

希土類産業の現状

信越化学工業株式会社 新金属部 森 健

Overview on rare earths industry.

Takeshi Mori

Rare Earths & New Metal Dept.
Electronic Materials Div.
Shin-etsu Chemical Industries

1. 希土類とガラス産業

日本を中心とする希土類酸化物超電導体フィーバーにより、これまで、一部の人々にしか知られていなかった希土類元素が一般の人々にまで知られるようになった。工業素材としての希土類は大きく、混合希土類製品と高純度希土にわけられ、混合希土類は研磨材、FCC触媒、鉄鋼添加剤等々として戦前より使用されていた。他方、高純度精製希土類は、レンズ用ガラス添加剤、カラーTV用赤色蛍光体等々に使用され、99.99%以上の希土類が国内で商業生産されるようになったのは、昭和42年のことであった。現在先端技術の調味料とも、主人公とも云われるようになった希土類であるが、精製することが出来ない昭和30年代から、混合希土を研磨材として高速研磨と云う高度の技術分野で使用しはじめ、さらに、希土類元素の1つであるランタンをカメラレンズ添加物として使う事により、希土類精製技術の発展をうながしたガラス産業こそ現在の高純度希土類産業の生みの親であるといっても過言ではないと思われる。

この希土類とガラスとの歴史的関係をもう少し具体的にさかのぼると次のようになる。

昭和33年頃板ガラスの研磨材に混合希土類と、光学レンズの研磨剤に希土類の一種である酸化セ

リウムが使用されるようになった。丁度この頃、EASTMAN KODAK社の“新種光学ガラス”に相当する“ランタン添加の高屈折低分散光学レンズ”をカメラメーカーが共同で開発しはじめ、この成功とともにカメラレンズは急速にランタンガラスに切換えられていった。当初は分別結晶法で精製されていたランタンも、その品質と需要量を満たす為に、国内の希土類メーカーにより、溶媒抽出等の導入技術で精製されるようになったが、これは希土類鉱石から一貫処理すると云うものではなく、海外から原料としてかなり純度の高い硝酸ランタン等を輸入し、これを精製する程度の小規模のものであった。

昭和40年代に入り、イギリスのPilkington社がフロート法という新しい板ガラスの製造法を開発したため、従来の板ガラスの研磨は全く姿を消し、板ガラス用研磨材の需要は激減し、曲面ガラスと光学ガラスの研磨に限られるようになった。しかし研磨材の需要は昭和45年以後メガネレンズ生産量等が増加し、また高速研磨機が導入され、再び増加することとなった。

カメラレンズ用として使用されるようになったランタンガラスは、さらに大きな、高屈折率、低分散性を求めて、分子容の大きい酸化トリウムが

Table 1 希土類含有ガラスの応用例Application of Rare-earth in the Glass Industry

ガラス	使用希土類元素	純度	機能
光学ガラス Optical Glass	La ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃	4 N 3 N	高屈折低分散 High Refractive Index and Low Dispersion
フィルターガラス	CeO ₂ , Nd ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃	3 N	波長校正, コントラスト強化
メガネフィルター	La ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , Er ₂ O ₃	4 N 3 N	高屈折率 ファッション性, 防眩効果
クリスタルガラス	Er ₂ O ₃	3 N	消色性
耐放射線ガラス	CeO ₂	3 N	着色防止
レーザーガラス	Nd ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇	4 N	レーザ発振
ファラデー回転ガラス	Tb ₄ O ₇	4 N	アイソレーターセンサー
ファイバー 酸化物ガラス 弗化物ガラス	La ₂ O ₃ RF ₃ (R=La, Gd, Y...)	4 N 4 N	高NA 光通信, センサー

Table 2 Rare-earth Content of Ore Minerals (%average)

	アメリカ バストネサ イト	オーストラ リア モノザイト	マレーシア ゼノタイム	中 国				
			モノザイト	ゼノタイム	白雲 混合	鉍 希土	江西 混合	A 江 混合
La ₂ O ₃	32.0	23.0	0.5	23.0	1.2	23.0	2.2	29.8
CeO ₂	49.0	45.5	5.0	42.7	3.0	50.1	1.1	7.2
Pr ₆ O ₁₁	4.4	5.0	0.7	4.1	0.6	6.2	1.1	7.1
Nd ₂ O ₃	13.5	18.0	2.2	17.0	3.5	19.5	3.5	30.2
Sm ₂ O ₃	0.5	3.5	1.9	3.0	2.2	1.2	2.3	6.3
Eu ₂ O ₃	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.5
Gd ₂ O ₃	0.3	1.8	4.0	2.0	5.0	0.5	5.7	4.2
Tb ₄ O ₇			1.0	0.7	1.2	0.1	1.1	0.5
Dy ₂ O ₃			8.7	0.8	9.1	0.1	7.5	1.8
Ho ₂ O ₃			2.1	0.1	2.6	—	1.6	0.3
Er ₂ O ₃	0.1	1.0	5.4	0.3	5.6	—	4.3	0.9
Tm ₂ O ₃			0.9	Trace	1.3	—	0.6	0.1
Yb ₂ O ₃			6.2	2.4	6.0	—	3.3	0.6
Lu ₂ O ₃			0.4	0.1	1.8	—	0.5	0.1
Y ₂ O ₃	0.1	2.1	60.8	2.4	59.3	0.3	64.1	10.1

数値は全希土化合物中の各成分の%, "レア・アース", 新金属協会(1980) 希土類, No.5, 11(1984)より.

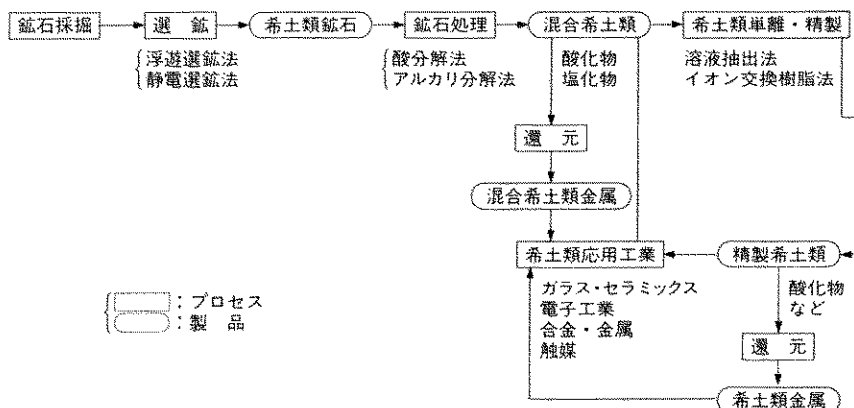


Fig. 1. 希土類製品製造の流れ

添加されるようになったが、昭和50年代の初めにトリウムの放射能が問題になり、この酸化トリウムの代りに、酸化イットリウムや酸化ガドリニウム等の無色の希土類酸化物が添加されるようになり、今日に到っている。

ガラスへの希土類の応用状況は次章以下で詳しく述べられるが、ガラスの種類とそれに使われる希土類元素の種類の関係はTable 1の如くなる。

これらの希土類元素がどの様に生産されているかを2章で、現在の日本の希土類産業の規模と生産量につき3章で報告する。

2. 希土類の製造

希土類元素はイットリウム、スカンジウムを含め19元素で構成されているが、イオン半径の類似性、3価イオンの安定性により、化学的には1.5元素と考えられている。一方物理的には、磁氣的性質、核的性質、光学的性質等々の特異性により50以上の元素として、各先端技術の分野で珍重されている。

17元素が1.5元素と考えられるほど化学的性質が酷似している為、分離精製が極めて難しく、2N~6Nの希土類を精製する技術は、「使用済核燃料再処理技術」として発展したイオン交換樹脂法、溶媒抽出法が出現するまでまたねばならなかった。

Fig. 1に高純度精製希土類を含む希土類製品に至る流れを示した。希土類の鉱石はTable 2に示した、モナザイト、ゼノタイムと云う希土類のリン酸塩とフッ化カーボネートのバストネサイトがその中心的なものであるが、近年Table 2に示したように中国産の鉱石がかなり使用されるようになりはじめている。これらの鉱石はNaOH溶融法、硫酸分解法等により分解され、希土類成分はほぼ鉱石中の組成に近い状態で、塩化物、酸化物等として回収される。この混合希土類がその後さらに、分別沈澱法、イオン交換樹脂法、溶媒抽出法などの分離精製を経て、99~99.9999 (2N~6N) %の高純度希土類酸化物になる。

La, Gd, Lu, は比較的安定な電子配置をとり、これらの元素に隣接する元素は電子を失うか、または補って安定化しようとする動向を示す。このためCe, Pr, Tbは+3価のほかには+4価の状態を

とりやすく、Sm, Eu, Ybは+2価の低原子価をとりやすい。中でも+4価のCeと+2価のEuは比較的容易に水溶液中で安定化できるので分別沈澱法による99.99%以上の精製が可能になる。Ce, Eu以外の希土類元素はイオン交換樹脂法が溶媒抽出法によって高純度に精製される。

Fig. 2に希土類イオンの代表的な配位数とイオン半径の関係を示した。このFig. から知られるように、例えば6配位の場合、LaからLuに至るまでのイオン半径はおおよそ10数%減する。これらの2つの精製法では、このイオン半径の差を利用したりさらに錯化剤添加などによって、希土類イオン相互間の物理的・化学的挙動の差を拡大して分離を効率的に実施している。

希土類元素の中で最も大量に精製され、高純度が要求されるイットリウムの製造フローシートをFig. 3に示す。このフローシートの中で最も重要な部分であるイオン交換樹脂精製工程及び溶媒抽出法につき説明する。

イオン交換樹脂法

この方法では通常数本の陽イオン交換樹脂塔に混合希土を吸着させ、EDTAなどの錯化剤を含む溶液を用いて“溶離”する。この“溶離”の過程で各希土類元素はEDTA等とのキレート安定度定数の大きさの順にイオン交換樹脂塔内で順次帯状に配列し分離される。この方法は溶液中の希土類の濃度が薄く、キレート剤が高価であるうえ、バッチ方式生産であるため製造コストが高くなる。他方全希土類を同時に分離精製できるので、少量多品種生産に適している。現在この方法は主流ではないが、レーザーガラス用の4NupのNd₂O₃、や6~8NのLa₂O₃はこの方法で作られている。

溶媒抽出法

溶媒抽出法は前者とは逆に、少量多品種生産に有効である。希土類イオンとの間に配位化合物を形成し、かつ水に不溶な有機化合物をケロシンなどの有機溶媒に希釈して、希土類イオンを含む水溶液と攪拌接触させると、希土類イオンは水相と有機相の間に分配される。この分配比（分離係数という）が希土類イオンにより異なることを利用し、分配操作を繰返すことによって、相互の分離が達成される。代表的な抽出溶媒をTable 3に示す。

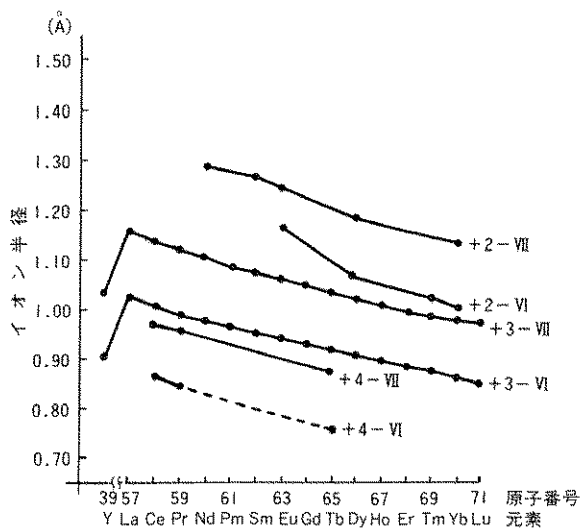


Fig. 2. 希土類イオンの配位数とイオン半径

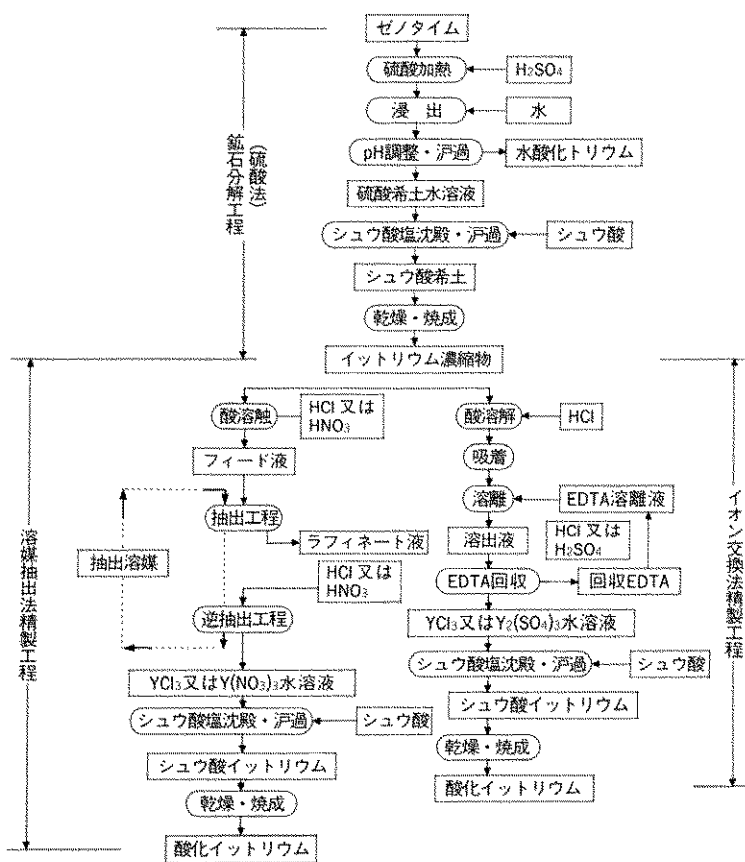


Fig. 3. 高純度酸化イットリウムの製造のフローシート

Table 3 主なる希土類抽出溶媒

種 類	化 合 物	化 学 式	代Table的な抽出剤
溶媒和抽出剤	リン酸エステル	$\begin{array}{c} R_1-O \diagdown \\ R_2-O-P=O \\ R_3-O \diagup \end{array}$	TBP (Tri butyl phosphate)
陽イオン交換液	酸性リン酸エステル	$\begin{array}{c} R_1-O \diagdown \\ R_1-O \diagup \end{array} P \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$	D 2 EHPA (Di. 2. ethyl. hexyl. phosphoric acid)
	カルボン酸	$\begin{array}{c} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \end{array} G \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}$	Iso decanoic acid
陰イオン交換液	第 4 級アンモニウム塩	$\left(\begin{array}{c} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \end{array} N \begin{array}{c} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{array} \right)^+ X^-$	

両相の接触分離操作を連続して行う装置としては、ミキサーセトラーが一般的である。

希土類イオンと配位する有機化合物との間の親和力は配位子の化学構造、希土類元素のイオン半径、および希土類に対する配位水分子の多少等によって左右される。Table 3 の D2EHPA のケロシン溶液では、 $La < Ce < \dots < Y < Dy < Tm < Yb < Lu$ のようにイオン半径の小さいほど配位しやすく、したがって有機相に多く分配される。アミンの場合は逆にイオン半径の大きいもののほど溶媒相に抽出されやすい。希土類相互の親和力の差は非常に小さいので、1 種類の抽出剤を用いた系で 99.99% の Y を製造する場合、百段以上のミキサーセトラーが必要になる。このため実際の製造に際しては「抽出傾向の異なる 2 種類の抽出溶媒を組み合わせる」「キレート剤を添加する」「2 種類以上の陰イオンを組み合わせる。」などにより、希土類イオン相互間の分離係数の差を拡大して効率的な分離精製を行っている。

希土類製品

高純度に精製された希土類は水に不溶な希土修酸塩として回収され、この修酸塩回収工程で Fe, Ca 等の不純物から分離精製される。商業生産されている高純度希土類製品はこの希土類修酸塩を 800~1000℃ で焼成して得られた 1~10μm の酸化物である。又メタル及びフッ化物、硝酸塩、塩化物等々の化合物として市販されている高純度希土類製品もあるが、これはほとんど、精製された希土類酸化物を出発原料にしたものである。

ガラス原料として使われている La_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 は実質 5Nup (99.99% 以上の純度)、レーザー用 Nd_2O_3 , Tb_4O_7 は夫々実質上 4Nup、着色用 Er_2O_3 は 95~99.9%、消色用 CeO_2 は 2N~4N が使用されている。光ファイバー用としての使用が期待されている Gd_2O_3 はその Eu_2O_3 含有量が 5ppb 以下、 La_2O_3 も Nd_2O_3 含有量が 10ppb 以下が望まれており、一部実験室では作られているが、商業生産は行われていない。

3. 希土類市場

混合希土類を含めた全希土類の使用量は 1983 年をピークに減少に向っている。これは石油の流動分解装置 FCC 用の触媒に使われていた混合希土類の使用量が 1984 年の 11,000 トンから 1987 年には 4000 トンと約 7000 トンも減少したからである。この傾向とは逆に、ガラス用 La_2O_3 、カラー TV 用 Y_2O_3 等の高純度希土類の使用量は 1975 年以後一貫して高成長を続けており、特に Y_2O_3 、 Sm_2O_3 の 1976 年から 1985 年までの年間成長率は 15~20% と非常に大きいものであった。

この軽希土類と中重希土類の成長のアンバランスが希土業界の大きな問題になってきている。Table 4 に世界の軽希土需給バランスを示した。この表からも全世界で年間 4000 トンも余っていると云う軽希土市場の実状が理解されると思われる。

現在高純度希土類市場の重点は益々日本に集中してきている。Table 5 に日本の希土類需要の推移を示した。昭和 60 年まで驚異的な成長をとげてき

Table 4 世界の軽希土需給バランス

軽希土	主要需要先・需要量			世界の総 需要量 A	世界の総 生産量 B	世界の需給バランス B/A×100
	需要先	世界(含日 本)	日本			
CeO ₂	研磨材	t 2,500	t 1,800	t 5,000	t 5,700	% 114
	ガラス消色材	2,000				
	触媒,その他	500				
	計	5,000				
La ₂ O ₃	FCC触媒	1,700	360	2,700	3,200	119
	光学レンズ,電子部品 セラミックス,その他	1,000				
	計	2,700				
Pr ₆ O ₁₁	顔料,その他	150	20	150	800	533
Nd ₂ O ₃	電子部品(ジジム)	500	330	500	1,850	370
	着色材					
	その他					
混合希土	研磨材	2,000	1,400	7,800	8,750	112
	FCC触媒	3,300	300			
	ミッシュメタル	1,500	300			
	フッ化希土,その他	1,000	60			
	計	7,800	2,060			
総 計		16,150	4,570	16,150	20,300	126

Table 5 レア・アース需要推移

(単位: t)

	昭和59年	60年	61年	62年
酸 化 イ ッ ト リ ウ ム	210	230	230	240
酸 化 ユ ウ ロ ビ ウ ム	8	9	9	10
酸 化 ラ ン タ ン	280	360	350	380
酸 化 セ リ ウ ム	2,200	2,870	3,150	3,150
ミ ッ シ ュ メ タ ル	290	300	300	250
フ ッ 化 希 土	50	60	60	60
(レア・アース磁石材料)	(430)	(451)	(648)	784
酸 化 サ マ リ ウ ム	250	260	350	350
そ の 他 希 土 類	150	300	350	450

注(1) ()内は電子材料工業会数値

(2) 酸化サマリウムには回収使用量を含む

Table 6 希土類酸化物を中心とした希土類の応用

機能	材料(代表組成例)	用途
電気・磁氣的機能 誘導性 半導性 磁性	(Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm)TiO ₃ PbZrO ₃ -PbTiO ₃ -La ₂ O ₃ (PLZT) Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG) Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ ペス, Yb, Sm, Lu, Eu, Tm添加 Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (YIG) SmCo ₅ , SmCo ₁₇ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	PTCサーミスター, 温度スイッチ 境界層磁気コンデンサー 透光性強誘電体 磁気バブルメモリー用基板 磁気バブルメモリー薄膜 マイクロ波材料 永久磁石 酸素センサー
イオン導伝性		
光学的機能 蛍光性 レーザー 透光性 高屈折性低分散性 消色性 着色性	Y ₂ O ₂ S : Eu ⁺³ (赤) Y ₂ O ₃ : Eu ⁺³ (赤) BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ : Eu ⁺² (青) CeMg ₂ Al ₁₁ O ₁₉ : Tb ⁺³ (緑) Gd ₂ O ₂ S : Tb ⁺³ Ba ₃ (PO ₄) ₂ : Eu ⁺² Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ⁺³ PLZT(前出) ZrF ₄ -BaF ₂ -(Y, La, Gd)F ₃ B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -MO系(二個Mはメタル) (MはBa, Sr, Ca, Pb) B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -Gd ₂ O ₃ CeO ₂ Nd ₂ O ₃ Er ₂ O ₃ ZrSiO ₄ : (Pr) ZrO ₂ : (Y, V, ...)	カラーテレビ蛍光体 } 高演色・三波長蛍光灯用蛍光体 X線感光増感剤 1.06μmのレーザー発振子 光学偏向素子 光通信ファイバー 高級光学レンズ ガラスの消色 ガラスのピンク着色 黄色用釉薬 オレンジ色用釉薬
熱的, 機械的機能 耐摩耗性 耐熱衝撃性 切削性 耐熱性	CeO ₂ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃ LaYO ₃ , LaAlO ₃ , LaCrO ₃ LaCrO ₃ Y ₂ O ₃ -Fe-Cr-Al-Ti (酸化物分散合金-ODS)	研磨材 セラミックエンジン材料 切削工具 MHD発電用電極材料 1,800°C 常用高温発熱体 航空機用耐熱合金
核的機能 高熱中性子吸収性 低熱中性子吸収性	UO ₂ -Gd ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ Cr-Y(1%) Zr-Y ₂ O ₃	可燃毒 制御棒 ガス冷却炉の被覆材 炉材
金属改質機能 脱酸・脱硫・脱窒 高張力 強力軽合金 耐クリープ性	ミッシュメタル ミッシュメタル YAl Ti+Gd(5%) Mg+Nd	製錬 油井パイプ 強力A送電線 耐クリープMg合金
触媒機能	ゼオライト-混合希土 Pt-Rh-Pd-Ce-Al ₂ O ₃ La(Y)-Rh-Ni(Fe)-Co-Pd-Ru-O	石油クラッキングFCC触媒 自動車排ガス対策
水素吸収機能	LaNi ₅ , (MM)Ni ₅	水素吸蔵合金(MM)はミッシュメタル

た Y_2O_3 , Smメタルの市場も昭和61年, 62年は一服状態である。ミッシュメタル、フッ化希土類を除いたこれ等の高純度希土類の日本の市場は約300億円であり、素材市場としては決して大きくはないが、この高純度希土類をベースとした機能素材の市場は数千億にも及ぶものである。この表に出ていないガラス用 Gd_2O_3 の市場は10~20t, 高純度 Nd_2O_3 は1t未満, 95% Er_2O_3 は2~3tとあまり大きくないが、さらにフィルター用 Tb_4O_7 , Ho_2O_3 の市場は年間100kgに満たない市場となっている。

昭和42年に始まった、 Y_2O_3 を中心とする高純度希土類工業は一応順調に発展してきたが、その原料の不安定性が最も大きな問題といわれてきた。しかし最近カナダで重希土原料が再開発され、又、アメリカ合衆国でFCC触媒に使われていた何千トンもの混合希土類からサマリウム以上の中重希土類が回収され、オーストラリア、マレーシア、中国からも安定した供給が見込まれるので、一時“希土類原料戦争”とまでいわれた原料不足は全く解

消した。

近年の世界の進歩発展を任っているといわれる先端技術の分野で、希土類の役割は調味料的なものから、主人公的なものになってきているといわれている。Table 6に示した希土類酸化物を中心とした希土類の応用例からも、その役割の広さ、大きさと重要性がうかがい知れると思われる。

今後この先端技術の分野ではこれまでの“電子”を中心とした発展から、“光”を中心とした発展にその重点が向いつつある。その意味でニューガラスの分野は最も注目を浴びている分野であるが、天然の元素の六分の一を占め、高融点を持ち、透明性が得られやすく、結晶場に影響されない特異な電子エネルギーレベル変遷の場を持つ希土類元素は、このニューガラスの分野でも益々重要になりつつあり、しかもその名の“レアー”に反して地殻存在量も非常に大きく、供給体制も益々安定してきているので、心おきなく使用されるのではないと思われる。

参考文献

- 1) 加納綱, 柳田博明編 “レアアース—その物性と応用” 技報堂出版 (1980)
- 2) 森 健, 阪口 新 “ニューセラミック粉体ハンドブック”, サインエンス, フォーラム (1983年) pp198~208
- 3) 森 健, “セラミックス” (1988.5) p437~442

〔筆者紹介〕



森 健 (もり たけし)
 昭和42年3月 東北大学原子核工学科, 卒業
 4月 信越化学工業株式会社
 昭和42年~45年 同社武生工場開発部にて希土類精製及び希土類応用製品の開発研究
 昭和46年~52年 希土類マグネットの開発
 昭和52年 武生工場及び本社にて希土類の営業及び開発
 現在本社新金属部 部長代理