

---

若手ポスター発表【コアタイム】

## リサイクル

2015年9月8日(火) 16:00 ~ 17:30 メディアホール (愛媛大学)

---

### [PY-37] 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<sup>1</sup>, 岡部徹<sup>2</sup> (1.東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻, 2.東京大学 生産技術研究所)

キーワード：レアメタル, リサイクル, レニウム, ニッケル

ニッケル (Ni) 基超合金は、航空機のジェットエンジンや発電タービンなどに用いられており、高温強度を向上させるため、最新のNi基超合金にはレニウム (Re) やタンタル (Ta)、タングステン (W) などのレアメタルが添加されている。現在、Ni基超合金からのNiや他のレアメタルの分離・回収は、主に湿式処理により行われているが、長時間で多段の工程を要し、また、多量の廃液が発生することが問題となっている。本研究では、熔融金属を抽出剤として用いた高温乾式プロセスにより、NiとReを分離し、廃液を排出しない環境調和型の新しいリサイクルプロセスの開発を目指した。Niに対して化学的な親和力が大きい亜鉛 (Zn) を熔融金属として用いた結果、Ni基超合金スクラップからNiをZn-Ni合金として分離・回収し、ReやTa、Wなどの高価なレアメタルを残渣として濃縮することに成功した。また、得られたZn-Ni合金からZnを揮発分離した結果、高濃度のNiが得られた。

## 1. 緒言

ニッケル (Ni) 基超合金は、航空機のジェットエンジンや発電タービンなどに用いられている。また、最新の Ni 基超合金には高温強度を向上させるため、レニウム (Re) やタンタル (Ta)、タングステン (W) などのレアメタルがそれぞれ 3~7 %ほど添加されている。これらの添加元素の中でも、特に希少かつ高価な元素が Re である。Re の産出国はチリなど特定の国に大きく偏っており、また、モリブデン (Mo) や銅 (Cu) の副産物として限られた量しか生産されない [1, 2]。このため、Re は需要に対し供給を調整することが難しく、価格が高騰するリスクを常に有している。一方で、航空機および発電産業の発展に伴って、今後も Ni 基超合金用に Re の需要は増大すると予測されている [2]。したがって、資源セキュリティおよび資源の安定供給の面から、スクラップ等から Re を効率的に回収するリサイクル技術の開発は重要である。

現在、Ni 基超合金スクラップの一部は、超合金を鋳造する際に原料とともに溶解し、再利用されている [3]。しかし、タービンプレードの組成は定められた規格を厳重に守る必要があり、スクラップを原料として再利用すると、鋳造する超合金の組成制御が困難となる点が問題である。また、Ni 基超合金スクラップは多量にニッケルを含んでいるため、ステンレス鋼の製造における添加剤としてカスケード利用されることもある [4]。しかし、この方法では、Re や Ta などの希少かつ高価なレアメタルが有効利用されない。湿式処理を用いる Ni 基超合金リサイクルは、Ni や他のレアメタルの分離精製能が高く、有価なレアメタルの多くが再利用される。しかし、湿式処理では、長時間かつ多段の工程を要することや多量の廃液が発生することが問題となっている [4-9]。

以上の背景から、廃液を排出せずに超合金中からレアメタルを分離するシンプルなプロセスの開発が望まれている。本研究では、図 1 に示すように、溶融金属を抽出剤(コレクターメタル)として用いた高温乾式プロセスにより、Ni と Re を分離し、廃液を排出しない環境調和型の新しいリサイクルプロセスの開発を目指した。

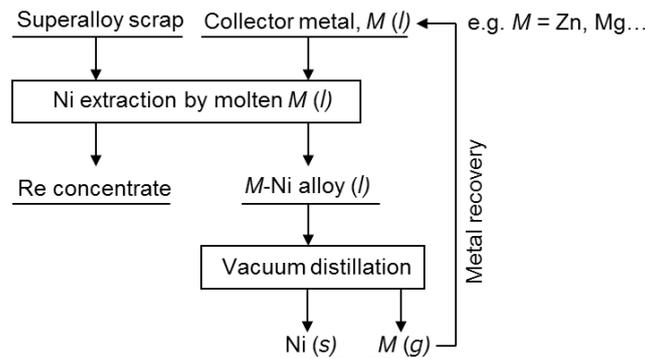


図 1 ニッケル基超合金スクラップからニッケルとレニウムを回収する新規リサイクル法のプロセス図。

## 2. 実験方法

### 2.1. Zn を用いた超合金からの Ni と Re の分離

Ni に対して化学的な親和力が強い亜鉛 (Zn) をコレクターメタルとして用い、Ni 基超合金からの Ni と Re の分離を試みた。試料には汎用的に使用されているニッケル基超合金 (CMSX-4, 組成は表 3 を参照) を用いた。短冊状に加工した超合金 (3~53 g) と Zn ショット (3.2~212 g) を石英管中に真空封入した。装填する Zn の量は、超合金の質量  $n_{SA}$ 、に対して Zn の質量  $n_{Zn}$  が  $n_{SA}:n_{Zn}=1:1, 1:4, 1:9$  になるように調整した。真空封入した試料を 973 K あるいは 1173 K に保持した炉に挿入し、それぞれ 6 hr 加熱処理した。実験条件を表 1 に示す (Exp. #1~7)。熱処理後の試料の断面は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて組織観察を行い、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) を用いて化学組成を調べた。

### 2.2. 亜鉛還流型反応容器を用いた超合金からの Ni と Re の連続分離

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。図 2 に反応容器の模式図と写真を示す。円径約 27 mm、長さ約 450 mm の石英反応容器の底に Zn ショット (250 g) を装入するとともに、石英つば内に短冊状に切り出した超合金 (25 g) を設置した。超合金の質量と Zn の質量の比は  $n_{SA}:n_{Zn}=1:10$  になるように調整した。反応容器の下部が 1123~1173 K、上部が 807~830 K 程度となる温度分布で 6 hr の熱処理を行った。実験条件を表 1 に示す (Exp. #8)。熱処理後に反応容器下部に蓄積された Zn を回収し、XRF により含有元素の定性分析を行った。

### 2.3. Zn-Ni 合金からの Ni と Zn の揮発分離

上記の実験 (Exp. #7) で得られた Zn-Ni 合金から Zn を揮発させ、高純度の Ni を回収する実験を行った。 $n_{S.A.}:n_{Zn}=1:4$  に調整し、炉温 1173 K で 3 hr 熱処理して得られた試料の上部 (26.4 g) を切り出し、縦長の石英反応管 (円径約 19 mm, 長さ約 600 mm) の底に装填した。これを真空中で、石英反応管上部を空冷しながら、試料付近の温度が 1173 K になるように調整し、6 hr の熱処理を行った。熱処理後に回収した金属の化学組成を蛍光 X 線分析 (XRF) により調べた。

表 1 実験条件

Exp. #	Weight of superalloy <sup>a</sup> , $w_{S.A.} / g$	Weight of zinc <sup>b</sup> , $w_{zinc} / g$	Mass ratio, $w_{zinc} / w_{S.A.}$	Mass ratio <sup>a</sup> , $w_{zinc} / w_{Ni}$	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)
8	25.1	251.0	10.0	16.5	1171 / 1135 <sup>c</sup>	6, zinc circulation	Furnace cooling (cool to 373 K for 10.5 hr)

a: This alloy is MASTER INGOT of ICMSX - 4 (certification number: BV-2234-1-1), provided by IHI Master Metal. Co. Ltd.

This alloy was produced by means of three times vacuum melting.

Concentration of Ni in superalloy is 60.6 mass%.

b: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Catalog No. 262-00045.

c: Bottom of the container was held at 1171 K, quartz crucible where superalloy and zinc reacted was held at 1135 K.

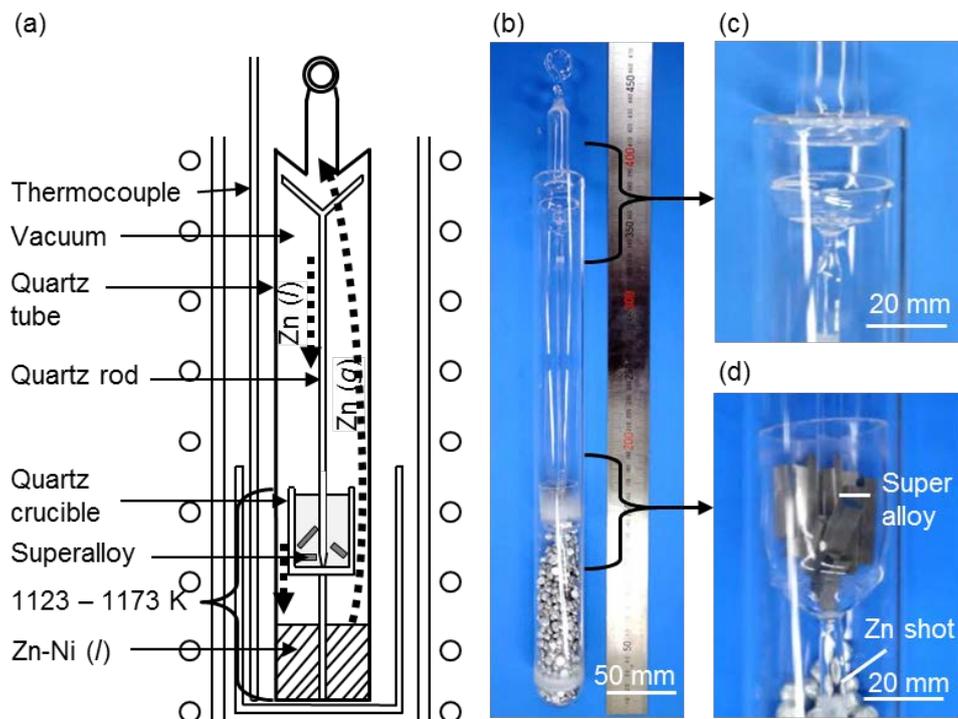


図 2 (a) 亜鉛還流型反応容器の模式図、(b) 反応容器の全体像、(c) 亜鉛凝縮部、(d) 超合金試料担持部。反応容器上部は亜鉛が凝縮し、かつ、液体亜鉛が石英棒を伝って超合金試料担持部に滴下するよう工夫した。超合金試料担持部に滴下した亜鉛は、超合金と反応するとともに、るつぼの容量を超えると反応容器の底へとオーバーフローした。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1. Znを用いた超合金からのNiとReの分離

超合金と亜鉛の質量比が $n_{\text{SA}}:n_{\text{Zn}}=1:1, 1:4, 1:9$ になるように真空封入した試料を、973 Kあるいは1173 Kで6 hr熱処理した結果、炉温973 Kではいずれの組成比でも試料はZn中にほとんど溶解しなかったが、炉温1173 Kでは上記三つの組成比全てで短冊状のスクラップ試料が液体Znと反応し完全に消失した。図3に $n_{\text{SA}}:n_{\text{Zn}}=1:4$ に調整し、炉温1173 Kで6 hr熱処理を行った試料の断面およびSEMによる観察像を示す。表2にEDSによる図3中の各組織の分析結果を示す。なお、表中の分析値はEDSやXRFによる分析結果であるため、多くの誤差を含む。表2より、熱処理後に回収された試料の上部では、Zn中にZnとNiの金属間化合物相が析出したことがわかった。金属間化合物相中には、コバルト(Co)やクロム(Cr)、などの元素も含まれていた。また、回収された試料の下部では、Zn-Ni母相中に $\text{NiAl}_x\text{Co}_y$ や $\text{WRe}_x\text{Ta}_y$ といった金属間化合物相が観察された。比重の大きいReは固体の $\text{WRe}_x\text{Ta}_y$ として熔融金属中で沈降すると考えられるため、Znをコレクターメタルとして利用することにより、スクラップ中のReを濃縮分離できることがわかった。

#### 3.2. 亜鉛還元型反応容器を用いた超合金からのNiとReの連続分離

図2の亜鉛還元型反応容器内に超合金とZnを装填し、反応容器の下部が1171 K、超合金を担持している石英るつぼが1135 K程度となる温度分布で6 hr保持したところ、Znが反応容器上部で凝縮し、石英棒を伝って石英るつぼ内に滴下することが確認された。また、石英るつぼ内に滴下したZnは、超合金と反応するとともに、るつぼの容量を超えると反応容器の底へとオーバーフローした。熱処理後に反応容器下部に蓄積されたZnを回収し、XRFにより組成分析を行った結果を表2に示す。表2より、反応容器下部に蓄積されたZnにはNi、Co、Crが含まれることが確かめられた。Re、Ta、Wなどの重金属は反応容器下部のZn中に存在していなかったことから、本手法を用いることで、超合金中のNiを連続的に抽出除去し、石英るつぼ内の残渣としてReを濃縮分離できると考えられる。

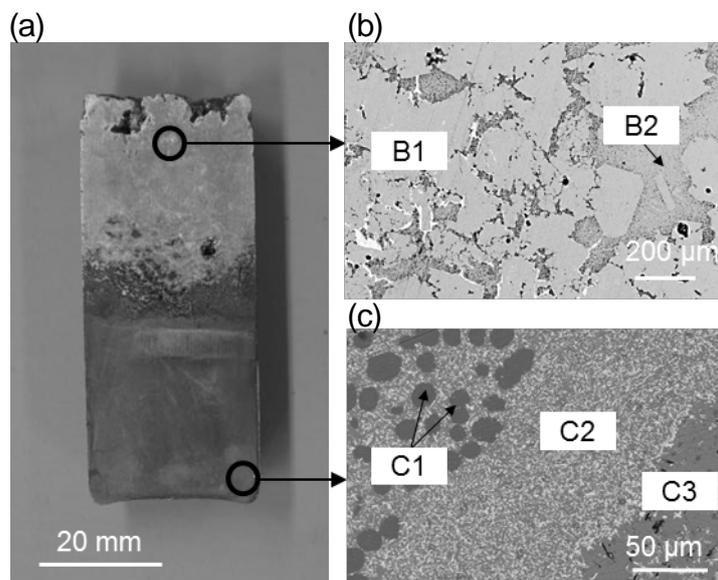


図3 (a) 亜鉛と合金化後の試料の断面写真、(b, c) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察写真 (Exp. #7)。各相の分析結果は表2を参照。

表2 亜鉛を用いたニッケル抽出実験の代表的な結果 (Phase は図3 参照)

Exp. #	Phase	Concentration of element $i$ , $C_i$ (mass%)								
		Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Zn
7 <sup>a</sup>	B1	14.2	1.1	1.7	0.3	0.4	0.3	0.0	0.0	82.0
	B2	1.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	98.1
	C1	50.6	8.0	0.9	1.9	0.9	6.9	0.0	1.4	29.5
	C2	2.3	0.7	5.1	20.6	49.2	0.2	21.7	0.3	0.1
	C3	27.0	1.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	70.9
8 <sup>b</sup>	Bottom of the container	8.2	1.2	0.7	n.d	n.d	N.D	n.d	n.d	90.0

a: Analyzed by EDS.

b: Analyzed by XRF.

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

N.D: Not detected. Below the background (<3 $\sigma$ ).

### 3.3. Zn-Ni 合金からの Ni と Zn の揮発分離

超合金と亜鉛の質量比を  $n_{\text{S.A.}}:n_{\text{Zn}}=1:4$  に調整し、炉温 1173 K で 3 hr 熱処理して得られた試料(Exp. #7)の上部 (Zn と Zn-Ni 金属間化合物が存在している領域、図3における(b)の領域) を切り出して縦長の石英反応管の底に装填し、試料付近を 1123 ~ 1173 K となるように 3 hr 熱処理した結果、石英反応管の低温部には試料から揮発した金属が凝集し、高温部にはスポンジ状の金属が残留していた。表3に、Zn-Ni 合金からの Ni と Zn の揮発分離実験において、低温部に析出した金属と高温部に残留したスポンジ状の金属の XRF 分析結果を示す。表3より、低温部で凝縮した金属は Zn であり、Zn-Ni 合金を十分な温度勾配のある炉で熱処理することにより、Zn を揮発分離できることが実証できた。また、生成したスポンジ状の金属中には、元のスクラップと比べて高い濃度で Ni が含まれていたものの、Cr や Al、Co などの元素も含まれることがわかった。また、スポンジ状の金属の表面には Al が濃縮したのに対して、金属の内部には Cr や Co が多く含まれていることがわかった。回収された Ni をさらに高純度化するためには、Cr や Al を酸化処理などを用いて分離する工程が必要となる。

表3 亜鉛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 <sup>a</sup>	83.6	8.0	4.0	-	-	3.9	-	0.3	0.2
	Surface <sup>b</sup>	78.2	6.2	1.8	0.9	0.7	11.9	0.0	0.3	0.0
	Cross section <sup>b</sup>	84.1	7.8	4.5	0.7	1.2	0.8	0.6	0.3	0.0
Deposit at low temperature region	Surface <sup>a</sup>	n.d	N.D	N.D	n.d	n.d	n.d	n.d	N.D	100.0
Superalloy <sup>a</sup> (Initial)	-	60.6	9.7	6.5	6.5	6.4	5.6	3.0	1.0	0.0

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

N.D: Not detected. Below the background (<3 $\sigma$ ).

a: Analyzed by XRF.

b: Analyzed by EDS.

### 3. 結言および今後の方針

Ni に対して化学的な親和力が大きい Zn をコレクターメタルとして用いた結果、Ni 基超合金スクラップから Ni を Zn 中に抽出し、Re や Ta、W などの高価なレアメタルを合金化させ、濃縮分離できることがわかった。得られた Zn-Ni 合金から Zn を揮発分離した結果、元のスクラップと比べて高濃度の Ni が得られた。また、Zn を容器内で還流させ、超合金中の Ni を連続的に抽出し、残渣として Re を濃縮分離できることがわかった。

今後は抽出効率の向上や、得られる Ni の高純度化を目指すとともに、得られた WRe,Ta<sub>2</sub>合金からの Re の酸化揮発分離について検討を進める。また、真空封入型の反応容器について Zn 還流の最適条件を調査するとともに、非密閉型の Zn 還流反応容器の開発とそれを用いた高効率の Ni 抽出および合金中の有価レアメタルの分離・濃縮技術の開発を目指す。乾式法によるリサイクルプロセスは、廃液が発生しないだけでなく、多量のスクラップを高速で処理できるというメリットもあり、今後の発展が期待されている。

#### 【参考文献】

- [1] F. Habashi: “*Handbook of Extractive Metallurgy*”, vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1997.
- [2] “Global Industry Markets & Outlook 9th Edition 2013”, Roskill Information Services Ltd, 2013.
- [3] R. R. Srivastava, M. S. Kim, J. C. Lee, M. K. Jha, and B. S. Kim: “Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges”, *Journal of Materials Science*, vol. 49, 2014, pp. 4671-4686.V.
- [4] V. Stoller, A. Olbrich, J. Meese-Marktscheffel, W. Mathy, M. Erb, G. Nietfeld and G. Gille: “Process for electrochemical decomposition of superalloys”, U.S. Patent, US2003/0136685 A1, 2003.
- [5] P. T. Brooks, G. M. Potter, D. Martin: “Chemical reclaiming of superalloy scrap”, US Bureau of Mines, RI 7316, 1969.
- [6] L. D. Redden, R. D. Groves, D. C. Seidel: “Hydrometallurgical recovery of critical metals from hardface alloy grinding waste”, US Bureau of Mines, RI 9210, 1988.
- [7] J. B. Hiskey and J. Snowberger: “Electrochemical Dissolution of Rhenium Bearing Super Alloys”, *Rare Metal Technology* 2014, TMS 2014, 2014, pp. 155-162.
- [8] H. E. Hilliard: “Recycling superalloy scrap by vapor phase zinc embrittlement”, U.S. Patent, 4,718,939, 1988.
- [9] P.D. Lavery, G. B. Atkinson, D. P. Desmond: “Separation and recovery of metals from zinc-treated superalloy scrap”, US Bureau of Mines, 1989.