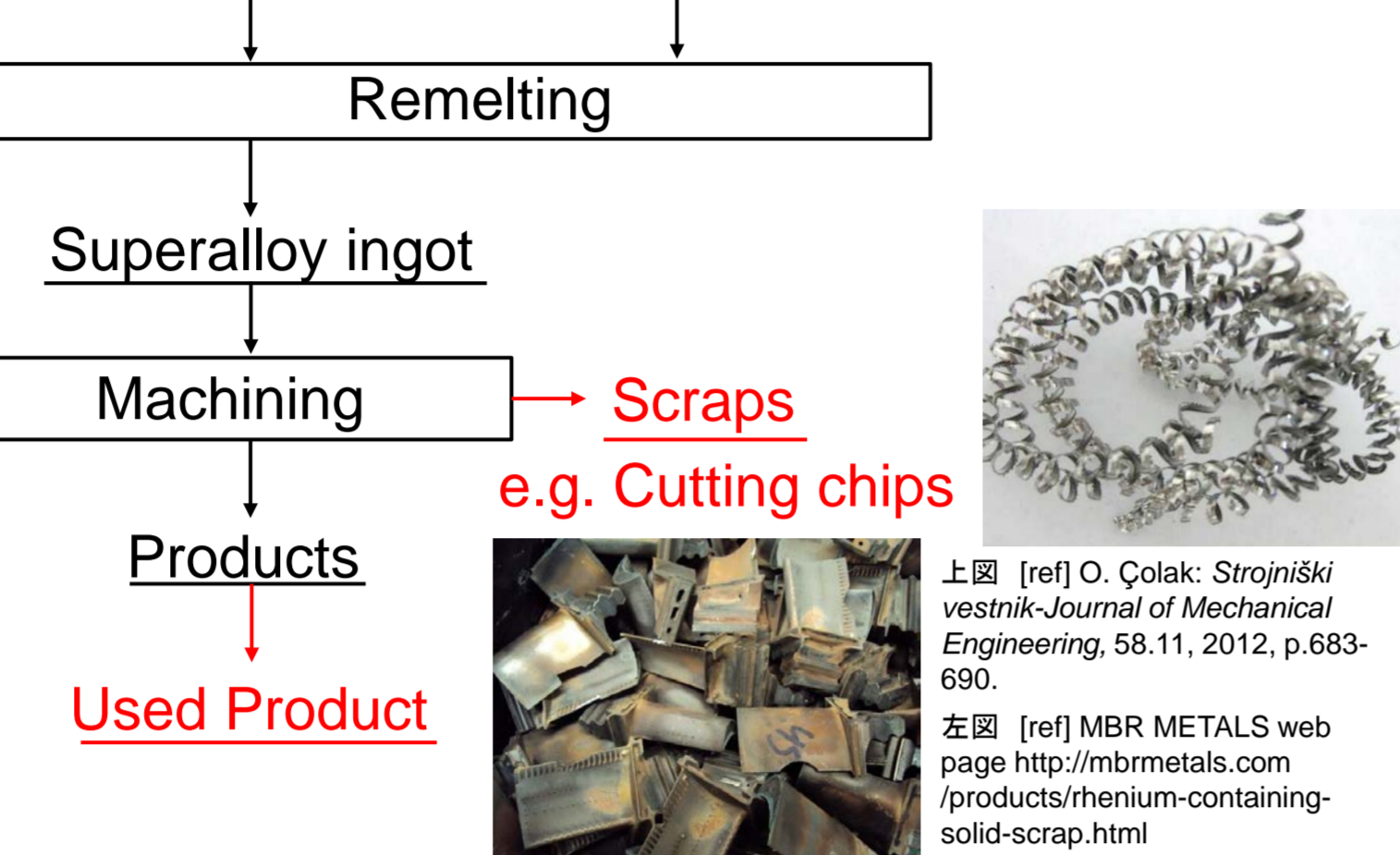
● 代表的なNi基超合金の組成

Superalloy	Composition of selected single crystal nickel-base superalloys								
	Re	Cr	Co	Mo	W	Al	Ta	Ru	Ni
CMSX-4	3.00	5.70	11.00	0.42	5.20	5.20	5.60	-	64
CMSX-10	6.00	2.00	3.00	0.40	5.00	5.70	7.00	-	71
UCSX-1	6.30	2.30	6.00	1.50	7.00	5.80	8.40	2.00	61
EPM-102	5.95	2.00	16.50	2.00	6.00	5.55	8.25	3.00	51
TMS-138	5.00	3.00	12.00	3.00	6.00	-	6.00	2.00	63

Ref) "Global Industry Markets & Outlook 9th Edition 2013", Roskill

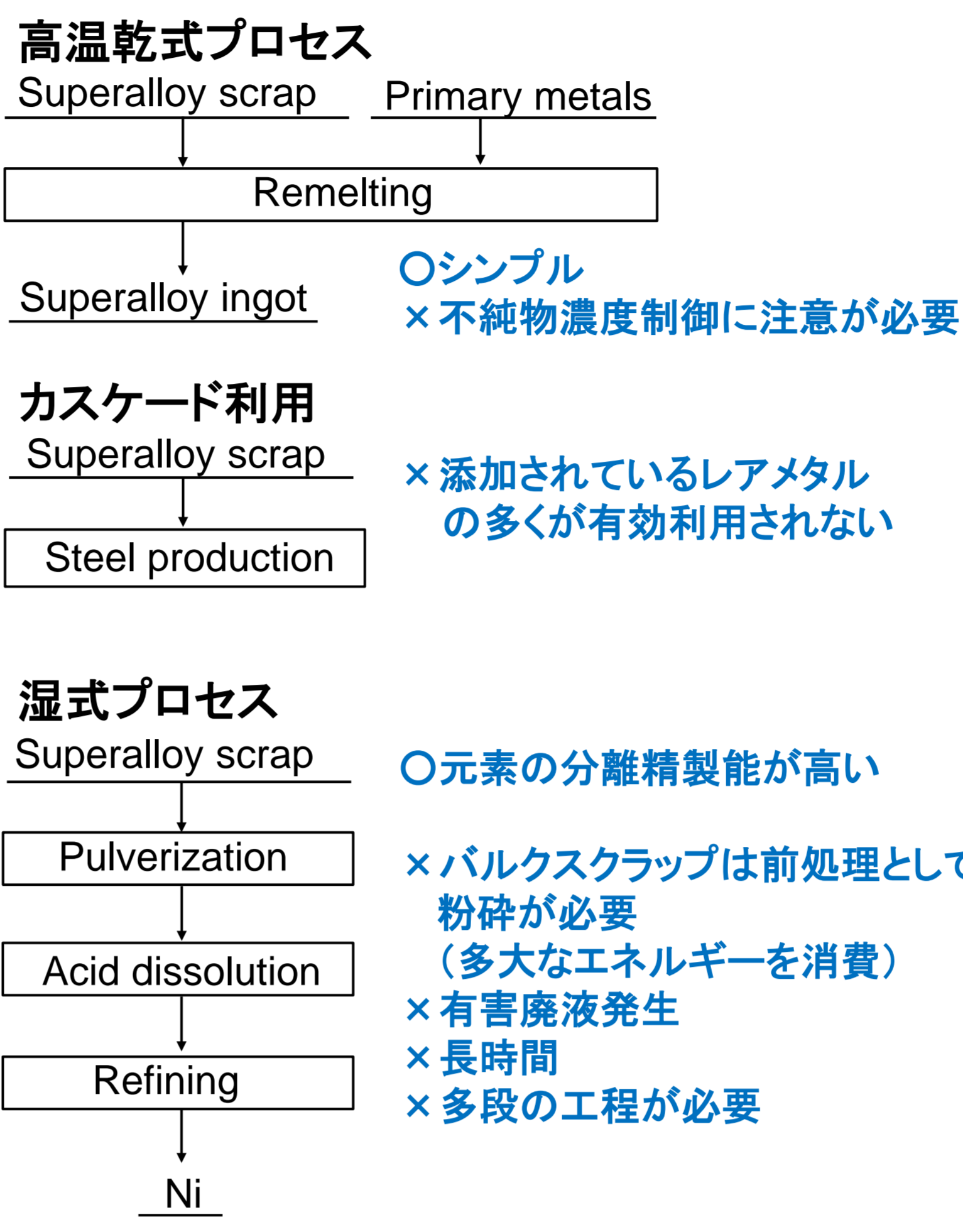
Ni基超合金には多くのレアメタルが添加されている

● Ni基超合金の製造工程

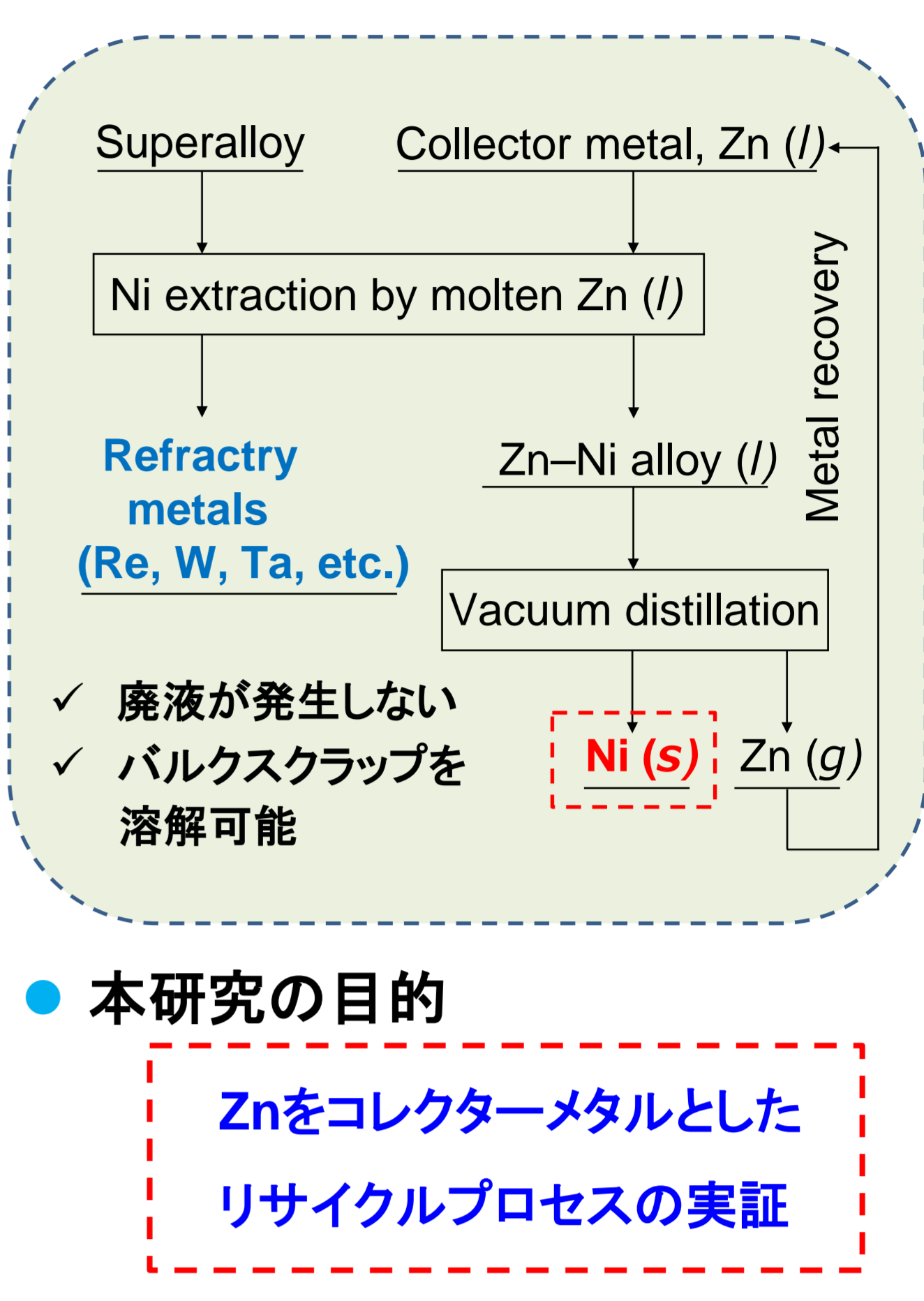


超合金インゴットの大部分は切削屑となる (インゴットの6/7がスクラップ)

● 従来のリサイクルプロセス



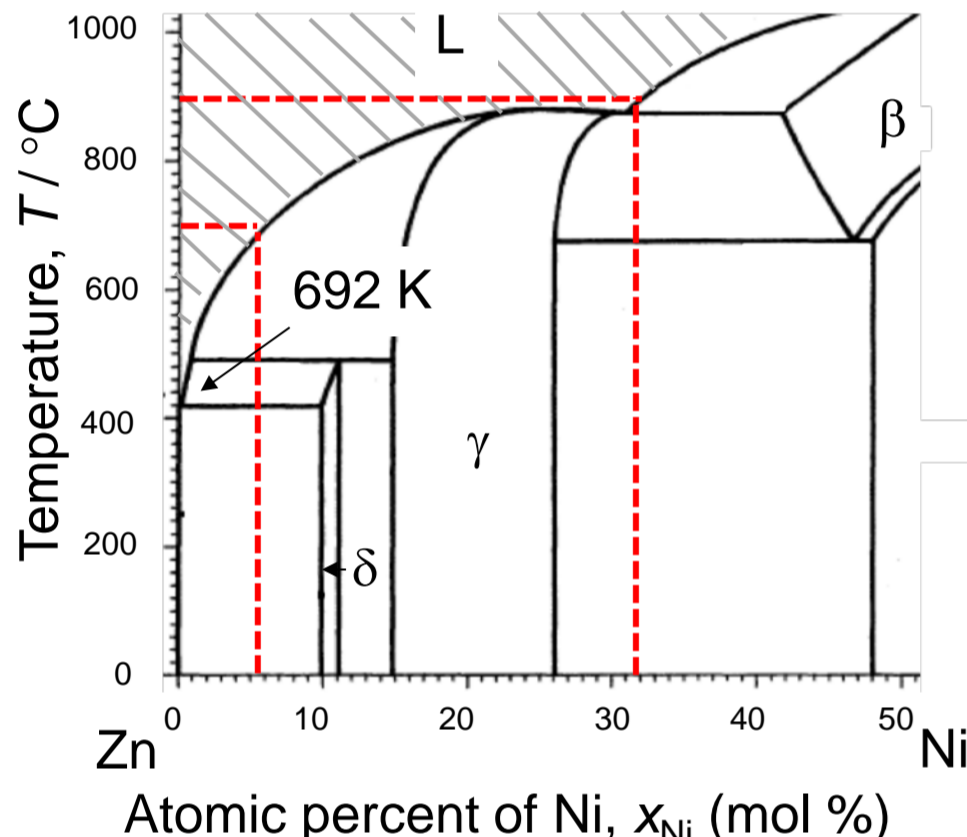
● 本研究で提案する新しい環境調和型リサイクルプロセス



熱力学的考察

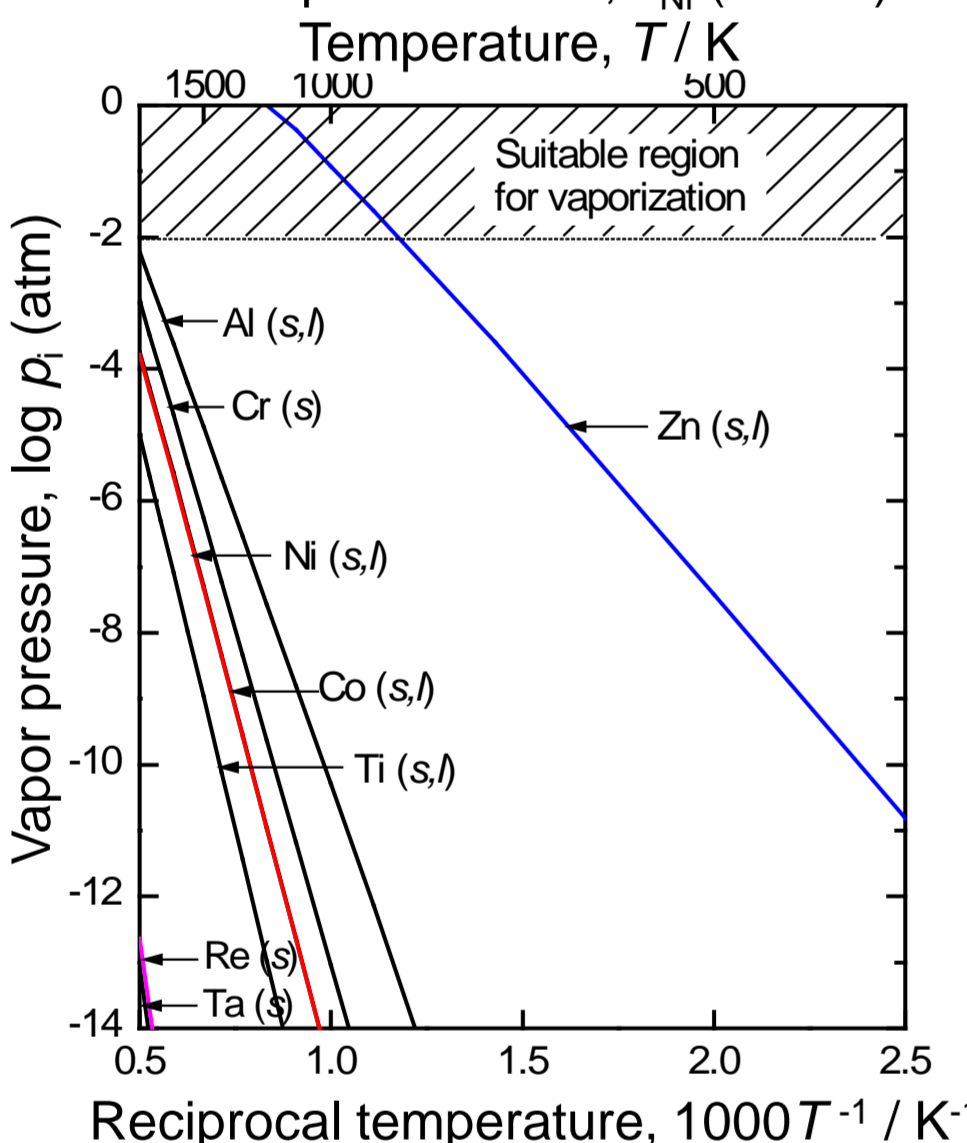
● ZnをコレクターメタルとしたNi抽出

超合金スクラップを溶融亜鉛中に浸漬し、超合金中のNiを亜鉛中に抽出する



- Znの特徴
- 低融点 (融点692 K)
- 融体中へNiを溶解 (~973 K付近で約30%)
- Niと金属間化合物を作る

超合金中のNiを効率良く抽出できると予想



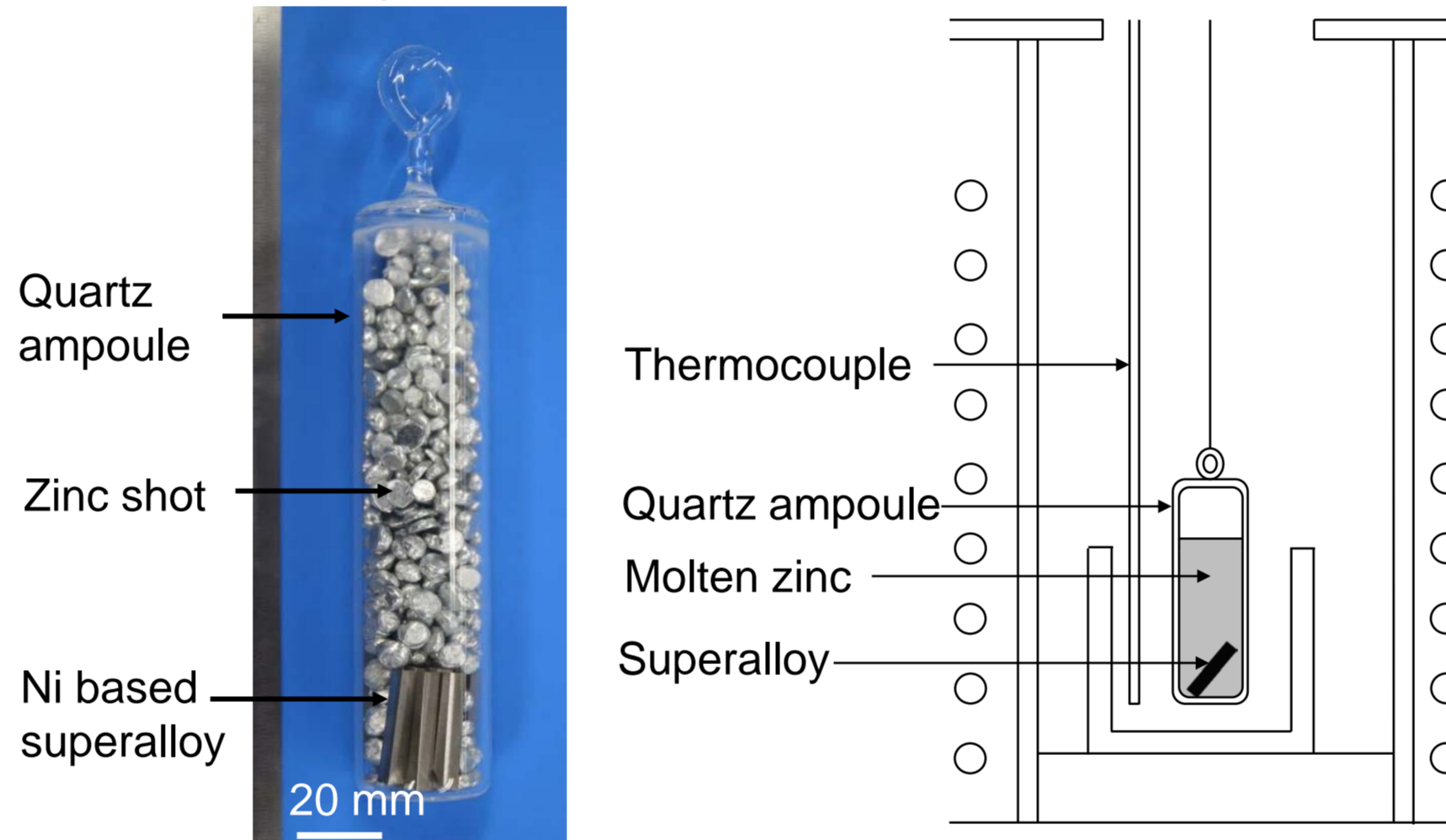
Znの蒸気圧はNi基超合金中の各添加元素の蒸気圧に比べて大幅に高い

真空蒸留によりZnの分離・回収が可能と予想

Ni基超合金からのNiおよびReの分離

● 超合金の溶融亜鉛浸漬実験

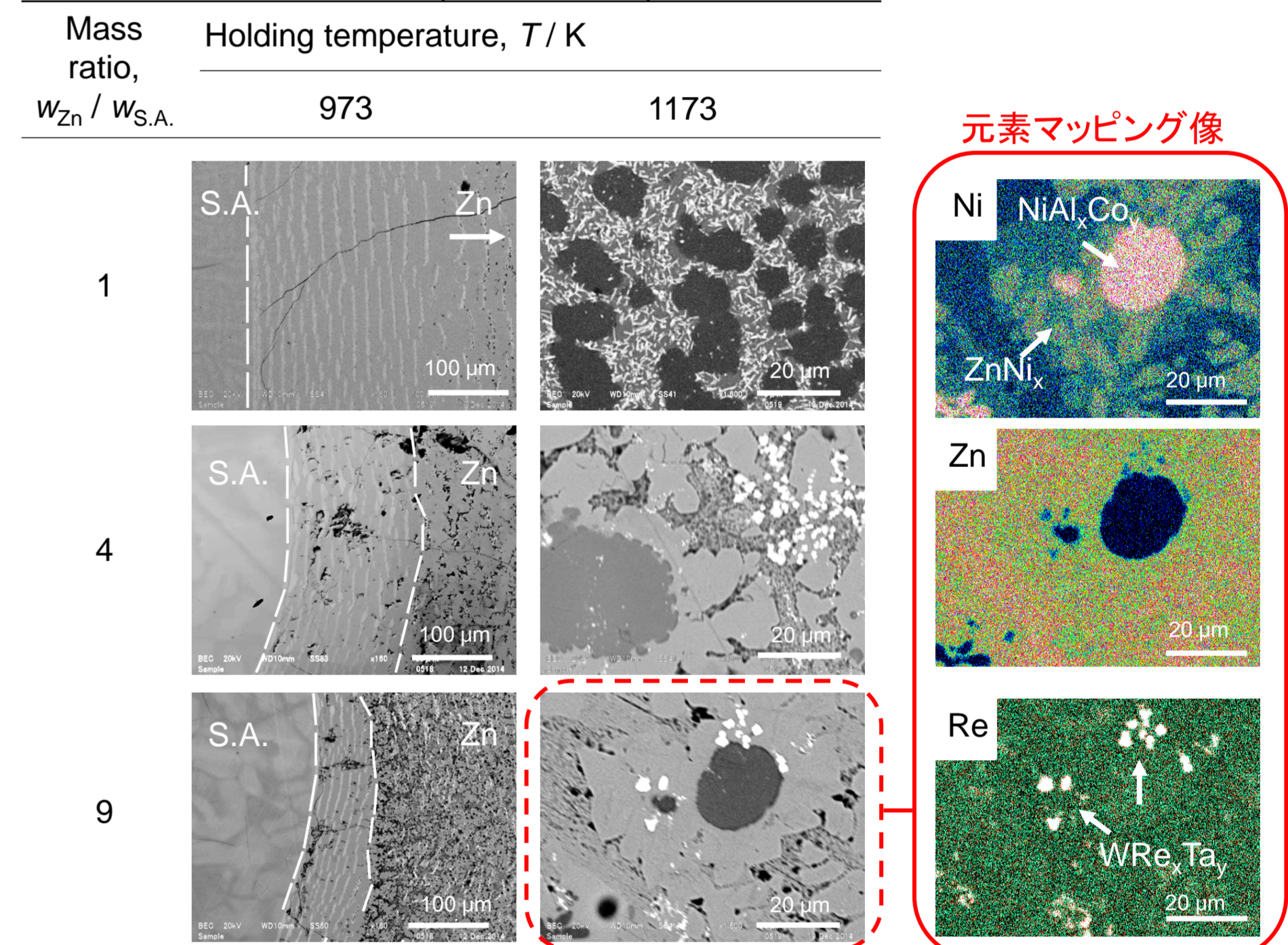
実験方法: 石英管内に短冊状のNi基超合金 (CMSX-4型, 3~53 g)とZnショット (3~212 g)を真空封入し、1173 Kで6 hr熱処理を行った。



Exp. #	Weight of superalloy ^a , w _{S.A.} / g	Weight of zinc ^b , w _{zinc} / g	Mass ratio, w _{zinc} / w _{S.A.}	Mass ratio ^a , w _{zinc} / w _{S.A.}	Reaction temp., T / K	Holding time, t' / hr	Cooling method
1	3.3	29.7	9.0	14.9	973	6	Water quench
2	4.3	38.7	9.0	14.9	1173	6	Water quench
3	4.0	16.0	4.0	6.6	973	6	Water quench
4	4.1	16.4	4.0	6.6	1173	6	Water quench
5	3.2	3.2	1.0	1.7	973	6	Water quench
6	3.3	3.3	1.0	1.7	1173	6	Water quench
7	52.9	211.6	4.0	6.6	1173	6	Furnace cooling (cool to 373 K for 13 hr)

実験結果①: 溶融亜鉛中の組織観察 (Exp. # 1~6)

熱処理後の組織観察 (SEM-EDS)

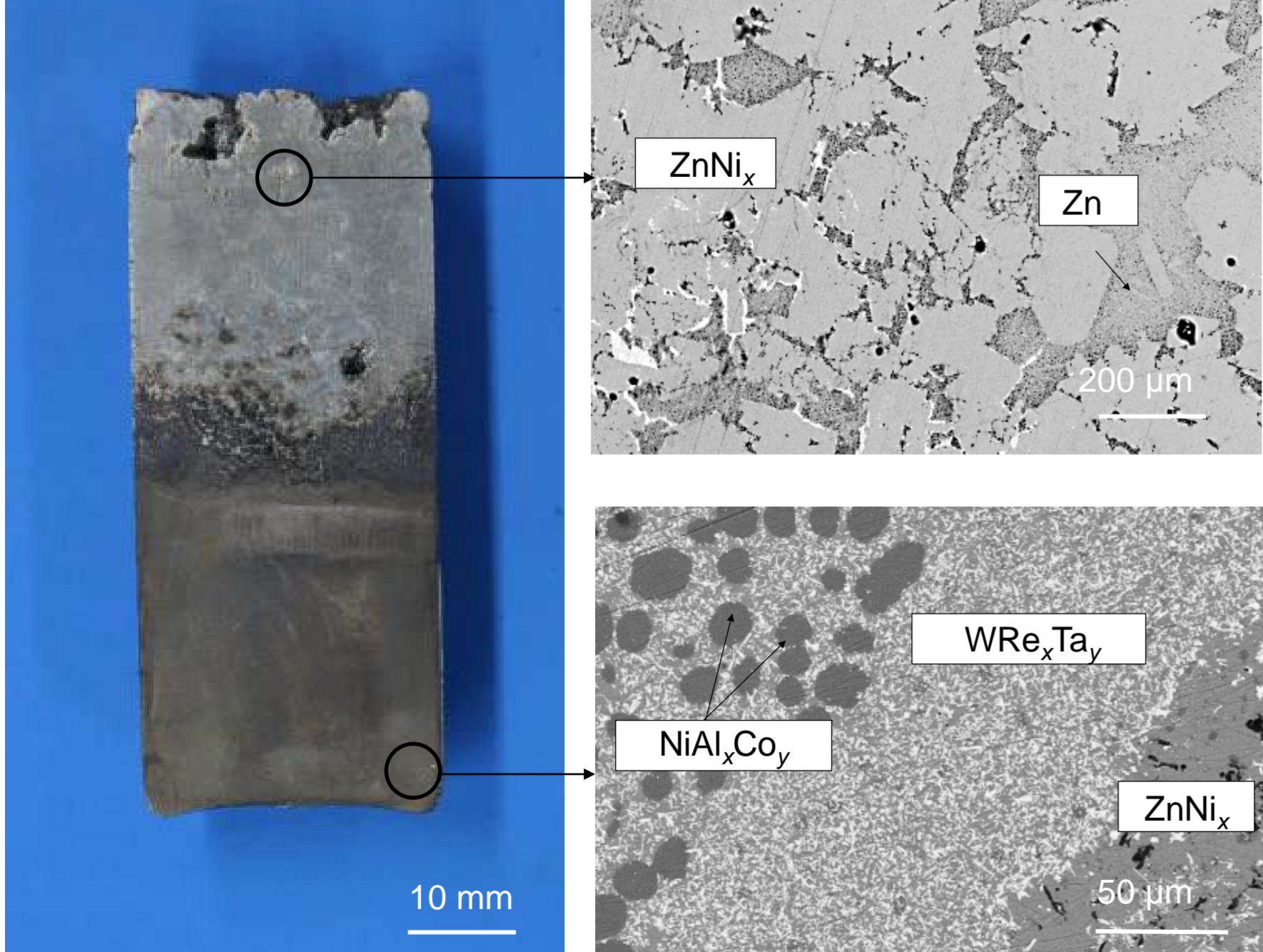


- > 973 K: ZnとNi基超合金はほとんど反応しなかった
- > 1173 K: Ni基超合金は消失した。
- ・試料中の組織はほぼ均一
- ・3つの金属間化合物相に分離
- ZnNi_x, NiAl_xCo_y, WRe_xTa_y
- Niを回収するには他の金属間化合物からのZnNi_xの分離が必要

実験結果②: ZnNi_xの分離実験 (Exp. # 7)

Znと超合金を熱処理した後に徐冷することで、密度の大きいNiAl_xCo_yとWRe_xTa_yを試料下部に沈降させ、ZnNi_xの分離を目指す

Exp. #7における組織観察結果 (SEM-EDS)



各相の組成

Position	Phase	Concentration of element i, C _i (mass%)								
		Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn
Upper	ZnNi _x	14.2	1.1	1.7	0.3	0.4	0.3	0.0	0.0	82.0
	Zn	1.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	98.1
Bottom	NiAl _x Co _y	50.6	8.0	0.9	1.9	0.9	6.9	0.0	1.4	29.5
	WRe _x Ta _y	2.3	0.7	5.1	20.6	49.2	0.2	21.7	0.3	0.1
	ZnNi _x	27.0	1.4	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	70.9

Analyzed by EDS.

- 大まかに二層に分かれた合金が得られた
- > 試料上部: Zn, ZnNi_x ← ZnNi_xの分離に成功
- > 試料下部: NiAl_xCo_y, WRe_xTa_y, ZnNi_x

● ZnNi_x合金からのZn揮発分離実験

実験方法: 超合金の溶融亜鉛浸漬実験Exp. no. 7で得られたNi濃縮部 (試料上部, Zn, ZnNi_x領域)を26.4 g切り出し

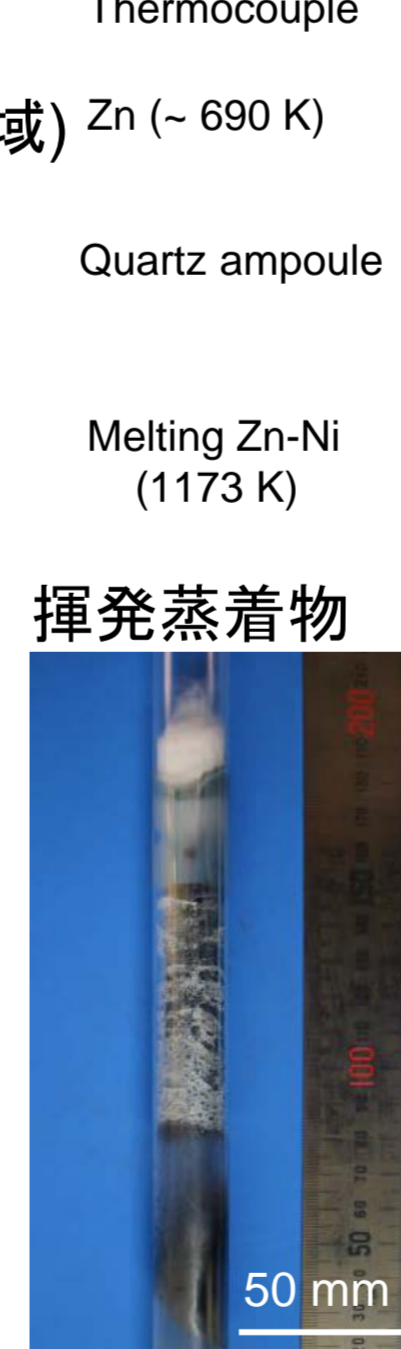
真空雰囲気加熱 1173 K, 3 hr

実験結果:

未揮発残留物



揮発蒸着物



Zn揮発分離実験の代表的な結果

Sample	Analyzed object	Concentration of element i, C _i (mass%)								
		Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn
Residue in crucible	Surface ^a	83.6	8.0	4.0	-	-	3.9	-	0.3	0.2
	Surface ^b	78.2	6.2	1.8	0.9	0.7	11.9	0.0	0.3	0.0
	Cross section ^b	84.1	7.8	4.5	0.7	1.2	0.8	0.6	0.3	0.0
Deposit at low temperature region	Surface ^a	n.d.	N.D.	N.D.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	N.D.	100.0

n.d.: Not detected. Below the detection limit of the XRF (<0.01 mass%). N.D.: Not detected. Below the background (<3σ).

a: Analyzed by XRF. b: Analyzed by EDS.

- > 高純度なZnを揮発回収できた (不純物0.01%以下)
- > 回収されたNiをさらに高純度化するにはCrやAl, Coの分離除去工程が必要となる。

まとめ

- Znをコレクターメタルとして利用した新たなリサイクルプロセスが実現可能であることを、基礎的な実験により示した。
- 適切な条件で溶融Zn中で保持することにより、超合金からNiが抽出され、NiはZnとの溶体とNiAl_xCo_y合金を、重金属はWRe_xTa_y合金を形成することがわかった。
- 溶融Zn中で超合金からNiを抽出した後に徐冷すると、NiAl_xCo_y合金およびWRe_xTa_y合金が試料下部に沈降し、ZnNi_x合金を分離できた。
- ZnNi_x合金からは真空加熱より、Znを分離し、スクラップに比べて濃度の高いNiを得ることができた。また得られたZnは高純度の状態で分離回収できることがわかり、Znをプロセス内で循環利用できることが確かめられた。

Future work

- 回収されたNi中のAlやCr, Coなどの不純物の除去技術開発
- Ni回収率向上のため、NiAl_xCo_yの形成防止
- 他のコレクターメタルを用いた実証実験 (Mg, Bi, Sn...)
- 超合金中のNiを連続的に抽出除去するため、Znが還流する反応容器の設計 (右図) およびその有用性の検証を行う

