

平成21年5月12日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19860015
 研究課題名（和文） 重希土のリサイクルプロセスの開発

研究課題名（英文） Development of recycling process for heavy rear earths

研究代表者

竹田 修 (TAKEDA OSAMU)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60447141

研究成果の概要：近年、需要が急激に増大する一方、資源の安定供給に懸念のある重希土（高機能永久磁石に添加されている希土類の一種）を再資源化するために、リサイクルプロセスの基礎となる反応系の物理化学的特性を調査した。具体的には、熔融フッ化物を用いて希土類磁石廃棄物から希土類酸化物を抽出、分離する際の相平衡を探索した。その結果、抽出過程で生じる中間生成物の化学種（酸化フッ化物）を明らかにし、その化学種が抽出を律速していることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：材料物理化学

科研費の分科・細目：工学・金属生産工学

キーワード：希土類磁石、重希土、リサイクル、熔融フッ化物、資源の安定供給、ジスプロシウム

1. 研究開始当初の背景

近年、ハイブリッド自動車等の普及により重希土の一種であるジスプロシウム (Dy) やテルビウム (Tb) を添加した高機能ネオジム (Nd)-鉄 (Fe)-ボロン (B) 磁石の需要が急速に増加している。しかし、希土類金属の資源および生産は、現在、ほぼ中国のみに依存しているため、希土類資源の安定供給に懸念が生じている。特に Dy 等の重希土は希土類資源の中でも存在量が少ないこともあり、希土類磁石由来の廃棄物の効率のよいリサ

イクルプロセスの開発が急務とされている¹⁾。

参考文献 1) 中村英次, レアメタルの代替材料とリサイクル, シーエムシー出版 (2006), 296-304.

2. 研究の目的

以上の背景の下、本研究では、希土類磁石の製造工程で発生する工程内スクラップあるいは使用済み製品から回収した市中スクラップ等の廃棄物のリサイクルを想定して、

乾式のリサイクルプロセスを開発することを目的とした。そのリサイクルの全体像を図1に示す。上述の廃棄物の再資源化で問題となるのは、スクラップに含有される希土類酸化物であり、これをフッ化物系のフラックスで抽出、分離することを検討している。分離した酸化物は既存の熔融塩電解法で金属へと再生する。酸化物が除去された合金は、母合金として磁石合金の製造に利用する。このプロセスを実現するためには、希土類酸化物と熔融フッ化物の平衡関係を把握する必要があるが、現状ではその情報がほとんどない。

そこで、本研究では、プロセス開発の基礎検討として熔融フッ化物への希土類酸化物の溶解挙動を調査した。具体的には熔融フッ化物として既存の熔融塩電解浴の構成成分であるLiF-LnF₃系(Ln = Nd, Dy)を選択した。そして、Ln₂O₃のLiF-LnF₃浴への溶解挙動を把握するために高温(1473 K)での相平衡について探査した。さらに、その結果に基づき、熔融フッ化物による廃磁石からの希土類酸化物の抽出を試みた。

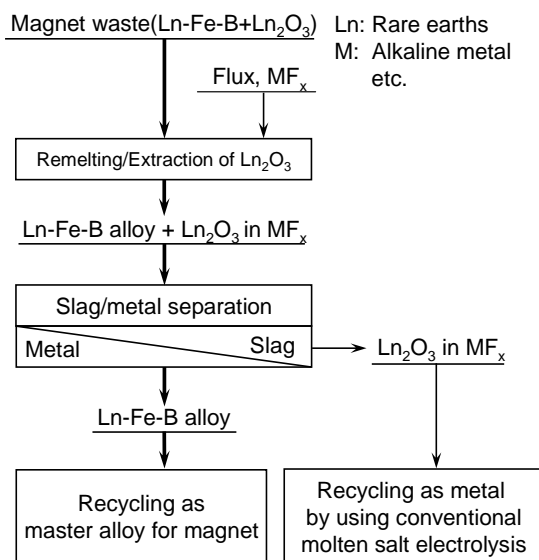


図1 本研究で目標とした希土類磁石由来の廃棄物のリサイクルプロセス。

3. 研究の方法

(1) Ln₂O₃-LiF-LnF₃系の相平衡の探査

研究方法は、フッ化物に酸化物を混合して一定温度で保持し平衡を達成させ、これを水中で急冷して分析することにより相平衡を実験的に決定するものである。試料はあらかじめ不活性雰囲気下で溶製したLiF-LnF₃(Ln = Nd, Dy)と、大気下1773 Kで7.2 ks (2 h) 焼成したLn₂O₃を用いた。これらの試料を様々な比率で混合、圧縮成型し、純鉄製容器に装

入、溶接封入した。さらにステンレス鋼(SUS 310S)製容器に溶接封入した。これを1473 Kで86.4 ks (24 h)保持した後、水中で急冷を行った。実験後、純鉄製容器を開封し、粉末X線回折(XRD)および走査電子顕微鏡(SEM-EDX)を用いて相の分析を行った。

上述の結果を踏まえ、熔融LiF-LnF₃へのLn₂O₃の溶解度を推算するために、熔融フッ化物と平衡することが予想されるLnOFペレットを1473 Kで86.4~604.8 ks (24~168 h)熔融フッ化物に浸漬し、溶解過程を観察した。LnOFは、あらかじめLn₂O₃とLnF₃を混合、圧縮成型し、真空下で36 ks (10 h)保持することによって合成したものを用いた。

(2) 熔融フッ化物による廃磁石からの希土類酸化物の抽出

実験方法は(1)と同様であるが、ハードディスクの廃棄物より回収した磁石(以下、廃磁石)を出発原料として用いた。廃磁石はニッケルで被覆されているため、ニッケル膜を機械的に剥離し、直径3 mm程度に砕いて純鉄製容器に装入した。これに、様々な質量比でLiF-50 mol%NdF₃を加えて封入し、1473 Kで86.4 ks (24 h)保持した後、水中で急冷を行った。分析も(1)と同様に行った。

4. 研究成果

(1) Ln₂O₃-LiF-LnF₃系の相平衡の探査

熔融LiF-50mol%NdF₃に対してNd₂O₃を添加した際のXRDパターンを図2に示す。図中(a)~(e)には混合した後の全体の組成を示しており、(a)が最も酸化物濃度が高く(フッ化物濃度が低く)、(e)が最も酸化物濃度が低い。図より、酸化物濃度が低くなるにつれ

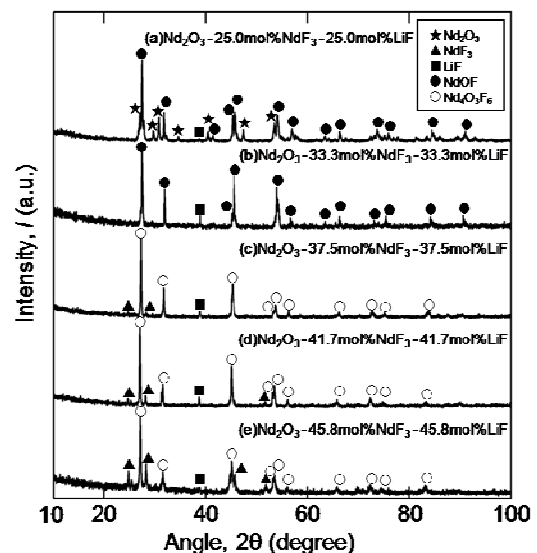


図2 1473 Kにおいて熔融LiF-NdF₃にNd₂O₃を添加して平衡させた試料のXRDパターン。

Nd_2O_3 が消失して NdOF が生成し、さらに NdOF が消失して $\text{Nd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ が生成してゆく事がわかる。つまり、酸化物は $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NdOF} \rightarrow \text{Nd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ と変化してフッ化物浴中に溶解していくと推察された。

一方、熔融 LiF -50mol% DyF_3 に対して Dy_2O_3 を添加した際の XRD パターンを図 3 に示す。 Dy についても同様に DyOF 及び $\text{Dy}_4\text{O}_3\text{F}_6$ が観察された。つまり Dy についても、 $\text{Dy}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{DyOF} \rightarrow \text{Dy}_4\text{O}_3\text{F}_6$ の順でフッ化物浴中に溶解すると考えられた。以上より、希土類酸化物はこれら二種類の酸化フッ化物の生成を経由して溶解してゆくことがわかった。

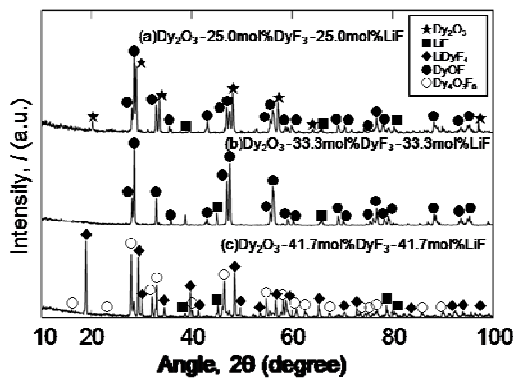


図 3 1473 K において熔融 LiF - NdF_3 に Dy_2O_3 を添加して平衡させた試料の XRD パターン。

さらに、 NdOF ペレットを熔融 LiF -50mol% NdF_3 に浸漬して溶解度を推算した。1473 K において熔融 LiF -50mol% NdF_3 系に NdOF を添加して接触させた実験後の鉄坩堝の断面写真を図 4 に示す。図中の横軸は熔融フッ化物と NdOF ペレットの接触時間である。縦軸は NdOF の物質量、 n_{NdOF} に対するフッ化物浴の見かけの物質量、 $n_{\text{LiF-NdF}_3}$ の比で、混合比を示す。図に示されるように、混合比が 10 の時には、24 h、72 h の接触時間で未溶解物が観察され、168 h 経過しても未溶解物が見られた。一方、混合比が 20 の時には、接触時間が 24 h の時には未溶解物が観察されたが、72 h 以上で完全に溶解した。混合比が 30 の場合には 24 h の接触時間について試験をしていないため、より短時間の挙動は把握できていないが、少なくとも 72 h 以上で完全に溶解した。

以上のことを総合的に判断すると熔融 LiF -50mol% NdF_3 への NdOF の溶解度は少なくとも約 7.9 mass% と推算された。これを Nd_2O_3 に換算すると、その溶解度は少なくとも約 7.4 mass% となる。同様の方法で Dy についても、 Li -50mol% DyF_3 への DyOF の溶解度が約 8.0 mass% と推算された。これを Dy_2O_3

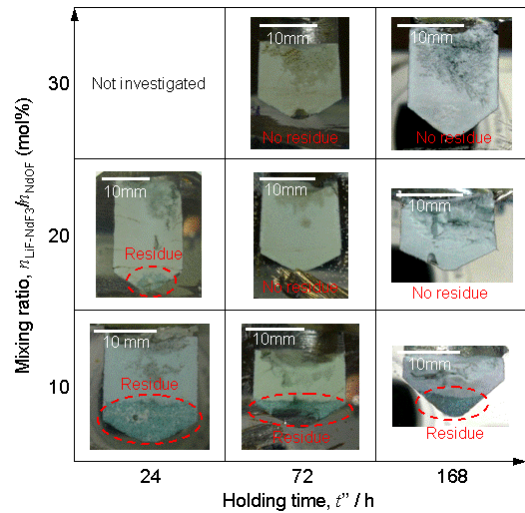


図 4 1473 K において熔融 LiF -50mol% NdF_3 系に NdOF を添加して平衡させた実験後の鉄坩堝の断面写真。

に換算すると、その溶解度は約 7.6 mass% であった。つまり、 Nd 、 Dy とも、それぞれの系における溶解度は同水準であることがわかった。ただし、24 h でも酸化フッ化物が溶け残ったことからわかるように、熔融フッ化物への酸化フッ化物の溶解速度は遅いことがわかった。つまり、酸化フッ化物の溶解が抽出プロセスを律速する可能性が高い。効率的に抽出プロセスを進行させるためには酸化フッ化物の溶解を促進する方策が必要と考えられた。

上述の結果を踏まえて推定した Nd_2O_3 - NdF_3 - Li_2O - LiF 系の状態図を図 5 に示す。図の横軸はリチウムの等価濃度を示し、縦軸は酸素の等価濃度を示す。ただし、 Nd_2O_3 、 LiF 、

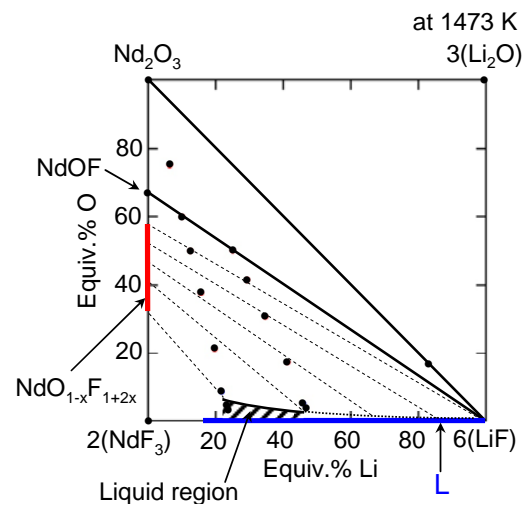


図 5 1473K において推定した Nd_2O_3 - NdF_3 - Li_2O - LiF 系の状態図。黒点は実験組成。

Li₂O で囲まれる組成域については今回の研究では検討していない。また、Nd₄O₃F₆ に代表される NdO_{1-x}F_{1+2x}、NdF₃、NdF₃-LiF(l) で囲まれる組成域についても検討していない。図より、酸素濃度が高い領域では Nd₂O₃(s)/NdOF(s)/LiF(l) の三相平衡が成立し、酸素濃度が低くなると NdOF(s)/NdO_{1-x}F_{1+2x}(s)/LiF(l) の三相平衡に移行することがわかる。さらに酸素濃度が低くなると、NdO_{1-x}F_{1+2x}(s)/LiF(l) の二相平衡に移行する。今回は、試料中のリチウムの濃度決定が困難であったため、タイラインを正確に決定することはできなかったが、熔融フッ化物と平衡するのは NdO_{1-x}F_{1+2x}(s) であることがわかった。図中の斜線部分が均一溶解部分であり、実プロセスではこの組成域で抽出を行うことで効率的な抽出が可能となる。

Dy についても、推定した Dy₂O₃-DyF₃-Li₂O-LiF 系の状態図を図 6 に示す。斜線で示される均一溶解部分がわずかに狭くなっているものの、ほぼ Nd と同様であることがわかった。

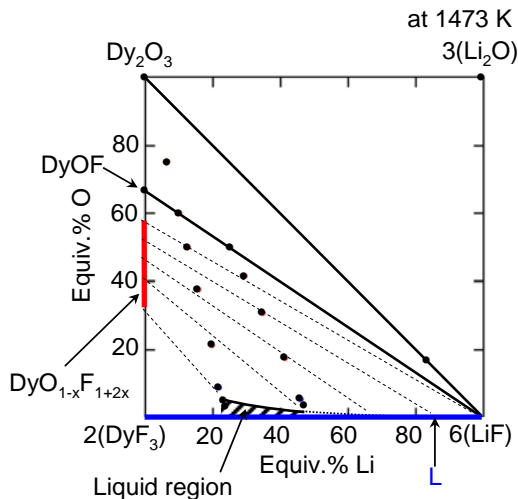


図 6 1473K において推定した Dy₂O₃-DyF₃-Li₂O-LiF 系の状態図. 黒点は実験組成.

(2) 熔融フッ化物による廃磁石からの希土類酸化物の抽出

上述の基礎検討の結果を踏まえ、廃磁石を熔融フッ化物と接触させた結果を図 7 に示す。図中(a)の鉄坩堝の断面写真に示されるように、凝固したフッ化物フラックスと磁石合金は、二相に分離していた。図中(b)にはフラックスの XRD パターンを示すが、酸化フッ化物が生成したことがわかった。つまり、熔融フッ化物によって磁石合金中の酸化物を抽出できたことがわかった。今後、抽出プロセス前後の合金中の酸素濃度の変化をより詳細に検討し、本プロセスの実現可能性を探ってゆく所存である。

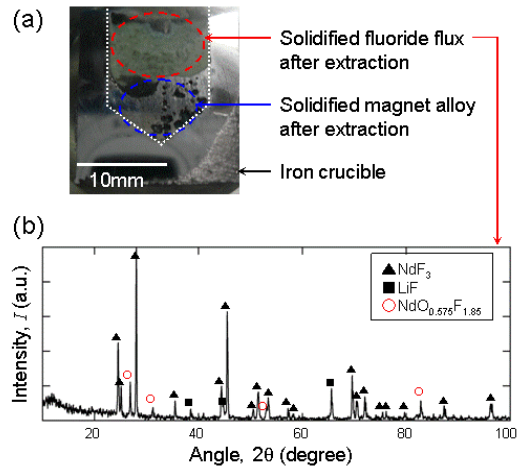


図 7 (a)抽出実験後に凝固したフッ化物フラックスおよび磁石合金を保持した鉄坩堝の断面写真. (b)フラックスの XRD パターン.

以上、本研究をまとめると希土類磁石由来の廃棄物のリサイクルプロセスの基礎検討として、熔融フッ化物への希土類酸化物の溶解挙動を調査した。その結果、Nd₂O₃ は複数の酸化フッ化物 (NdOF, Nd₄O₃F₆) を経由してフッ化物浴へ溶解することがわかった。同様に、Dy₂O₃ は DyOF, Dy₄O₃F₆ を経由してフッ化物浴へ溶解することがわかった。さらに、1473 K における酸化物の溶解度を推算し、Nd₂O₃ の Li-50 mol% NdF₃ への溶解度は少なくとも 7.4 mass%、Dy₂O₃ の Li-50 mol% DyF₃ への溶解度は 7.6 mass% であった。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ①中野清貴、竹田修、佐藤譲、熔融LiF-LnF₃系(Ln = Nd, Dy)へのLn₂O₃の溶解挙動、日本鉄鋼協会春期大会、2009年3月30日、東京(東京工業大学)
- ②中野清貴、竹田修、佐藤譲、熔融LiF-NdF₃系へのNd₂O₃の溶解挙動、日本金属学会秋期大会、2008年9月23日、熊本(熊本大学).
- ③ Osamu Takeda, Investigation for phase equilibria of Nd₂O₃-LiF-NdF₃ system, The 4th Workshop on Reactive Metal Processing, March 14, 2008, Massachusetts Institute of Technology (USA) .

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
竹田 修 (TAKEDA OSAMU)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60447141
- (2) 研究分担者
- (3) 連携研究者