希土類金属の製造とそのリサイクル*

大 町 良 治**・後 藤 高 士**

Production of Rare Earth Metals and Their Recycling

Ryoji OHMACHI and Takashi GOTO

1. は じ め に

希土類元素は周期表の原子番号57番のランタンから71番ルテシウムまでの15元素と、ⅢA 同族の39番イットリウム、21番スカンジウムを包含した17元素の総称である。

希土類元素は、最外殻電子配置が $5s^2 5p^6$ (3 価イオン) と同型になっているため、化学的性質が非常に良く似ており、希土類元素相互の分離、精製は大変難しい。

一方、遮蔽された 4f 電子に起因する磁氣的、光学的特性が各元素それぞれに特徴的で、分離希土化合物や、金属及びその合金が日本の先端産業を支える重要な材料となっている。

希土類元素の原料および、その分離と精製については本誌でも紹介されているので¹⁾、省略し、ここでは希土類金属の製法と、一部元素で実用化の域に入っているリサイクルの現状について述べる。

2. 希土類金属の製法

希土類金属は、ミッシュメタル(混合希土金属)が鉄鋼の脱酸、脱硫剤や、鋳鉄の黒鉛球状化剤に使用されたり、ライター石(ミッシュメタルと鉄の合金)として使用されてきた。1970年代に入ってサマリウム—コバルト磁石が開発されて以来、80年代のネオジム—鉄—ボロン磁石、水素吸蔵合金、光磁気記録材料、超磁歪材料、磁気冷凍材料などの応用範囲が広がってきており、品質の良い各種希土金属の製造が重要さを増してきている。

希土類金属は活性が非常に強く、リチウム、カルシウムなどに次ぐ。そのため出発原料から金属への還元が難しく、還元法も種々工夫を凝らしている。

表1に、現在工業的に実施されている製法を示す。他の活性金属と違って多種類の製法が並存しており、

表1 希土類金属の工業的製法一覧

還元方式	主原料	副原料	適用金属
金属熱還元法	フッ化希土	Ca	Eu、Sm、Tb、Ybを除く全REM
金属熱還元蒸留法	酸化希土	MM	Eu、Sm、Tb、Yb
塩化物溶融塩電解法	無水塩化希土	NaCl、CaCl ₂	La、Ce、MM、Nd—Fe
酸化物溶融塩電解法	フッ化希土 酸化希土	LiF、BaF ₂	La、Ce、MM、Pr—Fe、Nd—Fe Dl—Fe、Dy—Fe、Al—Y
還元拡散(共還元)法	酸化希土	Ca、Co、Fe等	Sm—Co、Nd—Fe—B

製造目的、すなわち対象元素、生産量、品質、コスト、設備などに合わせた製法を採用している。

還元出発原料 表1に示したように酸化物、フッ化物、無水塩化物が使われる。出発原料の製造調整法の詳細は略するが、最も製造、取扱いが容易なのは酸化物であり、原料としても望ましい。しかし熱力学的に安定な希土酸化物を還元するのは容易でないで、フッ化物、無水塩化物も使用される。

酸化物は溶媒抽出法などで分離、精製した希土溶液にシュウ酸を添加し、希土シュウ酸塩を沈澱させ、濾過、洗滌後、焼成して酸化物とする。

フッ化物は、精製希土溶液にフッ酸を加え、フッ化希土の沈澱を作成し、濾過、洗滌後、オキソ塩が生成しない温度に焼成する。

無水塩化希土は、塩化希土溶液を濃縮して、六水塩結晶とし、これを加熱、脱水して無水塩を作成する。

2-1 金属熱還元法

金属を還元剤として使用する金属熱還元法は、その基礎を熱力学的な還元置換反応におくが、一般に希土化合物は標準自由エネルギー値が大きく、難還元性であるため還元剤と原料組合せの選択が大切である²⁾。

現在最も多く用いられているのは、金属カルシウムでフッ化希土を還元する方法で、図1に還元装置の一例を示す³⁾。還元反応式は $RF_3 + 1.5Ca \rightarrow R + 1.5CaF_2$ で示される。

フッ化希土粉末と上式理論量より、若干多めの粒状金

* 平成3年6月20日本会第86回例会において発表

** 三徳金属工業(株)

平成3年5月8日受理

表 2 希土類金属, カルシウム, 各フッ化物の融点 (°C)

元素	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ca
金 属	1509	920	795	935	1024	1072	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652	843
フッ化物	1152	1490	1437	1395	1374	1306	1276	1231	1172	1154	1143	1140	1158	1157	1182	1418

図 1 カルシウム還元装置

属カルシウムを混ぜ合わせ、装置内のタンタル容器に投入する。真空引きの後、アルゴン雰囲気にして、温度を上げ反応を進行させる。

還元は 800°C~1000°C で始まり発熱反応である。

生成希土金属とスラグの CaF_2 の分離をよくするため、両方を溶融できるような最終温度を 1450°C 以上まであげる。還元後、冷却され希土金属とスラグは分離され、得られた希土金属はさらに真空溶解を行って少量含まれている Ca などを取り除く。

表 2 に希土類金属、金属カルシウムと各フッ化物の融点を示す⁴⁾。

2-2 金属熱還元蒸留法

Sm, Eu, Tm, Yb は安定な二価の化合物が存在し、通常の金属熱還元法や、溶融塩電解法では還元が進行しないのでこれらの方法は適用できない。

一方、この四元素は、他の希土にくらべ蒸気圧が高いのでこれを利用して熱還元蒸留法でつくり出すことができる。

図 2 に希土類金属の蒸気圧を示す。

還元剤として同族のミッシュメタル* が通常使用され、酸化物を還元しながら生成金属を反応系外へと蒸発させ還元反応を進行させる。Sm を例として述べると、

* ミッシュメタル La 30%, Ce 50%, Pr 5%, Nd 15% 位の鉱石天然組成の混合希土金属。

図 2 レア・アース金属の蒸気圧

図 3 サマリウム還元蒸留装置

反応式は $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2\text{R} \rightarrow 2\text{Sm} + \text{R}_2\text{O}_3$ (R; ミッシュメタル) で、図 3 の様な装置を用いる⁵⁾。

酸化サマリウムとミッシュメタルのチップを混合し、タンタルるつぼ内に投入、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Torr の真空中で 1300~1400°C に加熱すると金属サマリウムは蒸発し、上部水冷部に層状に蒸着する。

蒸留という特長もあって、この方法は純度の高い金属を得やすい。

SmCo 磁石の発展に伴い Sm メタルも大量に必要となり、この方法も重要な製造方法の一つとなっている。

酸化物熔融塩電解法でミッシュメタルを製造している所では、上記反応後の希土酸化物を原料として電解炉に投入でき、再びミッシュメタルとしてリサイクル可能である。この場合、産廃も出ず資源の有効利用ができる。

2-3 熔融塩電解法

大量の金属を安価につくるのに最も適した方法であるが、当初希土金属の大量需要はミッシュメタルだけであったため、ミッシュメタルでこの方法が発展した。

最近の NdFeB 系磁石の発展に伴う Nd などの需要の伸びが期待されるので、熔融塩電解法が一段と注目を集めている。

ミッシュメタルの電解は塩化物電解でスタートした。

酸化物電解は技術的に難しく、1972年日本で始めて工業的に成功している。

1) 電解炉について

これまでに多種類の電解炉が提案されているが、図4にその一例を示す⁶⁾。

炉の構造材料としては、陽極にカーボン、陰極に Mo, Ti など、内壁材には黒鉛、各種耐火物、Mo, Ta などが用いられる。陰極材料が希土と合金を形成する Fe, Co, Ni などの場合は消耗陰極となり、合金電解法と呼ばれる。

電解炉容量は直流電解電流量で表わされる。

ミッシュメタルで現在稼働しているのは 20 kA が最大級である。実際操作では、電解炉を何炉か直列に連結する。

2) 塩化物電解と酸化物電解

電解浴に塩化物を使うか、フッ化物浴に酸化物を投入するかで、二つに分けられる。

塩化物電解：無水塩化希土60重量%位と NaCl, CaCl₂ などで電解浴を構成し 800~900°C で電解する。

陽極電流密度 0.5~1 A/cm²、陰極電流密度 1~10 A/cm²、電圧 10~15 V である。発生する塩素ガスは、カセイソーダーで洗滌し、次亜塩素酸ソーダーとして回収する。

酸化物電解：フッ化希土60~75重量%、LiF, BaF₂ で電解浴を構成。800~900°C で電解する。陽極、陰極電流密度は塩化物電解と同程度、電圧は 6~12 V である⁷⁾。

図4 熔融塩電解炉

原料として酸化物を投入するが、酸化物の溶解度は 1~2% と小さく、溶解速度も遅いので酸化物の投入がポイントとなる。また、酸化物が不足して浴中の酸素イオンが減るとフッ化物が分解され、発生する F と陽極カーボンとの反応で (CF)_n ガスが生成し、陽極表面を覆い通電を防げる陽極効果を引き起す。この陽極効果の防止もポイントである。

日本での操業例を述べると 20 kA 5 炉直列、2 系列、生産キャパ 2,000 t/年、電流効率80~85%、収率93%、電解電力 11 kwh/kg である。

2-4 還元拡散法

ほぼ同時期に、米国で還元拡散法 (RD 法, Reduction-Diffusion)⁸⁾、西独で共還元法 (Co-Reduction)⁹⁾ という名称で SmCo₅ 合金粉末製造法として開発されたもので、本質的には同じ還元法である。最近では NdFeB 合金にも適用されている。反応式の一例を下に示す¹⁰⁾。

上式でわかる通り酸化希土の Ca 還元である。

酸化希土粉末と他の原料粉末、Ca を混合ペレット化し、還元反応装置に入れ、昇温、上記反応を進行させた後冷却、粉碎後、水、希酸洗滌で Ca, CaO を除去し、乾燥フルイ分けして合金粉末製品を得る。拡散反応であるため製品粉末形状は使用する Co, Fe などの粉末形状に影響される。この方法は、酸化希土を原料にできる点と最終合金粉末が還元と同時に得られる点で秀れた方法であるが、問題点として、生成した CaO と残存 Ca の洗滌、除去、多成分系合金の成分調整、合金の組織制御などがある。

表3に各還元法によって得られた希土金属の分析例を示す。

2-5 合金製造法

表3 希土金属分析例

		Ca	Mg	Al	Si	Fe	C	N	O	Cl
Ca還元	Gd	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	<0.01	0.08	<0.01
	Dy	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.08	<0.01
	Er	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.10	<0.01
	Y	<0.01	<0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	<0.01	0.10	<0.01
還元蒸留	Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	0.005	<0.01
熔融塩電解	MM	<0.01	~0.3	~0.2		~0.5	0.01	<0.01	0.018	<0.01
	Ce	<0.01		0.04	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.016	<0.01
	Nd-Fe	<0.01	<0.01	0.03	0.01	15.0	0.02	<0.01	0.01	<0.01
還元拡散	SmCo ₅	0.10	<0.05	0.08			0.06		0.19	
	NdFeB	0.08		0.10			0.04		0.23

図5 合金溶解法による磁石合金の製造工程図

希土類金属は遷移金属との合金の形で使用される場合が多い。例えば磁石合金として、Sm-Co、Nd-Fe-B、水素吸蔵合金としてLa-Ni、MM-Ni光磁気記録材料としてのTb-Feなどである。これらは前述の製法でできた希土金属と遷移金属とで、真空溶解炉を使って合金化される。

図5に磁石合金の製造工程図を示す⁵⁾。

溶解は高周波誘導真空溶解炉を使用し、アルゴン雰囲気中で行われる。原料は所定の組成になるように計算配合したものをアルミナるつばに投入する。

0.1 Torr くらいまで真空排気後、アルゴンガスを充填し、通電昇温、溶解される。溶解、铸造温度は合金の組成によって異なるが、1,300°C～1,600°Cの範囲である。

次いで銅水冷金型等に铸造し、冷却後インゴットを取出し、ジョークラッシャーで粗碎、ブラウンミルなどで粉碎、32 mesh アンダー品を真空包装し、磁石メーカーへ出荷する。铸造ロットは100～300 kgである。

3. 希土類元素のリサイクル

希土類元素、金属は、比較的高価であり、他の金属との分離も容易であるから、リサイクルは経済的には成立する可能性が大きいように思える。

しかし、鉄、アルミなどの一般的素材に比して、使用量がまだまだ少なく、最終市場での使用済み機器などからの回収は分散度が大きすぎて、集荷コスト負担の面から当分成立しないであろう。

そのため、表4に示す如く、現在行われているリサイクルは、希土の直接需要家で発生したものを対象としており、その回収元素もサマリウム、ユーロビウム、イットリウムに限定されている。

ここでは希土磁石需要増大に対応して、重要度を増してきている磁石材からのリサイクルについて述べる¹⁾。

希土磁石は、サマリウム—コバルト磁石が実用化されるようになった1976年より平均年率20%以上の伸びで成長し、現在もなお急成長を続けている。

ちなみに、日本の希土磁石生産量は、1982年、180 t (Sm-Co 系のみ)、86年 650 t (Sm-Co 系 600 t, Nd 系 50 t)、90年 1,500 t (Sm-Co 系 650 t, Nd 系 850 t) —電子材料工業会統計—となっている。

3-1 サマリウムの回収

日本では80年代始めより、サマリウム—コバルト磁石が急速な成長をとげ、主原料であるSm₂O₃、Sm金属の需要が増大した。サマリウムは希土原料の中では存在量の少ない元素であることと、コバルト相場の急激な変動によるコバルト供給不安などの事情も重なり、サマリウム—コバルト磁石スクラップから、貴重なサマリウムとコバルトの回収が早くから着目され、技術開発も行われ、現在では磁石メーカー、希土メーカー間での完全なリサイクル体制が確立されている。

磁石スクラップの発生と種類

希土メーカーより納入されたSm-Co合金は磁石メーカーで、微粉碎され、粉末成形、焼結、熱処理、研削、研磨加工、着磁の工程を経て、希土磁石となる。

この工程中で、大きく分けて二種類のスクラップが発生する。すなわち、①研削、研磨加工で主として発生す

表4 リサイクル対象希土類元素

元素	使用製品	回収対象材	回収者
サマリウム	Sm-Co 磁石	グラ粉, 端材 (メタルスクラップ)	磁石メーカー, 希土メーカー
ネオジウム*	Nd-Fe-B 磁石	同 上	同 上
ユーロビウム イットリウム	蛍光体	ブラウン管塗付工程捕集品	TV メーカー, 蛍光体メーカー

* リサイクルシステム開発中

図6 溶媒抽出法によるサマリウム回収フロー

る合金粉—グラ粉と称するもの、②不良品、テストピース、割れ品などのメタルスクラップ—端材と称するものである。

これらスクラップの発生量は、生産される磁石の大きさ、形状などによって変化するが、一般的にいて複雑形状のものや、サイズの小さいもの程、発生量が増える。

平均的には、投入合金原料の20～30%といわれている。

回収処理

以上の磁石メーカーで発生した回収対象材は、希土メーカーに送られ、図6、図7に一例を示すようなフローで、化学処理を受け、サマリウムとコバルトを分離する。

回収対象材は、通常、酸溶解し、濾過して不溶解残渣を取り除いた後、複塩法や溶媒抽出法でサマリウムとコバルトを分離、精製する。サマリウムは酸化サマリウムの形で回収するので、これを前述の方法で金属サマリウムへ還元した後、再び Sm-Co 合金とする。

3-2 ネオジムの回収

近年ネオジム—鉄—ボロン磁石の生産量が年々増大している。1989年まではサマリウム—コバルト磁石の方が量的に多かったが、1990年にネオジム磁石がサマリウム磁石を量的に追い越した。

そのため、ネオジム磁石のスクラップ発生量も増えてきており、その回収が重要課題となっている。

図7 複塩法によるサマリウム回収フロー

スクラップの発生、種類は先述のサマリウム磁石と同様であるが、問題点は、リサイクルコストにある。

技術的にはネオジムと鉄の分離は容易である。しかしながら、ネオジムがサマリウムよりも安価であることと、コバルトと違って鉄は回収しても、ほとんど無価値であるか、場合によっては、廃棄費用も負担する必要があるなどの点から、サマリウム回収と同じフローで分離すると、回収ネオジムがニュー材より高いものにつくようなことになる。

そのため、もっと安価な回収プロセスの開発が必要であり、現在、種々の方法が関係者間で鋭意検討中である。

4. お わ り に

以上、希土類金属の製法とリサイクルの現状について述べてきた。希土類金属は、活性が強く、他の金属よりも純度的にはまだレベルが低い。近年、希土類金属の用

途も多方面に展開されるようになり、純度に対する要求も厳しくなっている。それにつれて希土類金属の高純度化精製技術も発展してきている。今回は述べられなかったが、また別の機会があれば触れてみたい。

リサイクルについては、最終使用機器から如何に回収を計るかが問題であるが、使用材料の判別、鑑別が簡単にできる方策など、考慮すべき検討課題は多い。

またこれから、使用量の増大が予想される。ニッケル—水素二次電池用の希土類—ニッケル合金などのように新しい材料が開発されるときは、同時並行的にリサイクルシステムの確立を計ることも大切であると思われる。

文 献

- 1) 小林純太郎, 瀬戸英昭, 森 孝夫: 資源処理技術, 37巻, 3号, 1990
- 2) F. H. Spedding and A. H. Daane (Eds.): The Rare Earths, John Wiley & Sons, Inc., New York (1961)
- 3) B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1978)
- 4) 加納 剛, 柳田博明編: レア・アース—その物性と応用, 技報堂出版 (1980)
- 5) 新金属協会: レア・アース, 新版 (1989)
- 6) 電気化学協会編: 電気化学便覧 (第4版), 丸善出版 (1985)
- 7) E. Morrice, et al., U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest., No. 6957 (1967)
- 8) R. E. Cech: U. S. Pat., No. 3,748,193 (1973)
- 9) H. G. Domazer: DT Pat., No. 2,303,697
- 10) C. Herget: Proc. 8th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Dayton, U.S.A. (1985), 407
- 11) 日本機械工業連合会, 新金属協会: レアメタルの高度リサイクル利用促進に関する調査研究報告書 (1989)