



ニッケル基超合金スクラップからレニウムをリサイクルする新技術の開発

Development of New Recovery Process for Rhenium 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
- 高温での高クリープ強度
- 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

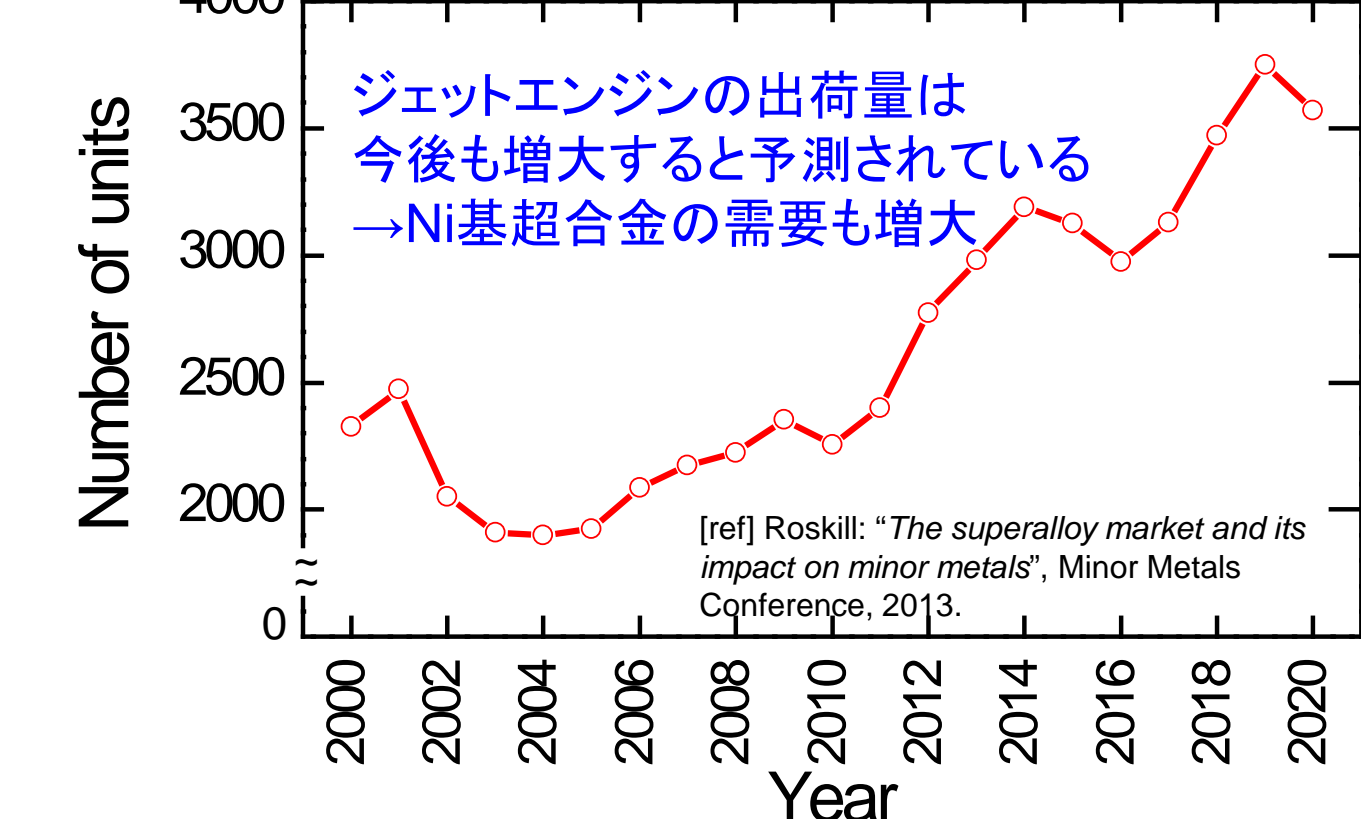
⇒ 航空機 発電所

● 代表的なNi基超合金の組成

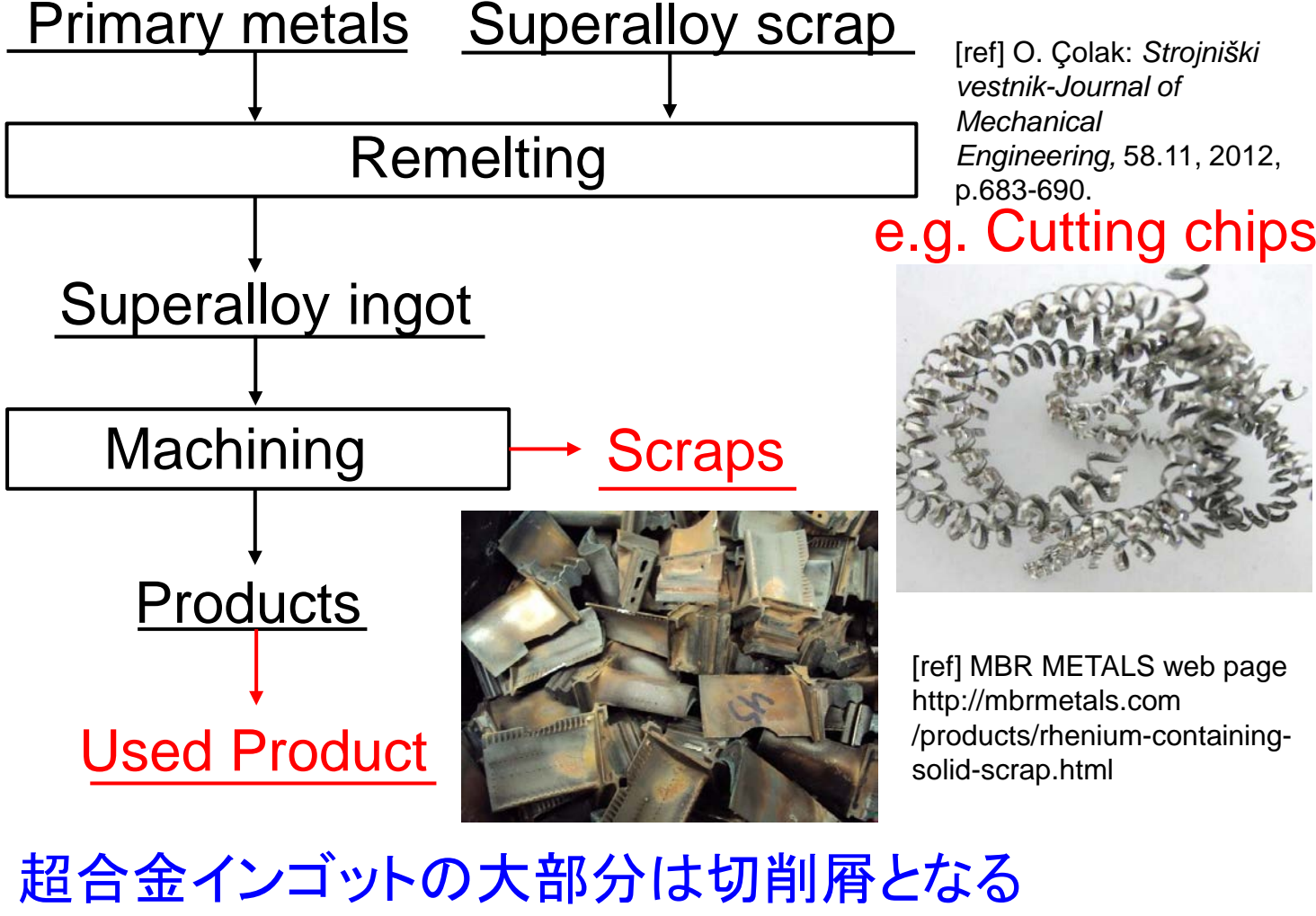
Superalloy	Re	Cr	Co	Mo	W	Al	Ta	Ru	Ni
CMSX-4	3.00	5.70	11.00	0.42	5.20	5.20	5.60	-	64
CMSX-10	6.00	2.00	3.00	0.40	5.00	5.70	7.00	-	71
UCSX-1	6.30	2.30	6.00	1.50	7.00	5.80	8.40	2.00	61
EPM-102	5.95	2.00	16.50	2.00	6.00	5.55	8.25	3.00	51
TMS-138	5.00	3.00	12.00	3.00	6.00	-	6.00	2.00	63

Ni基超合金には多くのレアメタルが添加されている
中でもレニウム (Re) は特に希少かつ高価
⇒ 効率的なリサイクルプロセスの開発が必要

● ジェットエンジン需要の推移

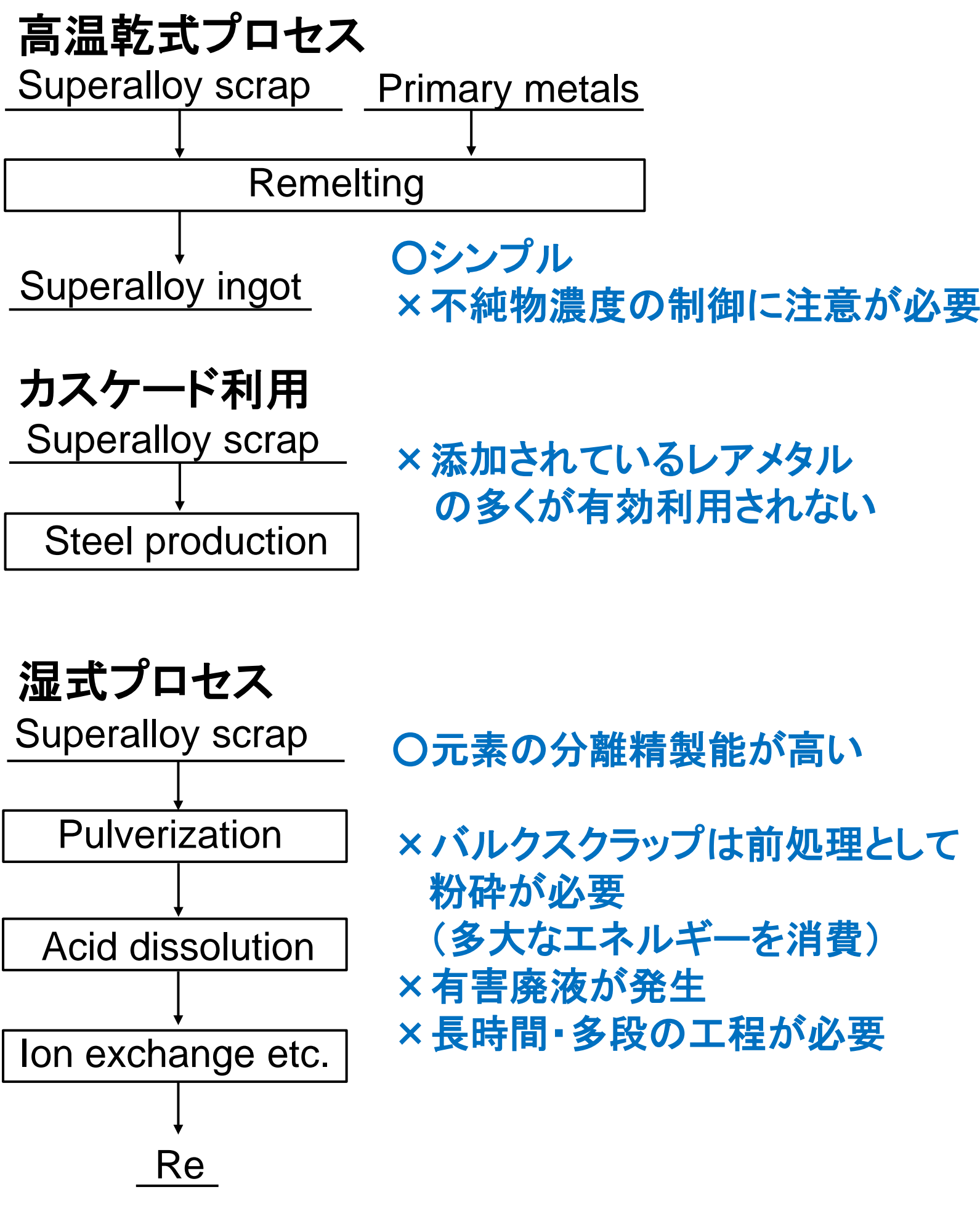


● Ni基超合金の製造工程

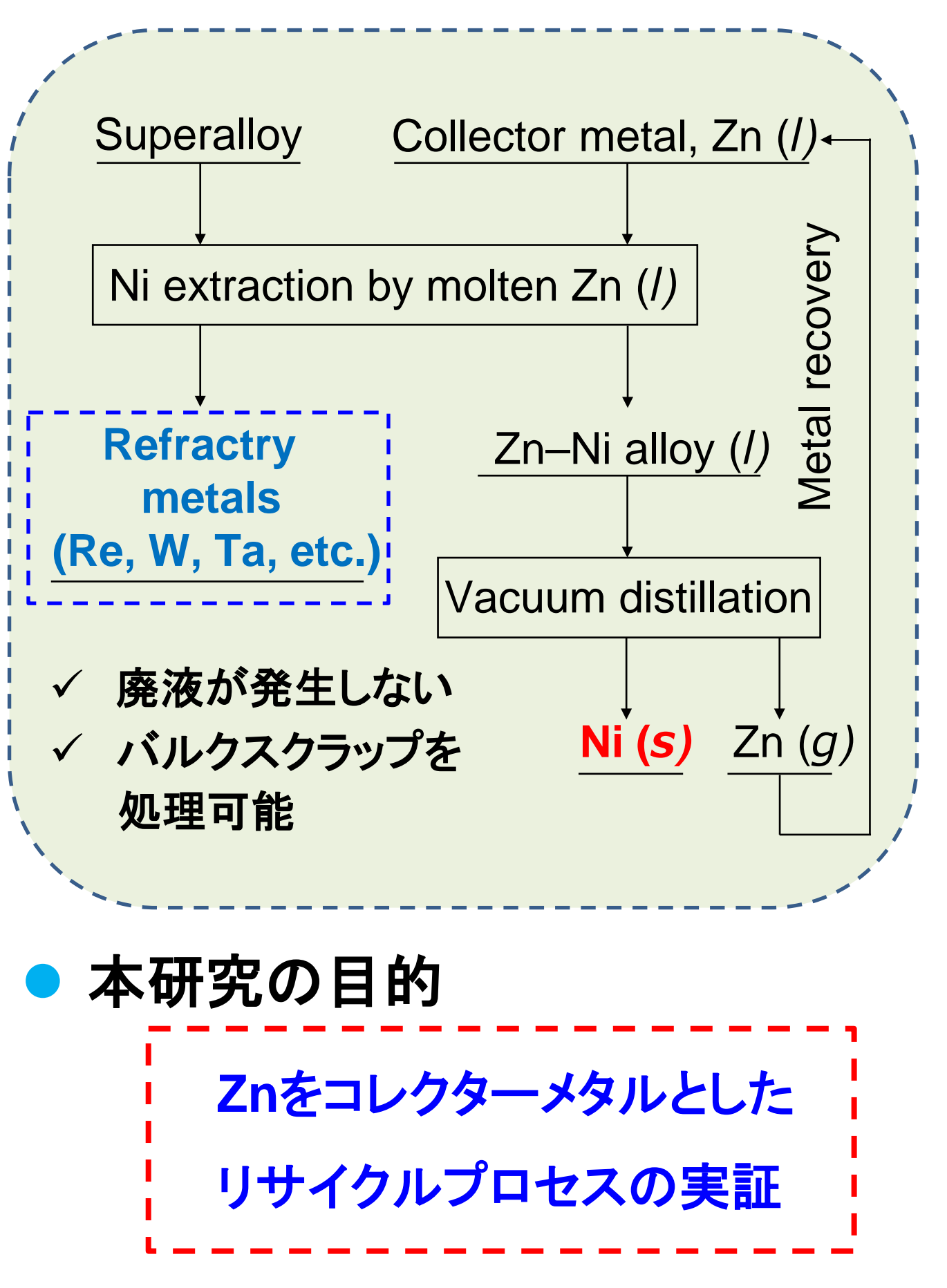


超合金インゴットの大部分は切削屑となる

● 従来のリサイクルプロセス



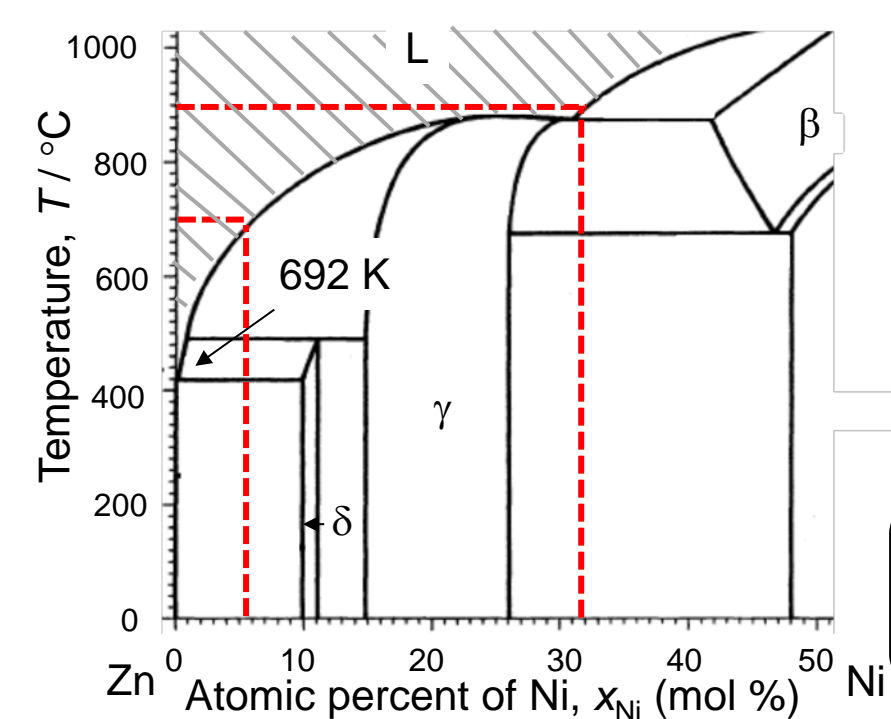
● 本研究で提案する新しい環境調和型リサイクルプロセス



熱力学的考察

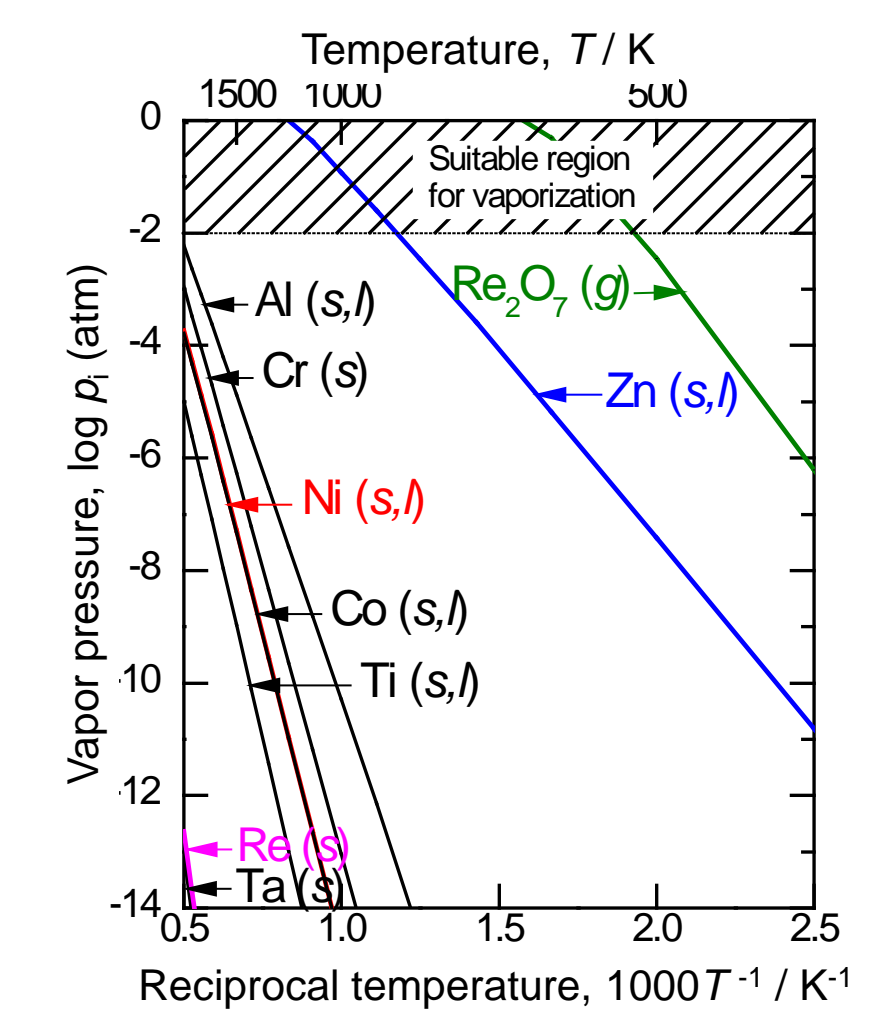
● ZnをコレクターメタルとしたNi抽出

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 mol%)
 - Niと金属間化合物を作る

超合金中のNiを効率良く抽出可能と予想



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

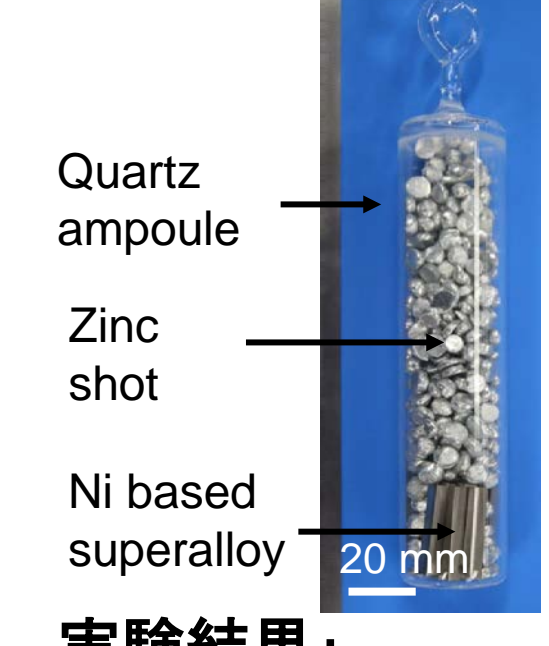
真空蒸留によりZnの分離・回収が可能と予想

※ Reは酸化すると揮発性のRe₂O₇となるため、真空もしくは不活性雰囲気下でZnを揮発分離させる必要がある。

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 (< 2 Pa) し、1173 Kで6 hr熱処理を行った。



実験条件

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

実験結果:

- > 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Zn中に完全に消失

Exp. # 7における組織観察結果

各相の組成分析結果 (SEM-EDS)

Phase	Concentration of element i, C _i (mass%)									
	Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn	
ZnNi ^a	14.2	1.1	1.7	0.3	0.4	0.3	0.0	0.0	82.0	
Zn ^a	1.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	98.1	
NiAl ₃ Co ₃ ^b	50.6	8.0	0.9	1.9	0.9	6.9	0.0	1.4	29.5	
WRe ₂ Ta ₂ ^b	2.3	0.7	5.1	20.6	49.2	0.2	21.7	0.3	0.1	
ZnNi ₃ ^b	27.0	1.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	70.9	

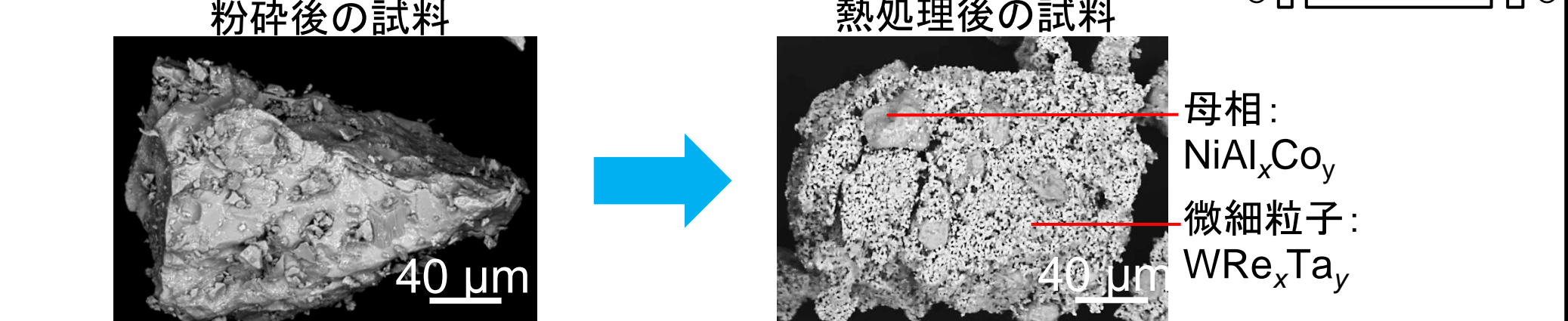
ReはTaやWなどと金属間化合物を形成し、下部に濃縮

● WRe_xTa_yとZnの揮発分離

実験方法:

- 試料調整: Exp. #7で得られたRe濃縮部 (試料下部, WRe_xTa_y, NiAl₃Co₃, ZnNi_x領域) 7.0 g を粒径150 μm程度に粉碎
- 真空雰囲気 (< 8 Pa) で1173 K, 6 hr保持

実験結果:



Zn揮発分離実験の代表的な結果 (XRF)

Sample	Concentration of element i, C _i (mass%) ^a									
	Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn	
Pulverized powder	24.3	3.9	2.5	2.2	n.d.	N.D.	n.d.	0.4	66.8	
Residue in crucible	58.2	10.2	6.9	8.4	9.7	4.2	2.1	1.3	1.4	
Deposit at low temperature region	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).

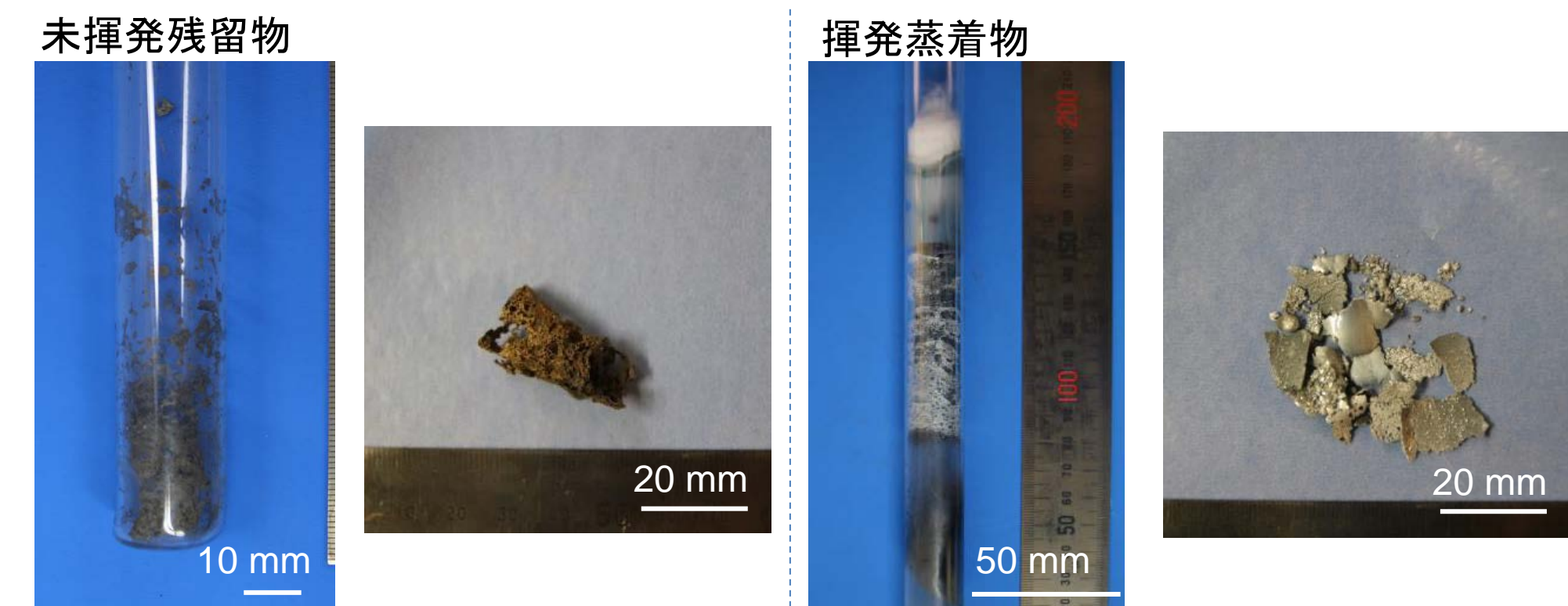
- > Znが除去され、WRe_xTa_yの微細粒子が附着したNiAl₃Co₃粒子が得られた。
- > この試料を高温酸化することで、ReをRe₂O₇として揮発分離できる可能性がある。

● ZnNi_x合金からのZn揮発分離

実験方法:

- 試料調整: Exp. #7で得られたNi濃縮部 (試料上部, Zn, ZnNi_x領域) を26.4 g切り出した
- 真空雰囲気 (< 8 Pa) で熱処理 1173 K, 3 hr

実験結果:



Zn揮発分離実験の代表的な結果 (XRF, SEM-EDS)

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。

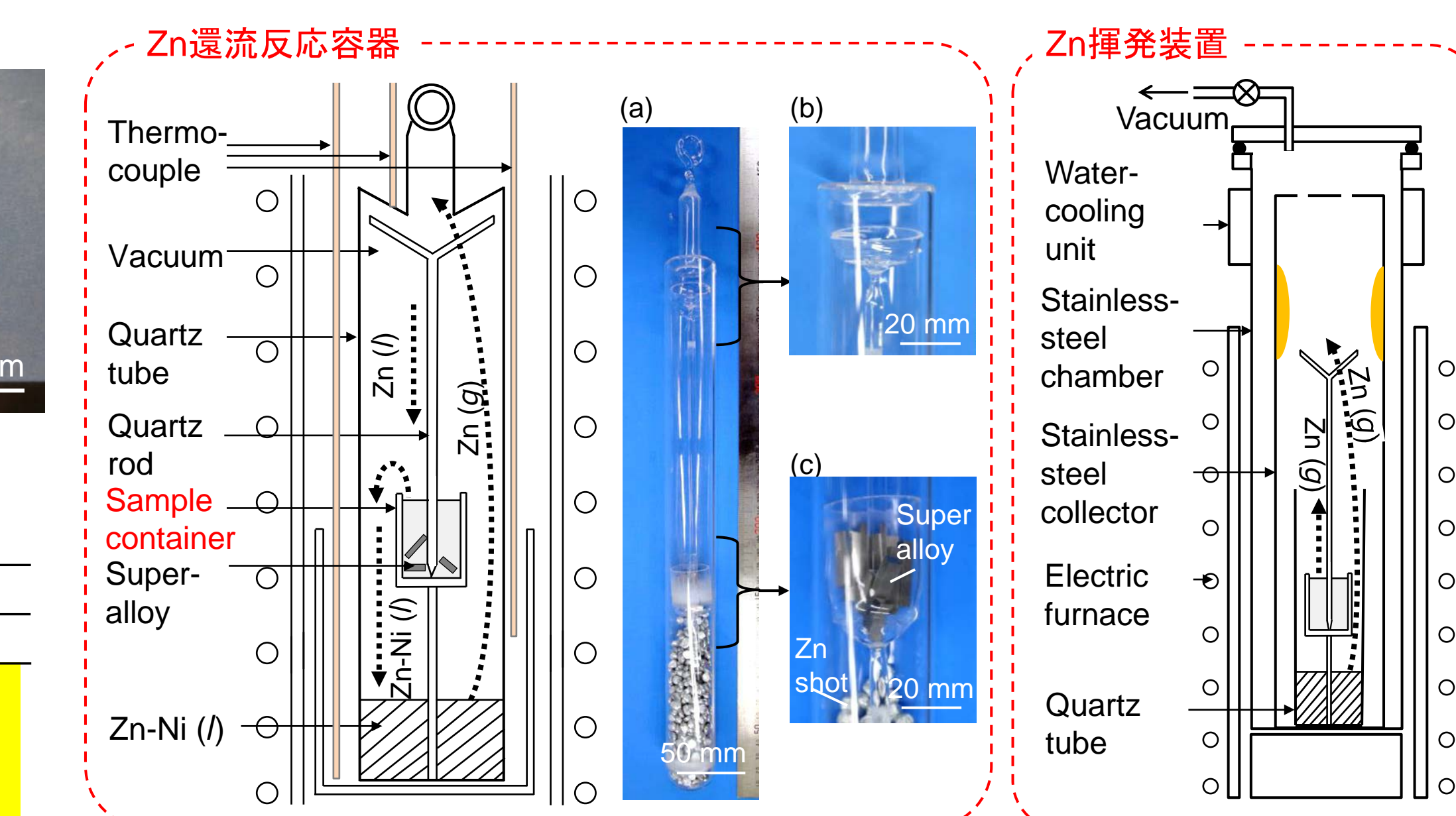
Zn還流反応容器によるNiとReの連続分離

目的:

超合金中のNiを連続的に抽出除去し、より効率良くReを濃縮するため、Znが還流する反応容器を独自に設計し、その有用性を検証した。

実験方法:

- Zn還流によるNiとReの分離実験: Zn還流反応容器内に短冊状のNi基超合金 (10 ~ 25 g) と Znショット (100 ~ 250 g) を真空封入 (< 2 Pa) した。サンプル容器周辺が1173 Kとなる温度分布で6 hrまたは12 hrの熱処理を行った。
- Zn揮発分離実験: Zn還流反応容器上部を切断し、下図のようにZn揮発装置内に装填し、サンプル容器周辺が973 Kもしくは1173 Kとなる温度分布で、12 hrの熱処理を行った。



実験条件

Exp. #	Zinc circulation					Zinc distillation	
	Weight of superalloy, W _{SA} / g	Weight of zinc, W _{Zn} / g	Mass ratio, W _{Zn} / W _{SA}	Temperature at Crucible, T _c / K	Temperature at Bottom, T _b / K	Temp., T _d / K	Time, t _d / hr
A	15.0	150.0	10.0	1173	1158	6	973
B	10.0	150.0	15.0	1173	1169	12	973
C	9.9	99.0	10.0	1173	1168	12	1115

T_c: Temperature at the crucible

実験結果:

- Znは反応容器上部で凝縮してサンプル容器に滴下し、超合金と反応した。
- 一定量のZnがサンプル容器に滴下すると、Znが激しく沸騰した。

Zn揮発実験後の反応容器底部から回収された試料の組成 (XRF)

Exp. #	Concentration of element i, C _i (mass%)									
	Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn	Fe
A	54.0	8.7	8.1	8.9	11.9	1.4	3.1	2.1	1.7	n.d.
B	56.2	10.5	6.8	8.2	11.3	1.0	2.6	2.1	1.3	n.d.
C	25.3	2.3	14.3	2.0	2.6	4.2	1.1	0.3	0.6	39.5

n.d: Not detected. Below the detection limit of the XRF (<0.01 mass%).

- > Zn還流反応容器を用いることで、Niを超合金から溶融Zn中に抽出するとともに反応容器下部へ運搬できた。
- > WRe_xTa_y粒子も、反応容器下部に存在した。(Znの沸騰により、サンプル容器内の溶融Znが激しく攪拌され、溶融ZnとともにWRe_xTa_y粒子も容器下部へ移動したと考えられる)

まとめ & 今後の展望

- 適切な条件でNi基超合金を溶融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NiAl₃Co₃合金を、重金属はWRe_xTa_y合金を形成することがわかった。
 - Zn還流によるNiの連続抽出が実験的に実証された。ただし、WRe_xTa_y粒子も反応容器の下部に移動していた。(Znの沸騰により、サンプル容器内の溶融Znが激しく攪拌されたことが原因?)
 - 今後はAr雰囲気下で制御可能なZn還流反応容器の設計およびそれを用いた実証実験を行う。
- ※ Ar雰囲気下では、サンプル容器内の溶融Znは沸騰しない。
Znの沸点 真空封入型容器中 ~ 700 K
Ar flow型容器中 1180 K