高温における Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系の相関係とネオジム磁石のリサイクルへの応用

和田 浩樹^{1,*} 荒井 誠也² 小川 和宏² 山口 勉功¹

¹ 早稲田大学 創造理工学部 環境資源工学科

² 日産自動車株式会社 材料技術部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 9 (2021), pp. 359-365

© 2021 The Japan Institute of Metals and Materials

High Temperature Phase Relations of the Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Pseudo Binary System and Their Application to Recycling of Neodymium Magnets

Hiroki Wada^{1,*}, Masaya Arai², Kazuhiro Ogawa² and Katsunori Yamaguchi¹

¹ Department of Resources and Environmental Engineering, School of Creative Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555

² Materials Engineering Department, Nissan Motor Co., Ltd., Atsugi 243-0192

A high temperature recycling process of neodymium magnets using B_2O_3 flux has been reported. However, the B_2O_3 flux shows a poor fluidity of the slag. For this purpose of solving the problem, present work considers the use of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ with lower viscosity than the B_2O_3 flux.

The phase equilibria for the Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pseudo binary system was investigated in the temperature range from 1460 K to 1780 K. We found that this pseudo-binary system forms the homogeneous melt in the concentration range of from 16 mass % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ to 20 mass % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and over 55 mass % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ at 1673 K. Based on the determined this diagram, the feasibility study of the recycling process of the neodymium magnets using $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux was carried out 20 kg and 100 kg high frequency induction furnace. When neodymium magnets and an EV rotor were melted with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a carbon crucible, the rare earth elements of Nd, Pr, Dy and Tb in the magnets and rotor were enriched to the $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ slag phase and the iron in the magnets and the rotor were contributed to the Fe-C alloy phase. The oxalate precipitation method was used for the recovered Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ slag, more 99 mass % purity ratio of RE_xO_y was recovered. [doi:10.2320/jinstmet.J2020062]

(Received December 22, 2020; Accepted May 18, 2021; Published July 16, 2021)

Keywords: rare-earth recycling, neodymium magnet, phase diagram, slag

1. 緒 言

近年、HV や EV などの環境対応車の生産が増加している。それに伴いモーターに使用されるネオジム磁石の需要が拡大している。ネオジムは希土類元素(レアアース)と呼ばれる元素群に属しており、その各元素は化学的な性質が類似することから、地殻中に共存して賦存し、同時に採掘・精錬されるため、複数の希土類元素が同時に得られる。産出地域によって鉱石中に含まれる希土類各元素の品位は大きく異なり、商業的な重希土類元素の採掘・精製は中国の南部に集中している。その世界最大の希土類元素の供給国である中国が 2010 年に実質的な輸出禁止措置を実施した際には、日本などに供給障害が発生し、軽希土類元素と重希土類元素の価格は 10-100 倍近く高騰した。こうした一時的な希土類元素資源の供給障害が起きた状況でも、希土類元素の需要に対する一定の供給能力を確保するために国内におけるネオジム磁石のリサイクルプロセスを確立させる必要がある。

現在、製品として使用された後の廃棄された市中屑のネオ

ジム磁石のリサイクルはほとんど行われていない。一方で、磁石の製造工程で発生する工程内屑に関してはリサイクルが行われている。ネオジム磁石のリサイクル方法は Adachi¹⁾, Nakamura²⁾, Machida³⁾や Okabe ら⁴⁻⁷⁾により取り纏められているが、酸化物や塩化物などとして回収し、希土類元素の製錬原料とする「素材再生法」、磁石として回収し、そのまま再利用する「磁石再生法」、回収した磁石を再溶解、組成調整することで磁石合金として再生する「合金再生法」に大別される。現在、工程屑のネオジム磁石のリサイクル方法は「素材再生法」の 1 つである磁石廃棄物を酸で溶解する湿式プロセスが採用されている⁸⁻¹⁰⁾。

ネオジム磁石が市中屑として廃棄されている要因として、リサイクルを行うよりも中国などから希土類元素金属もしくは化合物を購入した方が安価であるという背景がある。しかしながら、希土類元素のリサイクルによる環境負荷に比べて、採掘から製錬し、製品を製造する工程で発生する環境負荷は大きいことが知られており、近年、多くのネオジム磁石のリサイクルプロセスが提案されている。乾式プロセスを用いるリサイクル法としては、塩素やヨウ素により希土類元素を選択的に揮発分離する方法¹¹⁻¹⁵⁾、希土類元素を選択的に塩化物として回収する方法¹⁶⁻²⁰⁾、溶融塩に希土類元素を抽出し、溶融塩電解により金属として回収する方法²¹⁻²⁵⁾、Mg や

* 早稲田大学大学院生、現在：住友金属鉱山(株) (Graduate Student, Waseda University, Present address: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

Ag などの熔融金属を溶媒として用いて希土類元素を抽出する方法²⁶⁻³⁰⁾などが報告されている。また、磁石中の希土類元素を熔融酸化物(スラグ)として回収する方法として、希土類酸化物のフラックスとして B_2O_3 を用いる方法³¹⁻³⁸⁾や、 $CaO-B_2O_3$ 系フラックス³⁹⁾やケイ酸塩⁴⁰⁾、酸化鉄⁴¹⁾などをフラックスとして用いる方法などが報告されている。 B_2O_3 系フラックスを用いた方法は、前述の Saito ら³¹⁾より提案されていた。筆者の 1 人はその手法を発展させ、 $Nd_2O_3-B_2O_3$ 2 元系の二液相分離を利用し、ネオジム磁石から希土類元素を熔融酸化物として回収する方法を報告した^{37,38)}。しかしながらスラグ相中のホウ素は排水規制元素であり、その使用量の低減が望まれる。また B_2O_3 融体は粘性が高く⁴²⁾、 $Nd_2O_3-B_2O_3$ 2 元系の二液相分離を用いた場合、炉体を傾動しスラグを回収する際に、 B_2O_3 が富化したスラグ相は粘性が高く流動性が悪いいため、融体で B_2O_3 が富化したスラグ相と希土類元素が富化したスラグ相をそれぞれ分離して回収することが困難なことがあった。

そこで本研究では、より実用的なプロセスを目指し、 B_2O_3 より粘性の低下が見込まれる $Na_2B_4O_7$ をフラックスとして用いた熔融処理により、ネオジム磁石から希土類元素をスラグ相へ分離・濃縮することを目的とし、基礎研究として $Nd_2O_3-Na_2B_4O_7$ 擬 2 元系状態図の高温での相関係を 1460–1780 K の温度範囲で実験により決定した。次いで得られた擬 2 元系状態図に基づき、20 kg および 100 kg を溶解可能な高周波誘導炉を用いてネオジム磁石およびネオジム磁石を含有する電気自動車の駆動用モーターの回転子から希土類元素を分離・濃縮し、回収することが可能であるかを調べた。なお、 $Nd_2O_3-Na_2B_4O_7$ 擬 2 元系状態図および $Na_2B_4O_7$ をフラックスとして用いたネオジム磁石のリサイクルに関する報告は見当たらない。

2. 実 験 方 法

目的組成になるように純度 99 mass% 以上の Nd_2O_3 と $Na_2B_4O_7$ を秤量、配合し、質量 1 g に調製した試料を内径 7 mm、高さ 25 mm、純度 99.9 mass% の白金のつばに入れ、電気炉に設置した。試料を大気雰囲気下で 1460–1780 K の温度範囲で 2 h 保持し、その後、試料を水冷した。得られた試料は白金のつばごと鉛直方向に切断し、目視で試料の熔融状況を確認した後、粉碎して XRD 分析で平衡相の同定を行った。さらに SEM にて組織観察を行い、均一融体か固液共存かの判別を行った。固相と液相が分離可能な試料は、液相を ICP-OES で化学分析し、液相線を決した。

実験で決定された $Nd_2O_3-Na_2B_4O_7$ 擬 2 元系状態図に基づき、炭素系をつばを有する 20 kg および 100 kg 高周波誘導炉を用いて、ネオジム磁石または EV モーターの回転子の希土類元素を $Nd_2O_3-Na_2B_4O_7$ 系スラグに、磁石と回転子の鉄分を Fe-C 系合金として分離、回収する実験を行った。Table 1 に使用した炭素系ルツボの形状と組成を、Table 2 には実験に用いたネオジム磁石および EV モーターの回転子のネオジム磁石の組成を示す。回転子 1 台の質量は 15.5 kg であり、回転子は 1.8 kg のネオジム磁石、4 kg の回転シャフトを含む電磁鋼板などの鉄系材料 13.7 kg で構成されている。なお、シャフトと電磁鋼板の成分と組成は秘密保持により示すことができない。

実験はネオジム磁石と 4–5 mass% C の銑鉄または純度 95 mass% 以上の電解鉄粉、純度 99.4 mass% C の加炭材、純度 99 mass% 以上の Fe_2O_3 と $Na_2B_4O_7$ を用いた。銑鉄を使用したのは試料の昇温を促進するためである。特に電磁鋼板が使用されている回転子は誘導電流が生じがたく、昇温に時間を有する。 Fe_2O_3 は磁石中の希土類元素を酸化する目的で使用了。 Fe_2O_3 の添加量は、式(1)で示される磁石中の希土

Table 1 Carbon crucibles using high frequency induction furnace.

Furnace capacity	Model	Height /mm	Caliber /mm	Bottom diameter /mm	Capacity /L	Components			
						C	Al_2O_3	SiO_2	SiC
20 kg	Clay bond #8	173	135	85	1.3	69.7	12.3	18.0	-
100 kg	Phoenix CD 100HP	515	269	194	17	30~55	-	-	30~50

Table 2 Composition of the neodymium magnets.

Type	mass%					
	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Fe
Neodymium magnet	18.9	7.5	5.9	0.1	1.0	66.6
Neodymium magnet in EV rotor	21.0	2.5	5.0	0.4	Bal.	

類元素を酸化するのに必要な量、炭素の添加量は、磁石と電磁銅板と酸化鉄中の金属鉄に対して 6 mass% C になるように量を決定した。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ はネオジム磁石に含まれる RE(Nd, Dy, Pr, Tb) を酸化物に換算し、得られた状態図に基づき、液相領域での実験を行うため、19 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ または 60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ になる量とした。誘導炉を用いた溶解実験の試薬量、後述する傾注時の温度などの条件を Table 3 に示す。

実験操作は溶解炉に組み込まれている炭素系るつぽにネオジム磁石またはモーター回転子を銑鉄と共に挿入し、加熱溶解した。磁石または回転子の溶融を確認後、 Fe_2O_3 を添加して磁石中の希土類元素を酸化した。その後、フラックス成分である $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加し、0.5 h 保持し、炉体を傾動し、炉からスラグと溶鉄を鉄製の容器に傾注、回収した。回収後のスラグ相と鉄相の各成分濃度を ICP-OES で測定した。なお、スラグ相の SiO_2 は重量法で、鉄相の炭素濃度は SEM-EDS で決定した。

得られたスラグ相は $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩酸で浸出した後、溶液中の希土類イオン量に対して、希土類シュウ酸塩を形成するために必要な化学量論量の 2 倍のシュウ酸イオンを $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ シュウ酸溶液として添加した後、 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ アンモニア水を加えて $\text{pH} = 2$ に調整した。生成したシュウ酸塩の沈殿物は濾過により回収し、乾燥した後、白金るつぽ内で 1173 K、0.5 h 焼成し、希土類酸化物として回収した。得られた希土類酸化物の組成は ICP-OES による化学分析で決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系状態図

試薬の Nd_2O_3 と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を白金るつぽ内で 1460–1780 K で加熱し、急冷組織の観察から相関係と液相線の決定を試みた。一例として、1623 K で溶融保持後、急冷をした Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系試料の鉛直方向の断面写真を Fig. 1 に示す。37.4 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、50 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、57 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試

料は白色の固相が確認できるが 60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、72 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料は透明であり、均一スラグが冷却されてガラス化していることがわかる。Fig. 2 には 1623 K から急冷した 50 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と 60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料の XRD の分析結果を示す。50 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料では NdBO_3 の結晶が観察されたが、60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料はガラス質であり、結晶相が確認されなかった。また、57 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のように固相と液相の相分離が可能な場合は、液相を ICP-OES により化学分析し、液相線を決定した。本実験により決定された 1460–1780 K における Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系の液相線を Fig. 3 に示す。図中、黒丸は ICP-OES により決定された液相線組成を、四角は SEM による組織観察と XRD による相の同定の結果を示す。1673 K では 16–20 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の濃度範囲で均一融体相の存在が確認できた。16 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 以下において液相は Nd_2O_3 固相と平衡していた。一方、20 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の液相と平衡する固相は NdBO_3 化合物ではなく、Na を含む $\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{B}_z\text{O}$ の 3 元化合物であった。SEM-EDS や XRD にて相の同定を試みたが、EDS 分析では B 濃度が正確に測定することが困難であり、また、XRD の結果はデータベースと一致する化合物が見当たらず、相の同定ができなかった。また、55 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 以上の場合でも均一融体が存在していた。この液相線は Na を含まない NdBO_3 固相と平衡していた。 Nd_2O_3 - B_2O_3 2 元状態図⁴¹⁾と本実験結果に基づき、 Nd_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O 3 元系の相関係を Fig. 4 に示した。 Nd_2O_3 と平衡する液相は Na_2O が共存することにより Nd_2O_3 - B_2O_3 2 元系に比べて僅かに Nd_2O_3 の溶解度が大きくなることとわかる。一方、 NdBO_3 化合物と平衡する液相は Na_2O の共存により Nd_2O_3 - B_2O_3 2 元系に比べて溶解度が小さくなる。

3.2 ネオジム磁石と EV モーター回転子からの希土類元素の回収

本実験で決定された Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系の液相線に基づき、20 kg および 100 kg 溶解炉を用いてネオジム磁石と EV モーター回転子に含まれる希土類元素を回収することが可能

Table 3 Experimental conditions.

Run	Magnet type	Furnace capacity / kg	Target concentration / mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Magnet / kg	Fe / g	Fe-C alloy / kg	Carbon / g	Fe_2O_3 / g	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / g	Temperature /K
1	Neodymium magnet	20	60	1.53	-	-	65	388	861	1500
2	Neodymium magnet	20	19	1.52	150	-	89	215	110	1700
3	Neodymium magnet	100	60	9.94	-	10.0	538	2532	5588	Slag1680 Alloy1780
4	Neodymium magnet	100	19	10.1	-	2.4	543	2554	887	1523
5	EV rotor	100	18	-	-	7.1	470	404	130	1673

Fig. 1 Vertical section of the Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ slag at 1623 K. Fig. 2 XRD results. (a) 50 mass% Nd_2O_3 -50 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; (b) 40 mass% Nd_2O_3 -60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

であるか実験を試みた。本実験では5つの実験条件で溶解実験を行ったが、いずれの条件でも炉体を傾動し、スラグ相と合金相を炉から回収することが可能であった。比較として

Fig. 3 Liquidus lines and phase relations for the Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pseudo binary system. Fig. 4 Phase relations of the Nd_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O ternary phase diagram at 1623 K.

B_2O_3 フラックスを用いた予備実験では、スラグ相が傾注の途中で水飴のように糸状に伸びて凝固する現象が確認された。このことから B_2O_3 と比較して $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をフラックスとして用いたスラグ相は粘性が低く、回収に有利であることが確認できた。Fig. 5 に例として実験に使用した EV モーター回転子と、回転子を溶融し、傾注により回収したスラグ相と鉄相の写真を示す。また、Table 4 および 5 に ICP-OES を用いて決定した各実験条件における鉄相とスラグ相の成分濃度を

Fig. 5 Appearance of (a) EV rotor, (b) the recovered RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ slag, (c) the recovered Fe-C alloy.

をそれぞれ示す。Table 4 に示されるように Fe-C 系合金には、レアアースがほとんど含まれておらず、磁石中の希土類元素はスラグ相に移行したと考える。また、本処理により生成される Fe-C 合金中有の B 濃度は 0.6mass% 以下であり、 B_2O_3 フラックスを用いた報告^{37,38)}に比べて B 濃度が低いことが特徴的である。これは単独の B_2O_3 に比べて $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いることで、 B_2O_3 の活量が低下することに起因する。鉄相中の B は Fe_2B や FeB 化合物を生成し⁴³⁾、鉄の機械的強度を低下させる。回収された鉄の再利用を考える上では、鉄相中の B 濃度は低いことが望ましい。なお、本実験では固体電解質を用いた酸素濃淡電池で系の酸素分圧は測定していない。今、炭素るつぼの使用により炭素飽和とし、 CO 分圧を $p_{\text{CO}} = 1$ と仮定すると、熱力学平衡計算より実験温度 1500–1780 K で酸素分圧は $\log p_{\text{O}_2} = -17.0 \sim -15.7$ 程度になっていると推測される⁴²⁾。

Table 5 に示されるように、ネオジム磁石単体を溶融において、目標スラグ組成を 60mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とした場合、回収されたスラグ中の RE_xO_y の合計濃度は 32mass% 程度で、 B_2O_3 濃度は 39–47mass% であった。また、19mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の実験では、スラグ中の RE_xO_y が 60–65mass% で、 B_2O_3 濃度は 22mass% 程度であった。いずれの条件においても添加した $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックス量に対して、スラグ中の RE_xO_y 品位が低い。この理由は、るつぼに含まれる Al_2O_3 や SiO_2 がスラグ中に溶解したこと、磁石中の B が酸化され B_2O_3 としてスラグに移行したことなどが考えられる。

Table 4 Composition of the Fe-C alloys.

Run	mass%										
	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ni	Cr	Mn	Al	C	Fe+Si
1	N.D.	N.D.	0.010	N.D.	0.12	N.D.	0.013	N.D.	N.D.	7.6	Bal.
2	N.D.	N.D.	0.012	N.D.	0.39	N.D.	0.024	N.D.	N.D.	5.0	Bal.
3	0.006	N.D.	0.010	N.D.	0.59	N.D.	0.019	0.051	N.D.	7.4	Bal.
4	0.061	N.D.	0.026	N.D.	0.14	N.D.	0.024	0.029	N.D.	7.4	Bal.
5	0.057	0.012	0.020	N.D.	0.18	0.015	0.061	0.45	0.65	6.9	Bal.

Table 5 Composition of the Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ slag.

Run	mass%									
	Nd_2O_3	Dy_2O_3	Pr_2O_3	Tb_2O_3	B_2O_3	Na_2O	FeO	Al_2O_3	SiO_2	Total RE_xO_y
1	24.4	0.01	6.3	0.28	46.8	18.8	1.5	1.3	0.5	31.0
2	50.8	0.43	13.7	0.54	21.7	8.0	0.89	2.5	1.3	65.5
3	25.3	0.39	6.4	0.26	39.1	24.3	0.28	1.3	2.2	32.4
4	41.7	5.6	11.8	0.39	22.4	7.1	1.5	1.8	7.2	59.6
5	31.5	3.8	7.0	0.59	9.6	4.7	3.9	18.2	12.5	42.9

EV モーター回転子の溶融実験では、目標としたスラグ組成は 82 mass% RE_xO_y であったが、回収されたスラグ相中の RE_xO_y は 43 mass% 程度と目標組成より低い値となった。これは前述の理由に加えて、回転子の電磁銅板に含まれる成分の影響である。なお、スラグ中の希土類元素濃度の低下は、湿式法によりスラグから希土類元素を回収するうえで、スラグの酸浸出に用いる酸の使用量の増加に繋がる。しかしながら磁石中の希土類元素のスラグ相への移行率が高い値を示していれば、希土類元素の回収率には影響はしない。そこで各希土類元素の磁石からスラグ相への移行率を、磁石中の希土類元素の質量と溶鉄相の各希土類元素の濃度と質量から求め、Table 6 に示した。ここで、99.95%* と表記した箇所は溶鉄相中の希土類元素濃度が ICP-OES の分析下限以下であったため、分析限界の値を用いて算出した。各希土類元素とも 95-99.95% 程度のスラグへの移行率を示し、磁石中の希土類元素はスラグ中に濃縮されていることがわかる。

著者の 1 人は 1443 K で磁石と同質量の B_2O_3 フラックスを添加し、 Nd_2O_3 - B_2O_3 2 元系状態図⁴¹⁾の二液分離領域にて磁石中の希土類元素をスラグ相として回収できることを報告した^{37,38)}。スラグ中の B_2O_3 濃度は 76 mass% B_2O_3 程度であった。本研究のスラグ中の B_2O_3 濃度は 13-42 mass% で、 Nd_2O_3 - B_2O_3 2 元系の二液分離を用いた場合に比べて B 濃度は 1/6-1/20 程度となり、スラグ中の B を低減することができた。

EV モーター回転子と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを溶融して得られた RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグにシュウ酸塩沈殿を適用して希土類酸化物の高純度化を試みた。湿式処理により回収された RE_xO_y の写真を Fig. 6 に、ICP-OES の分析結果を Table 7 に示す。Nd, Pr, Dy, Tb 酸化物の濃度を合計した RE_xO_y の濃度は 99.3 mass% 程度を示した。

4. 結 言

本研究では、 Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系の液相線と相関係を決定し、得られた擬 2 元系状態図に基づき、ネオジム磁石および EV モーターの回転子から希土類元素を分離・濃縮して回収することが可能か実験を試みた。その結果、次のような知見が得られた。

(1) Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ スラグでは、溶融温度 1673 K 以上で 16-20 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ において均一な液相組成が得られることがわかった。また 55-67 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で、1473-1723 K の温度で均一液相が形成される。

(2) Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬 2 元系状態図に基づき、20 kg および 100 kg 溶解炉においてネオジム磁石および EV モーターの回転子から希土類元素の回収実験を行った。 RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Fig. 6 The rare earth oxide recovered from EV rotor.

Table 6 Migration rate of RE(Nd, Dy, Pr, Tb) elements from neodymium magnets to the slag.

Run	%			
	Nd	Dy	Pr	Tb
1	99.95*	99.95*	99.9	99.95*
2	99.95*	99.95*	99.8	99.95*
3	99.4	99.95*	99.7	99.95*
4	99.7	99.95*	99.5	99.95*
5	97.4	95.4	96.2	99.95*

Table 7 Composition of the recovered rare earth oxide.

mass%									
Nd_2O_3	Dy_2O_3	Pr_2O_3	Tb_2O_3	B_2O_3	Na_2O	FeO	Al_2O_3	SiO_2	Total RE_xO_y
78.5	9.4	16.8	1.3	N.D.	0.14	0.071	0.46	0.09	99.3

系スラグと Fe-C 系合金に分離し、磁石中の希土類元素はスラグに濃縮される。磁石と回転子の主成分である Fe と希土類元素を分離することができた。

(3) 回収された Fe-C 合金中の B 濃度は 0.6 mass% 以下であり、 B_2O_3 フラックスを用いた場合に比べて低い値を示す。これは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを使用することにより B_2O_3 の活量が低下することに起因する。

(4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いて生成された RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグにシュウ酸沈殿法を適用することにより、希土類酸化物の合計が 99 mass% 以上の RE_xO_y を回収することができた。

本研究は、自動車リサイクル高度化支援事業の助成を受け実施されました。ここに謝意を表します。

文 献

- N. Ishigaki and A. Oota: *An Overview of Functions and Applications of Rare Earths*, ed. by G. Adachi, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2006) p. 13.
- E. Nakamura: *Technology of Alternatives and Recycling of Rare Metals*, ed. by K. Halada and T. Nakamura, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2006) p. 296.
- K. Machida: *Kinzoku* **74** (2004) 385-395.
- T.H. Okabe: *Kinzoku* **77** (2007) 598-604.
- S. Shirayama and T.H. Okabe: *Molten Salts* **52** (2009) 71-82.
- O. Takeda and T.H. Okabe: *Metall. Mater. Trans. E* **1** (2014) 160-173.
- S. Shirayama and T.H. Okabe: *Metall. Mater. Trans. B* **49** (2018) 1067-1077.
- K. Koyama and M. Tanaka: *Proc. MMJ Fall Meeting*, B3-8, (2009) pp. 57-59.
- M. Tanaka, K. Koyama, H. Narita and T. Oishi: *Materia Japan* **50** (2011) 161-167.
- J.P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaski and A. Shibayama: *Proceedings of the 10th International Symposium on East Asian: Resources Recycling Technologies (EARTH2009)*, (2009) pp. 440-443.
- K. Murase, K. Shinozaki, Y. Hirashima, K. Machida and G. Adachi: *J. Alloy. Compd.* **198** (1993) 31-38.
- K. Murase, K. Machida and G. Adachi: *J. Alloy. Compd.* **217** (1995) 218-225.
- J. Jiang, T. Ozaki, K. Machida and G. Adachi: *J. Alloy. Compd.* **260** (1997) 222-235.
- T. Uda, K.T. Jacob and M. Hirasawa: *Science* **289** (2000) 2326-2329.
- T. Uda, S. Komarov and M. Hirasawa: *Mater. Trans.* **42** (2001) 1813-1819.
- M. Ito, K. Miura and K. Machida: *J. Alloy. Compd.* **477** (2009) 484-487.
- T. Uda: *Mater. Trans.* **43** (2002) 55-62.
- S. Shirayama and T.H. Okabe: *Proc. MMJ Annual Meeting vol. II* (2008) pp. 69-70.
- T.H. Okabe and S. Shirayama: *Japanese patent No. 5424352* (2013) (PCT application: PCT/JP2009/056079 (2009)).
- S. Shirayama and T.H. Okabe: *Metall. Mater. Trans. B* **49** (2018) 1067-1077.
- T. Oishi, H. Konishi, T. Nohira, M. Tanaka and T. Usui: *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **36** (2010) 299-303.
- T. Nohira, S. Kobayashi, K. Kobayashi, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi: *ECS Trans.* **33** (2010) 205-212.
- S. Kobayashi, K. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Oishi and H. Konishi: *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) E142-E146.
- Y. Kamimoto, G. Yoshimura, T. Itoh, K. Kuroda and R. Ichino: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **40** (2015) 343-346.
- Y. Kamimoto, T. Itoh, G. Yoshimura, K. Kuroda, T. Hagio and R. Ichino: *J. Mater. Cycles and Waste Manag.* **20** (2018) 1918-1922.
- Y. Xu, L.S. Chumbley and F.C. Laabs: *J. Mater. Res.* **15** (2000) 2296-2304.
- T.H. Okabe, O. Takeda, K. Fukuda and Y. Umetsu: *Mater. Trans.* **44** (2003) 798-801.
- O. Takeda, T.H. Okabe and Y. Umetsu: *J. Alloy. Compd.* **392** (2005) 206-213.
- O. Takeda, T.H. Okabe and Y. Umetsu: *J. Alloy. Compd.* **408** (2006) 387-390.
- O. Takeda, T.H. Okabe and Y. Umetsu: *J. Alloy. Compd.* **379** (2004) 305-313.
- T. Saito, H. Sato, S. Ozawa, J. Yu and T. Motegi: *J. Alloy. Compd.* **353** (2003) 189-193.
- T. Saito and T. Motegi: *Scr. Mater.* **51** (2004) 1069-1073.
- T. Saito, H. Sato and T. Motegi: *J. Alloy. Compd.* **387** (2005) 274-278.
- T. Saito, H. Sato, T. Motegi and K. Kobayashi: *J. Alloy. Compd.* **403** (2005) 341-344.
- M. Nakamoto, K. Kubo, Y. Katayama, T. Tanaka and T. Yamamoto: *Metall. Mater. Trans. B* **43** (2012) 468-476.
- H. Hoshi, Y. Miyamoto and K. Furusawa: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **78** (2014) 258-266.
- T. Kubo, H. Sekimoto, T. Kon and K. Yamaguchi: *Proc. MMJ Fall Meeting, Vol.B*, (2012) pp. 453-454.
- K. Yamaguchi and H. Sekimoto: *Japanese patent No. 5767993* (2015).
- Y. Tokita, E. Shibata, A. Izuka, T. Nakamura and Y. Shimizu: *Proc. MMJ Annual Meeting, Vol.1*, (2009) pp. 99-100.
- C. Wiraseranee, R. Mirvariev and S. Okada: *Collected Abstracts of the 2015 Spring Meeting of the Japan Institute Metals and Materials*, (2015) No.56.
- L.K. Jakobsson, G. Tranell and I.-H. Jung: *Metall. Mater. Trans. B* **48** (2017) 60-72.
- C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen: *Calphad* **33** (2009) 295-311.
- T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagram*, (ASM International, Materials Park, OH, 1986).