希土類について

荒川 鐵太郎¹

1. 希土類とは何か

希土類 (rare earths) というと読者にとつて全く無縁のものと思うかもしれない。しかし、カラーテレビの赤い蛍光体はイットリウムとユロピウムという希土類から作られているし、使い捨てライタのライタ石はセリウムという希土類が主成分であり、カメラのレンズにはランタンという希土類が使われているといえ、身近かなものと感じていただけるのではなかろうか。

さて、このような希土類とは何であるのか。周期律表のⅢ-a族の欄に、原子番号57のランタンから71のルテチウムまでの15種類の元素が一つのますの中に入れられている。この15種類の総称をランタン族といい、ランタン族の上にある原子番号21のスカンジウムと39のイットリウムを合わせた17種類の元素を希土類元素という。(原子番号61のプロメチウムは人工元素であり天然には存在しない。) なお、ランタンからネオジムまでの4元素を軽希土類、サマリウムからルテチウムまでの11元素とイットリウムを合わせた12元素を中重希土類と呼ぶことがある。第1表に希土類元素を示す。

第1表 希土類元素一覧

元 素 名	元素記号	原子番号	原 子 量	原子価
スカンジウム	Sc	21	44.96	3
イットリウム	Y	39	88.91	3
ランタン	La	57	138.91	3
セリウム	Ce	58	140.12	3, 4
プラセオジム	Pr	59	140.91	3, 4
ネオジム	Nd	60	144.24	3
プロメチウム*	Pm	61	(145)	3
サマリウム	Sm	62	150.4	2, 3
ユロピウム	Eu	63	156.96	2, 3
ガドリニウム	Gd	64	157.25	3
テルビウム	Tb	65	158.93	3, 4
ジスプロシウム	Dy	66	162.50	3
ホルミウム	Ho	67	164.93	3
エルビウム	Er	68	167.26	3
ツリウム	Tm	69	168.93	3
イッテルビウム	Yb	70	173.04	2, 3
ルテチウム	Lu	71	174.97	3

(注) * プロメチウムは人工元素で、天然には存在しない

第2表 希土類の地殻存在度 (地殻中重量 ppm)

Ni	Zn	Ce	Cu	Y	La	Nd	Co	Pb	Pr	Sm	Gd
75	70	60	55	33	30	28	25	13	8.2	6.0	5.4
Dy	Yb	Er	Ho	Eu	Tb	Lu	Tm	Hg	Ag	Au	
4.8	3.0	2.8	1.2	1.2	0.8	0.5	0.5	0.08	0.07	0.004	

理科年表(1983) p.68 東京天文台編

1. Ph. D. 三菱化成工業株式会社取締役 新材料事業部長

「希土」という字を見るとほとんど地球上に存在しない元素のように思われるが、地殻中には想像以上に多量に存在する。第2表にいわゆるクラーク数の比較を示したが、セリウムは銅、コバルトよりも多く、イットリウムですら鉛より多い。また、最も少ないツリウムでも白金族元素より多い。しかし、(1)希土鉱石としての鉱床はほとんどなく、他の鉱石(例えばチタン鉱石や錫鉱石など)の中に少量存在しているため選鉱しにくいこと。(2)希土鉱石から希土類を抽出することが比較的難しいこと。(3)希土類の化学的性質が極めて類似しているため、希土類の相互分離が難しいこと。(4)単離した希土類を各々使う用途もあまりなかつたことなどが重なり、1794年、初めて希土類を発見したフィンランドの学者 J. Gadolin が rare earth と名付けたもので、現在、上記の(1)から(4)の問題が解決されるとともに、もはや rare (稀)ではなく hope (希)であるといえよう。

2. 希土類元素の性質

さて希土類の資源や応用について述べる前に、なぜランタン族が周期律表の一つのますの中に位置し、また多彩な応用分野を持っているのかについて簡単に説明しておく。

2-1 希土類の化学的性質

一般の教科書を見ればわかるように希土類17元素はすべて最外殻電子が $s^2 p^6$ 型である。元素の化学的性質は、元素の最外殻電子配置に関係するという一般則からみて、希土類元素の化学的性質が極めて類似していることが理解される。このことが、希土類元素の相互分離が難しい原因になっている。

希土類の化学的性質は「ランタニド収縮」という現象で説明できるとされている。ランタニド収縮とは、 La^{+3} から Lu^{+3} の順に、元素のイオン半径が減少する現象である。この結果、La よりも Lu の方が電子を離しにくくなり、したがって塩基度(塩基度とは電子の離しやすさで定義されている。)は La から Lu に向つて減少する。一方、電子を離しやすいということは、逆に電子を引きつけ難いということであり、すなわち電子親和力が弱いことになる。したがって、電子親和力は La から Lu に向つて強くなつて行く。

塩基度の大小は、イオンの加水分解、錯体の生成反応、複合錯化合物の合成反応などに影響を与えることになる。また、電子親和力の大小は、酸化還元電位差の大小、水素解離圧の大小などに関連する。これらの化学的性質の差が、希土類の相互分離や、最近話題になつている金属水素化物による水素貯蔵などに応用されている。

2-2 希土類の物理的性質

希土類の物理的性質の差は、4f 軌道の電子の数が、原子番号の増大とともに規則正しく増加していることに起因している。希土類の応用が、カラーテレビの蛍光体とか、永久磁石とか、光学の性質と磁氣的性質を利用したものが多いのは、この4f 軌道電子の挙動に基づく。

第3表 主な希土類鉱物 (単位: %)

鉱物名	化学式	セリウム族 酸化物	イットリウム族 酸化物
モナザイト (Monazite)	(Ce, La)PO ₄	39~74	0~5
バストネサイト (Bastnaesite)	(Ce, La)(CO ₃)F		
ゼノタイム (Xenotime)	(Y, Ce, Er)PO ₄	0~11	54~64
ガドリナイト (Gadolinite)	Be ₂ FeY ₂ Si ₂ O ₁₀	0~51	32~46
アラナイト (Allanite)	(Ce, Fe, Ca, Al)(SiO ₄) ₃	2~34	0~4
セライト (Cerite)	H ₂ (Ca, Fe)Ce ₂ Si ₂ O ₁₃ 2(Ca, Fe)O ₃ · Ce ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 3H ₂ O	38~72	0~7
フェルグソナイト (Fergusonite)	Y(Nb, Ta)O ₃	1~8	31~37
サマルスカイト (Samarskite)	(Fe, Ca)(Y, Er, Ce) ₂ (NbTa) ₄ O ₉	0~51	32~46
ユークセナイト (Euxenite)	Y ₂ O ₃ · UO ₃ · Nb ₂ O ₅ · TiO ₂ · H ₂ O		

3. 希土類の資源

3・1 希土鉱石

希土類を含む鉱石は約 200 種類あるといわれているが、代表的な鉱石を第3表に示す。このうち工業的に利用されているのはモナザイトとバストネサイト、次いでゼノタイムである。これら3種類の代表的化学組成を第4表に示す。

(1) モナザイト ランタン, セリウムなど軽希土を主体とする希土類と, トリウムなどの放射性元素を含むりん鉱石

系の原鉱として世界中に広く分布している。インド, オーストラリア, ブラジルが3大産地であり, その他南アフリカ, スリランカ, マレーシア, 韓国, 台湾, 北米などでも産出している。モナザイトは普通, 海岸や河岸の砂鉱床として存在し, チタン鉱(イルメナイトやルチル), ジルコン, 錫鉱などの重砂鉱石と一緒に産出する。一種の副産物であるため, チタンや錫の市況に応じて生産量や価格が変動することがある。

(2) バストネサイト ランタン, セリウムなどの軽希土を主成分とする原鉱石である点ではモナザイトと同じであるが, モナザイトとは異なり, ふつ化炭酸塩系の鉱石でトリウムが少なく, ユロビウムが多い(といつても全希土類中にわずか0.1%である。)産地としては北米のカリフォルニア州Mountain Passの大型鉱床(Union OilのMolyCorp Divisionが所有)が最大であり, この他ザイール, ブルンディ, マラガンなどアフリカ大陸, ブラジル, ソ連などでも少規模に採掘されている。最近中国の包頭付近で鉄鉱床の副産物としてバストネサイトの開発が進められている。埋蔵量は1億t以上と推定され, 北米産に較べて鉄やふつ素の含有量が多いという難点はあるにしても, 今後は重要な希土資源となるであろう。

第4表 希土鉱石(精鉱)の組成の例 (単位: %)

鉱石	バストネサイト	モナザイト	ゼノタイム
産出地	カリフォルニア	オーストラリア	マレーシア
全希土(RE ₂ O ₃)	68~72	62.8	54.1
ThO ₂	<0.1	6.6	0.8
U ₃ O ₈	—	0.3	0.3
B ₂ O ₃	1.2	—	—
SrO	0.7	—	—
F	4.7	—	—
CO ₂	20.0	—	—
CaO	0.2	0.2	—
SiO ₂	2.4	1.1	—
Fe ₂ O ₃	<0.5	1.6	—
P ₂ O ₅	<0.5	26.3	26.2
全			
La ₂ O ₃	32.0	20.2	0.5
CeO ₂	49.0	45.3	5.0
Pr ₆ O ₁₁	4.4	5.4	0.7
Nd ₂ O ₃	13.5	18.3	2.2
Sm ₂ O ₃	0.5	4.6	1.9
Eu ₂ O ₃	0.1	0.05	0.2
Gd ₂ O ₃	0.3	—	4.1
Tb ₂ O ₃	—	—	1.0
Dy ₂ O ₃	—	—	8.7
Ho ₂ O ₃	—	—	2.1
Er ₂ O ₃	0.2	4.0	5.4
Tm ₂ O ₃	—	—	0.9
Yb ₂ O ₃	—	—	6.2
Lu ₂ O ₃	—	—	0.4
Y ₂ O ₃	—	2.1	60.8

(出典) 日本化学工業協会月報 昭和50年9月号

4f 軌道は, 内側にある軌道であるため, その外にある軌道に保護され, したがって他の周辺元素による外乱を受けにくい性質がある。このために, ユニークな光学的, 磁気的性質を示す。例えばY, La, Gdなどは, アルミナなどと同様可視部に吸収を示さない。しかも, 4f 軌道の特性から, いろいろな添加剤を加えても希土類本来の特性(この場合は可視部に吸収がないという特性)に影響がない。この性質を生かして光学レンズ添加剤, 透明セラミックス用母体など, 無色透明を必要とする機能材料の主原料や補助原料になりうる。また, 電子線などのエネルギーで4f電子が励起され発光する特性を生かしたのが, カラーテレビの赤い蛍光体に使われるEuである。

次に, 希土類の磁気的性質について概説する。磁性材料として知られている鉄, コバルト, ニッケルなどでは, 磁性に関係する軌道(この場合は3d軌道である。)が最外殻にあるため, 外部からの影響を受けやすく, 磁力が十分でない。これに対し, 希土類の4f軌道に基づく磁性は, 外部の影響を受けにくいので, 希土の合金や金属間化合物は, より強い磁石を形成することが予想され, 事実SmとCoの金属間化合物が永久磁石として実用的に最高の性能を示している。

以上, 希土類元素が本質的に持つ化学的, 物理的性質の概略を説明した。これらの性質を応用している分野については, 5で説明する。

第5表 世界の希土類資源埋蔵量 (単位: REO 1,000 ショート・t)

地域	鉱量	予想資源量	合計鉱量
北アメリカ アメリカ 合計	5,000 250 5,250	26,000 1,100 27,100	31,000 1,350 32,350
南アメリカ ブラジル	350	180	560
ヨーロッパ 連 東 合 計	500 60 560	9,500 120 9,620	10,000 180 10,180
アフリカ マラガシ 南アフリ ジブチ マラウイ その他 合計	20 5 10 15 20 70	40 15 100 50 35 240	60 20 110 65 55 310
アジア マレーシ インド 韓国 スリラン カ その他 合計	30 1,000 50 10 10 1,100	50 2,000 100 10 20 2,200	80 3,000 150 20 30 3,300
オセアニア オーストラ リア	400	250	650
世界合計	7,730	39,590	47,320

(出所) "Rare Earth" U.S. Bureau of mines, Washington, May, 1979.

第6表 世界の希土類の鉱石別供給量 (単位: t, REO)

	1976	1977	1978	1979	1980
バストネサイト	11,100	13,500	13,200	13,900	15,200
モナザイト	3,300	4,600	5,900	6,800	6,400
粗塩化希土	1,000	2,100	3,000	3,400	3,100
生産量計	15,400	20,200	22,100	24,100	24,700
GSA 放出	50	2,360	2,630	2,060	
合計	15,450	22,560	24,730	26,160	24,700

第7表 世界のレア・アース鉱石の国別生産量 (単位: t)

	1974	1975	1976	1977	1978
モナザイト	10,190	12,941	12,070	16,928	24,652
オーストラリア	3,577	4,507	5,310	9,379	16,700
ブラジル	1,127	1,452	1,610	2,441	2,550
インド	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
韓国	9	9	10	10	—
マレーシア	1,783	3,285	1,879	1,977	2,000
ナイジェリア	11	18	20	20	20
スリランカ	5	5	1	5	5
タイ	441	367	—	—	300
ザイール	237	298	240	96	77
バストネサイト	20,250	15,153	13,168	15,467	14,152
アメリカ	20,000	14,923	13,018	15,372	14,152
ブルンディ	250	230	150	95	—
ゼノタイム	—	—	—	—	—
マレーシア	—	120	—	139	75
ウラン残渣(Y ₂ O ₃ 量)	—	—	—	—	—
カナダ	39	35	26	30	35

(3) ゼノタイム イットリウムを多量に含んだ特殊鉱として注目されているが生産量は少ない。マレーシア、タイを中心とした東南アジアで錫の尾鉱としてコンスタントに産出される他、オーストラリア、中国などでも産出している。

3・2 世界の希土鉱石の埋蔵量と生産量

中国を除く世界の希土類埋蔵量を第5表に示す。通常、各鉱石中に存在する希土類を酸化物として換算し表示するが、これをTREO (Total Rare Earth Oxide)あるいはREO という。表からわかるように、現在約1,000万tの確定埋蔵量があり、推定埋蔵量を含めると約5,000万tとなる。これに中国の推定埋蔵量約1億tを加えると膨大な量となる。

一方、世界の鉱石別供給量は第6表の通りで、これを国別にみると第7表の通りになる。すべてREOベースで、年間2万5,000～2万6,000tであり、今後の需要の伸びを見込んでも1000年分以上の埋蔵量があるといえよう。

4. 希土類の分離、精製

希土鉱石の採掘から、精製希土、希土金属までの製造の流れを

第1図 希土類製造の流れ

簡単に第1図に示した。このように、希土応用工業で使用する希土の形としては次の4種類に大別され主要応用分野に流れる。

- (1) 混合希土化合物 触媒, ガラス研磨材などへの応用
- (2) 混合希土金属 (ミッシュメタル) 金属工業への応用
- (3) 精製希土化合物 ガラス, セラミックス, 電子工業などへの応用
- (4) 精製希土金属 金属工業への応用

これらの中で更に高純度品 (例えばtwo nine 以上の製品) と低純度品 (例えば90%程度の純度の製品) があり、用途に応じた各種銘柄が作られている。

4・1 マレーシアにおける企業の例

一つの例としてマレーシアにおける企業を取上げ、以上の流れを概説してみよう。ご存知の通り、マレーシアは錫の世界的産地であり、1,000社近い錫の採掘業者がいる。その99%は家内工業的な小さな会社で、政府から採掘権を借り、gravel pumpと簡単な水ぶるいで錫鉱石を別け、錫鉱石を錫のスマルターに売ることので生計をたてている。残りは大資本を持つ dredger を使い、大きな鉱区を開発しているが、矢張り主要な収入は錫の販売による。いずれの場合でも、山元には錫の尾鉱 (tailing, 現地語でamang) が残されるが、第2図に示したように amangの中には有用鉱物が含まれている。

この amang を山元から買つて、有用鉱物を更に選鉱する会社 (彼らは錫鉱山のオーナーではない。) がマレーシアに10社ほどあり、その最大手が BEH Minerals 社である。彼らは、各種の選鉱機械 (電磁, 静電選鉱機や各種ふるいなど) を持ち、買い集めてきた amang から、その時々の世界市況をにらみながら、ある時はイルメナイトを、ある時はタンタル鉱を、ある時は希土鉱を、精製鉱石として各国の各種ユーザーに販売している。このようにして、BEH社は年間約6万tのイルメナイトの他、約2,000tのモナザイト、約200tのゼノタイムを生産し、このうちモナザイトとゼノタイムの全量を日本M社との合併会社に販売している。

この合併会社は第1図の中に示した混合希土化合物を製造、販売している。モナザイトは、次の化学式に示される反応によって、苛性ソーダで処理され、希土分とりん分に別けられる。

ここでRはモナザイト中のすべての希土類を表わす。トリウムも希土と同様 $\text{Th}(\text{OH})_4$ になる。次に、りん酸ソーダの結晶析出を抑える条件下で希土とトリウムの混合水酸化物をケーキとして汜別する。希土とトリウムの分離は、塩酸によるpHコントロールを行ない、塩化希土溶液と水酸化トリウムのケーキを汜別することで完了する。濃縮された塩化希土は、「粗塩化希土」という慣用商品名で取り引きされる。主要ユーザーは二つであり、一つは粗塩化希土を還元して、いわゆる「ミッシュ・メタル」を作り、

Sn含有量 0.001%以上 経済的に使用可能

0.006% (平均) 良い鉱山

* Zircon, Monazite, Xenotime 等

第2図 マレーシア錫鉱山

鉄やライター石用に販売あるいは利用するユーザである。もう一つは、石油精製用のFCC 触媒を作る触媒メーカーである。FCC 触媒は、原油から自動車ガソリンなどを作るための重要な触媒であり、シリカ・アルミナ系の担体の上に、混合希土が担持されている。

一方、合弁会社が購入するゼノタイムは硫酸で処理される。

に従い、希土とりん分が分離される。水溶性の $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ は

のようにしゅう酸によってしゅう酸希土として沈殿、分離する。ここでしゅう酸を使うのは希土以外の微量の重金属を除くため

第8表 混合希土化合物製品の分析例

成 分	製 品	塩セリ	水酸化ランタン	水酸化セリウム
全酸化希土 R_2O_3		46.0	75.0	65.0
酸化ランタン		15.7	45.0	7.1
酸化セリウム		22.1	7.5	54.6
酸化ネオジム		6.0	15.8	2.0
酸化プラセオジム		1.8	5.6	1.3
その他の希土酸化物		0.5	0.8	—
$\text{CaO} + \text{SrO}$		2.0	2.0	9.0
Na_2O_2		0.5	0.6	1.0
Fe_2O_3		0.02	0.35	(F) 10.0
Cl	($\text{REO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Sol}$) 60—65	15	(P_2O_5) 1.5	(SiO_2) 1.5
水不溶物		0.5	—	(BaO) 3.5
灼熱減量		—	15	3.5

ある。こうして得たしゅう酸塩を炉で焼くと、酸化イットリウム約60%、その他の希土類約40%を含む酸化物、いわゆる「イットリウム濃縮物」が得られる。この中間原料は各国の希土精製会社に販売され、各社は液々抽出法やイオン交換樹脂法などによって、更にイットリウムを精製し、電子材料用の高純度酸化イットリウムを製造し、カラー・テレビの蛍光体メーカーなどに販売する。

なお、粗塩化希土を原料に、ランタン濃縮物やセリウム濃縮物、更に精製軽希土を作る会社もあり、いわゆる希土メーカーといつても多種多様である。第8表に代表的な市販希土中間原料の組成を示す。

4・2 希土の生産会社

第9表に日本の、第10表に日本以外の希土メーカーをまとめた。

4・3 希土の供給能力

現在供給されている希土鉱石（第6、7表参照）から、分離され得る各希土類の量を推定すると第11表のようになる。実際には混合状態で使われてしまうものが多く、また需要の方も各希土類ごとに極めてアンバランスである。例えば、もしもサマリウムを年間1,000t使う新しいニーズが生まれたとしよう。そのためには、現在の3倍の量のモナサイトを処理せねばならない。しかしこのようにして1,000t/年のサマリウムを得たとしても、同時に生産される。2万tを越えるランタンや、4万t近いセリウムを消化できるマーケットは全くなく、これらのコストまで背負った恐ろしく高価なサマリウムになるか、あるいはこのようなニーズは不可能であると結論されることになる。ここに希土類の最大の弱点がある。

5. 希土類の応用工業

5・1 概説

希土類の応用分野は極めて多岐に亘っているが、大別すると

第9表 日本のレア・アース・メーカー (50音順)

会 社 名	工場所在地	原 料	主 要 製 品
精美化学工業	茅ヶ崎市	バストネサイト	研磨材
三徳金属工業	神戸市	塩化希土、ゼノタイム、バストネサイト、その他	ミッシュ・メタル、発火合金、ライター石、研磨材、Sm-メタル、Y-メタル、希土酸化物および塩類
信越化学工業	武生市	ゼノタイム、イットリウム濃縮物	分離希土酸化物、希土磁石、GGG
新日本金属化学	京都市	塩酸希土、バストネサイト、他	ミッシュ・メタル、研磨材、ふつ化希土、分離希土酸化物および塩類
東北金属化学	いわき市	塩化希土、その他	研磨材、分離希土酸化物および塩類
第一稀元素化学	大阪市	塩化希土、他	酸化セリウム、酸化ランタン
日産稀元素化学	川口市	塩化希土、その他	分離希土酸化物および塩類
日本イットリウム	三鷹市	ゼノタイム、イットリウム中間物	分離希土酸化物および塩類、希土メタル、希土・コバルト合金
三井金属鉱業	大牟田市	塩化希土、バストネサイト、水酸化希土、他	研磨材、酸化ランタン、各種希土化合物
三菱化成工業	北九州市	希土中間物	高純度希土酸化物

第10表 海外の主要希土生産会社

会 社 名	国 名	主 要 希 土 製 品
Davison Chemical Co. of W.R. Grace MolyCorp. Inc	アメリカ	研磨材、希土酸化物および化合物、FCC 触媒
Nuclear Corp. Research Chemical Div.	アメリカ	バストネサイトおよびその濃縮物、酸化物、化合物、金属
Ronson Metals Corp.	アメリカ	高純度希土酸化物および化合物
Reactive Metals & Alloys Corp.	アメリカ	ミッシュ・メタル、発火合金、高純度希土金属
British Flint & Cerium Manufactures Ltd	アメリカ	ミッシュ・メタル、希土磁石、希土シリサイド
Rare Earth Products. Ltd	イギリス	ミッシュ・メタル、発火合金
London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd	イギリス	Sm, Sm-Co 主体の金属および合金、希土酸化物および塩類
Goldschmidt A.G.	イギリス	研磨材、希土化合物、金属
Tribacher Chemische Werke A.G.	西ドイツ	ミッシュ・メタル、希土金属および合金
Rhone Poulenc	オーストリア	ミッシュ・メタル、発火合金、研磨材
MCI-MEGON A.S.	フランス	研磨材、ミッシュ・メタル、希土酸化物
Indian Rare Earth Ltd	ノルウェー	高純度酸化イットリウム
Nuclemon	インド	塩化希土
Malaysian Rare Earth Corp Sdn. Bhd	ブラジル	ミッシュ・メタル、塩化希土
Asian Rare Earth Sdn. Bhd	マレーシア	酸化イットリウム濃縮物
	マレーシア	塩化希土

第11表 各希土類元素の量的バランス (単位: t/年)

La_2O_3	7,300
CeO_2	12,100
Pr_6O_{11}	1,100
Nd_2O_3	3,800
Sm_2O_3	310
Eu_2O_3	22
Gd_2O_3	200
Tb_4O_7	19
Dy_2O_3	70
Ho_2O_3	13
Er_2O_3	22
Tm_2O_3	3
Yb_2O_3	18
Lu_2O_3	1.5
Y_2O_3	330

- (1) 金属工業用 鋳鉄添加剤，永久磁石など。
 (2) 触媒工業用 石油精製触媒，公害処理触媒など。
 (3) ガラス，セラミックス工業用 ガラス添加剤，セラミックス焼結助剤など。
 (4) 電子工業用 カラーテレビ用蛍光体，コンピュータ用メモリ材料など。

の四つの分野になる。それぞれの分野に，どの位の比率で使われているかを，世界および日本について第12表にまとめた。世界の動向に比較してわが国ではガラス，セラミックス用が多いことが特長である。

第13表に，もう少し細分化した応用分野に，どのような希土類が使われているかをまとめた。この表からわかるように，まだまだ利用されていない希土類が多く，それだけ夢も多いといえよう。

第14表に主要希土類別に，日本での需要推移を示した。酸化イットリウムと酸化ユウロピウムはほとんどカラーテレビ用赤色蛍光体に用いられている。

5・2 金属工業への応用

- (1) 鉄鋼，鋳鉄用 希土類金属は，次のような特長を持っている。すなわち
 (a) 脱酸，脱硫作用
 (b) 鋼の中の硫化物系不純物を熱間圧延時に伸びにくいような形態にする。
 (c) 鋳鉄中の黒鉛を球状にする。
 (d) 以上のような作用の結果として，曲げ加工性や靱性の向上，

第12表 世界と日本のレア・アース部門別消費比率の推移

	1975		1976		1977		1978		1979	
	世界	日本	世界	日本	世界	日本	世界	日本	世界	日本
金属	45	29	32	20	34	25	32	25	43	22
触媒	36	—	38	—	39	—	32	—	26	—
ガラス，セラミックス	17	61	28	69	26	64	35	64	31	70
蛍光体，電子工業	2	6	2	7	1	6	1	6	1	5
その他	—	4	—	4	—	5	—	5	—	3
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

第13表 希土類の応用分野

原	利 用 特 性	光 学	電 子	磁 気	金 属	化 学	触 媒	原子力	結 晶	生 物
子	元 素	光 学 特 性	電 子 特 性	磁 気 特 性	金 属 特 性	化 学 特 性	触 媒 特 性	原子 力 特 性	結 晶 特 性	生 物 特 性
番	名	光 学 特 性	電 子 特 性	磁 気 特 性	金 属 特 性	化 学 特 性	触 媒 特 性	原子 力 特 性	結 晶 特 性	生 物 特 性
号	名	光 学 特 性	電 子 特 性	磁 気 特 性	金 属 特 性	化 学 特 性	触 媒 特 性	原子 力 特 性	結 晶 特 性	生 物 特 性
21	混合希土	◎	○	○	◎◎◎△	○	◎	◎	◎	○
39	スカンジウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
57	イットリウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
58	ランタニウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
59	セリウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
60	プラセオジウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
61	ネオジム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
62	プロメチウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
63	サマリウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
64	ユウロピウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
65	ガドリニウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
66	テルビウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
67	ジスプロシウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
68	ホルミウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
69	エルビウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
70	ツリウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
71	イットリウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○
71	ルテチウム	◎	◎	○	○	△	△	△	○	○

(注) ◎実用化進んでいるもの，○実用化されているもの，△研究開発中のもの

第14表 日本の希土の需要推移

	1977	1978	1979	1980	1981	1982
酸化イットリウム	35	55	65	120	100	100
ユウロピウム	2	2.3	2.5	2.5	2.5	2.0
ランタニウム	160	180	180	240	240	200
光学ガラス	70	60	60	60	60	60
セラミック・コンデンサ	200	200	200	400	600	800
酸化セリウム	200	200	200	200	200	350
ガラス消色	220	250	300	350	300	400
板ガラス研磨	300	350	400	400	400	400
ブラウン管研磨	—	—	—	100	120	150
光学レンズ研磨	130	130	130	130	130	130
触媒他	250	270	290	300	300	300
ミッシュ・メタル	60	60	60	60	60	60
発火合金	30	30	30	30	30	30
鉄鋼用	—	—	—	25	40	45
希土磁石	1,657	1,787	1,917	2,418	2,583	2,910

熱間加工性の改善，耐酸化性の向上などが得られる。

わが国では，製鉄技術が進歩しているため，あえて希土類金属（多くの場合ミッシュ・メタルか希土類シリサイド：RE-Si）を使つて脱酸，脱硫をおこなう必要はなく，より安価なカルシウムが使われている。一方，欧米では，寒冷地用天然ガス輸送大口径管の製造にミッシュ・メタルが使われているといわれている。

球状黒鉛鋳鉄は，マグネシウムの添加によつても作ることができるが，希土類を添加することによつて球状黒鉛化をさらに完全なものにするといわれている。この他，古典的な用途として，ライター石（ミッシュ・メタルと鉄の合金）があるが，電子着火式ライターの登場とともに頭打ちが予想されている。

一方，これに代わるものとして，いくつかの新しい応用の芽が生れつつある。いずれも開発段階であるが，大型商品になる可能性を秘めている。その一つが，Fecralloyと呼ばれる耐熱性特殊鋼であり，Cr，Al，Yを含んでいる。用途としては，自動車排ガス処理触媒の担体が考えられ，現在使われているセラミック担体よりも，強度や加工性に優れる点が評価されている。

また、超高温電熱線（1,250℃）用として、同じくCr, Al, Yの合金が開発されつつある。

(2) 非鉄金属合金 高張力合金としてMg合金(Mg-ミッシュ・メタル-Zn-Zr)が開発されジェット・エンジンなどにすでに使われている。Al合金としては、Al-Zr-Y合金がAl電線用に開発された。特長として、高出力、耐熱、耐振動、耐蝕性などに優れている。

5・3 触媒工業への応用と金属水素化物

現在、量的に最も多く希土類を使っているのは触媒工業である。特に石油から自動車用ガソリンなどを作るための流動接触分解触媒(FCC触媒と呼ばれる)は、ゼオライト(結晶性アルミノシリケート。Na₂O・Al₂O₃・SiO₂)を希土類カチオンでイオン交換したものが主流になつている。希土類を交換することによつて、FCC触媒としての重要な特性——熱安定性、分解収率、分解油のオクタン価など——が向上する。FCC触媒用の希土類原料としては、粗塩化希土が使われ、世界のFCC触媒の生産量から推定すると年間1万5,000tに近い粗塩化希土が使われている。

もう一つの大きな分野は自動車排ガス処理触媒への応用である。現在、自動車排ガス処理触媒は、一酸化炭素、炭化水素の酸化およびチッ素酸化物の還元を同時におこなつて、これら有害物質を除去する三元触媒が主流になつている。このために、アルミナ系の担体に各種貴金属を担持した触媒が使われているが、排ガス温度の激しい変動に耐えるような担体が必要である。アルミナ系担体の耐熱ショック性の改良にLaやCeが有効であることが見出され、これらの希土類が担体の一成分として使われている。

触媒の応用とは異なるが、化学工業、石油精製工業などで注目されている技術に、金属水素化物を使つた水素の貯蔵、運搬、分離、精製がある。ある種の金属または合金が水素化物を作ることには良く知られていたが、最近、この性質を利用し、熱や圧力差によつて水素を吐きだしたり吸つたりさせることによつて、上記のような応用を考えるようになった。このような合金としてFe-TiなどとともLa-Ni系合金が注目されている。La-Ni系合金は、水素の吸蔵量が多いという特長があるが、La金属が高価であるという欠点もある。上記のような水素工業と関連した応用の他に、水素の吸蔵と解離に伴う熱の出入りを利用して低温の廃ガスから熱を回収したり、水素の吐出圧を利用したエンジンを考えたり、いろいろな応用が検討されている。いずれにせよ、実用化の一手手前にあり、その中の希土類系の水素化物の特長が生かされる応用技術が生れてくると思われる。

5・4 ガラス、セラミックスへの応用

(1) ガラスへの応用 カメラレンズで屈折率を高め、同時に分散によるボケを低減するために重金属酸化物が古くから使われているが、特にLa, Gd, Yなどの酸化物が使われている。またCeは、ガラスの色消し剤として使われる。ガラスの着色は、ガラスの中の2価のFeの青色によるが、強力な酸化剤である4価のCeがあるとFeは黄色の3価のFeになり着色が目立たなくなる現象を応用している。最近の話題としては、カラーテレビのブラウン管の前面ガラスにNdを入れているメーカーがあることである。Ndは、赤い蛍光体から出る赤い光の一部を吸収し、赤色の滲みを減らすことによつて画面をより鮮明にするといわれている。その他、希土類が持つ特有の色を利用してガラス着色剤として使われることもあり、ガラス工業への応用は多岐に亘っている。

(2) ガラス研摩材 酸化セリウムは、特にテレビのブラウン管の研摩材として使われている。

(3) 顔料 ガラスの着色剤と同じように、Prは黄色顔料として、タイルなどの上塗りとして使われているが、その他の希

土類は実際にほとんど使われていない。

(4) ニューセラミックスへの応用 ニューセラミックスが注目を集め、その将来性が期待されているが、この分野でも希土類が果たす役割は大きい。自動車エンジンをセラミックスで作ることは、まだかなりの年月を要すると思われるが、エンジン部品やターボチャージャーなどへのセラミックスの応用は間近いといわれている。この場合、酸化ジルコニウム、チタニウム、炭化珪素の三つが本命視されているが、前二者の場合は酸化イットリウムが助剤として使われている。酸化イットリウムを添加すると、これらセラミックスを焼結した時に、緻密な高強度の焼結体が得られることが知られている。その作用原理は必ずしも明らかでないが効果は顕著である。

現在実用化されているものの一つに、酸化イットリウムで部分安定化した酸化ジルコニウムの焼結体が、固体電解質として酸素センサに使われている。酸化ジルコニウムは結晶系の転移によつて熱安定性が悪いが、数%の酸化イットリウムを加えることによつて安定した結晶になる(このことを部分安定化という)。このようにして作られたセラミックスは、還元性ガスの吸着によつて導電性が増え、一方酸化性ガスの吸着によつて導電性が減るという性質を持つ(これを固体電解質という)。このような現象を利用すると、ガス中の酸素濃度を検出することができる。その例として、自動車排ガス中の酸素濃度を検出し、これを車載用のマイクロコンピュータで計算処理することにより、エンジンへの燃料と空気の混合比を制御し、燃費を減らさずに排ガスを規制値以下にコントロールすることがおこなわれている。先に述べた自動車排ガス処理触媒と、このシステムの組み合わせによつて、最近の自動車の性能は飛躍的に向上しているが、希土類が果たしている役割は極めて大である。

5・5 電子工業への応用

すでに述べたように、カラーテレビの赤色蛍光体は、酸化イットリウムと酸化ユロピウムから作られる他、蛍光体には多くの希土類が少量ではあるが使われている。最近の話題としては、日本の各社が発売を開始した高演色性蛍光ランプには、赤の他緑色の蛍光体としてテルビウムが使われている。

コンピュータ用のメモリとして注目を集めているのがGGG(Gd-Ga-Garnet)で徐々に実用化されつつあり、特にロボット用のメモリとして期待されている。

光通信光源や測距儀などに使われるYAGレーザ(Y-Al₂O₃-Garnet)やマイクロ波の発信、受信に使われるYIG(Y-Iron-Garnet)も酸化イットリウムの応用製品として将来増々用途が拡がると考えられている。

希土類-コバルト合金——例えばSm-Co合金——はその極めて強い磁性によつて、永久磁石として小型モータに広く利用されている。VTR、カセットレコーダ、自動車用軽量モータなど小型モータの需要は増える一方であり、希土類にとって重要なマーケットになりつつある。

以上述べた他、Gdが持つ大きな中性子吸収断面積を利用して、原子炉の制御棒や使用済核燃料の貯蔵用ブロックを作る試みなど原子力への応用があり、希土類の応用分野は開発中のものを含めて広範囲に亘っている。それぞれの応用分野に対応して、発表や報告される学会、雑誌など枚挙にいとまがないが、次の日・米の学会が対象を希土類に絞った学会として参考になろう。

希土類研究会 (会長 大阪大学教授 塩川 二郎)

Rare Earth Research Conference 米国で1年半に1回開催される。開催場所は毎回変り、その都度委員会が編成される。今回は1985年夏、カナダのMcMaster大学で開かれる。

第15表 アメリカの消費分野別希土類需要想定
(単位：t, REO, %)

用途\年	1977	2000 見込み	2000		伸び率 2000/ 1977
			最 低	最 高	
石油精製	6,900	16,000	9,000	24,000	2.32
ガラス、セラミックス	3,000	6,000	5,000	7,000	2.00
金 属	6,300	23,000	14,000	25,000	3.65
そ の 他	600	6,000	3,000	8,000	10.00
合 計	16,800	51,000	31,000	65,000	3.04

第16表 世界の希土類需要予測 (単位：t, REO)

国名\年	1977	1985	2000	2000	
				最 低	最 高
アメリカ	16,800	30,000	51,000	31,000	65,000
そ の 他	11,200	23,000	57,000	32,000	65,000
合 計	28,000	53,000	108,000	63,000	130,000

(出所) MAY. 1979. US Bureau of Mines.

第17表 アメリカの混合希土の需要予測
(単位：t, REO, %)

	1969	1975	1995	伸び率
ライター石用ミッシュ・メタル	140	160	200	1
ノジュラー鉄用	540	1,090	2,400	4
マグネシウム合金用 希土	20	60	90	2
重希土	1	80	220	5
永久磁石用	0	260	1,300	8
鉄鋼用	110	910	9,100	12
耐熱銅用	—	140	910	10
その他金属用	10	60	290	8
石油触媒用	4,260	4,260	4,260	0
研磨材	910	910	1,180	—
アーク・ガーボン	360	400	590	2
そ の 他	140	140	170	1
合 計	6,490	8,470	20,710	

(出所) National Metals Advisory Board

6. 希土類の将来と問題点

希土類工業の将来の発展は、前述の応用例からわかる通り技術革新、新用途開発に左右されるので、今後の需要動向を定量的に推測することは難しい。第15, 16, 17, 18表に米国が発表した予測を示す。この表から、米国では金属関係への応用が注目されていることが明らかである。

→
第18表
アメリカの
分離希土需
要予測
(単位：t,
REO, %)

	1969	1975	1995	伸び率
蛍光体レーザー用	49	86		
酸化イットリウム	4	8		
酸化ユーロビウム	9	14	570	8
酸化ガドリニウム				
永久磁石用	0.05	0.5	11	—
ガラス用				
酸化セリウム	320	500		
酸化ランタン	23	34	1,130	4
酸化ネオジム	5	6		
タイル用				
酸化プラセオジム	14	18	22	2
原子力用	0.05	0.5	9	—
スーパーアロイ用	1	23	113	8
研究用	11	20	30	2
合 計	436	709	1,885	

(出所) National Metals Advisory Board

最後に希土類が持つ宿命的な問題点をいくつかあげておこう。本総説では希土類の“希”の部分に重点を置いてきたが、依然として“稀”の部分も多いことを指摘しておきたい。

(1) 鉱石の価格、生産量が不安定であること。4で述べたように希土類鉱石は他の主要鉱石の副産物として得られる。このため、希土類鉱石の価格や生産量は主要鉱石の市場動向によつて大きく左右される。

(2) バランスのとれたマーケットが必要であること。4で述べたように、鉱石中の希土類組成と、現在の需要のパターンに大きな食い違いがある。概していえば中重希土の需要は増えるが、軽希土の需要は増えず、需要のアンバランスが価格のアンバランスにつながらざるを得なくなる。

(3) 資源国と消費国が異なること。このことは希土類に限ったことではないが、資源と市場を合わせ持つ米国を例外として、日、欧は輸入希土原料に頼らざるを得ない。今後は資源国との技術協力、市場開発などを相互におこない、原料から製品までの各段階で国際分業、国際協力体制を確立することが重要である。

参 考 文 献 (ただし総説のみあげた)

- 1) 加納 剛・柳田博明編：レア・アース (1980), 技報堂
- 2) 新金属協会編：レア・アース (1980), 新金属協会
- 3) N. E. Topp・塩川・足立共訳：希土類元素の化学 (1964), 化学同人
- 4) G. J. McCarthy & J. J. Rhyne編：The Rare Earths in Modern Science and Technology (1978), Plenum Press, N. Y.
- 5) K. A. Gschneidner & L. R. Eyring : Handbook on the Physics & Chemistry of Rare Earths, vol.1, 2, 3, 4 (1979), North-Holl and Publishing Co. Amsterdam
- 6) Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie
資源関係：A₃ (1979), A₄ (1980), A₅ (1981)
分析関係：B₁ (1976), B₂ (1976)
物理・化学：B₇ (1979)

Rare Earths — Its Resources and Applications

by Tetsutaro ARAKAWA¹

The author summarized the rare earths industry. Items described are as follows.

1. What is Rare Earths
2. Chemical and Physical Properties
3. Resources
4. Separation and Purification
5. Its Applications
6. Future Aspects

(1. Ph.D. Board Director, Mitsubishi Chemical Industries Limited)