

マッチング・ファンド方式による産学連携研究開発事業

希土類の再資源化技術の 研究開発

研究開発プロジェクト総括研究成果報告書

平成 13 年 5 月

総括代表者 小野 勝敏
(京都大学 エネルギー - 科学研究科・教授)
企業分担代表者 高橋 渉
(住友金属工業株式会社 エレクトロニクス技術研究所・
エレクトロニクス材料研究部・グループリーダー)
企業分担代表者 海老沢 幸弘
(住金モリコープ株式会社 製造部・次長)

研究開発プロジェクトの背景・経緯と目的

1. 研究開発の背景

1.1 希土類金属の磁石への利用拡大

世界の希土類元素の金属としての利用の大部分は磁石であり、希土類磁石の95%以上は希土類金属の一種であるネオジウムを使用したネオジウム磁石である。1983年に日本で発明されて以来、この生産量は現在に至るまで生産拡大の一途であり、1999年には約10,000トンに増大した。現在その55%の約5,500トンは日本で製造されている。用途は、その強力な磁力を利用して60%がコンピューターの記憶媒体であるハードディスク(HDD)中のVCM(ボイスコイルモーター)であり、残りが小型精密モーター、MRI(磁気共鳴断層像撮影装置)である。すなわち我が国の高度情報産業機器を底辺から支える重要な超小型素子の一つであり、これら装置の高性能化に希土類磁石は不可欠で、希土類磁石なくしてはこれらの産業機器の現在ある飛躍的かつ国際競争力のある地位は築き得なかった。希土類磁石を用いたモーターは小さくとも高出力であり、さらに今後、家電製品(クーラー、洗濯機、冷蔵庫)、電気自動車など小型化・軽量化が要求されるモーター類に順次、多量に適用され、省エネルギーに貢献するとみられている。使用量は指数関数的に増大し、2005年には国内生産予測でも現在の3倍近い約15,000トンになる見通しで生産力の強化が求められている。

1.2 ネオジウム磁石リサイクルの必要性

しかしながら、ネオジウム磁石の原料である希土類鉱石は偏在し、現状では希土類金属はすべて中国に依存している。中国でも埋蔵量は少なく、中国生産品の約45%がネオジウム磁石に使用されている状況である。今後増大する希土類金属需要に対し、中国の対応次第では希土類金属生産が抑制され、価格の大幅な高騰が懸念される。

一方、現在の希土類磁石特に年産5,500トンのネオジウム磁石製品の生産を見直してみれば、5,500トンのネオジウム磁石生産に当たり、約2,400トンの屑(固形屑、粉末屑)が発生している。この屑には高価な希土類金属が約30重量%も含まれているにもかかわらず、現状のリサイクル率は高々10%程度にとどまって、屑の大部分は産業廃棄物として処理されている。

さらに、市中に販売された機器中の約5,500トン/年のネオジウム磁石は将来、大量の廃品となる。家電リサイクル法が成立したにもかかわらず、リサイクル技術が確立していないため、磁石回収は放置されているのが現状である。磁石合金中のホウ素の毒性が指摘されるにおよび、生産時の屑と使用済み磁石は共に有毒産業廃棄物化しかねない状況である。

上述のように、ネオジウム磁石の製造時に排出される屑を再資源化することは資源のない我が国にとって資源セキュリティの観点から石油の確保と同等に重要であり、産業廃棄物

を大幅に低減して環境保全を図ることはきわめて好ましい。さらに、希土類金属の安定供給がなければ、パソコン等の電子機器や家電、電気自動車に必要なモーター用高性能磁石の生産に甚大な悪影響が生じる恐れがある。市中に磁石として蓄積される希土類磁石をリサイクルする技術は、磁石屑のリサイクルよりも困難が予想されるが、全地球的規模からみれば希土類金属を鉱石から選別して精錬するプロセスに比べて省エネルギーであり、今後大いに推進しなければならない技術開発分野である。

1.3 現行のネオジム磁石リサイクル法の困難性

ネオジム磁石の現行の製造工程は〔磁石原料 溶解 磁石インゴット 微細粉末化 磁場プレス 焼結 機械加工 表面防錆処理〕である。この工程中では様々なスクラップが発生している。これを列記すると、上記工程の焼結以降で発生する固形屑、機械加工工程で発生する粉末屑、磁石粉末を圧粉等で固めた屑、等である。また市中より、使用済み機器(特に HDD の VCM 用等の精密モーター類)から分離回収された磁石固形屑、ボンド磁石類の固形屑、あるいは粉碎粉末屑がある。

現状のネオジム磁石インゴットを製造する溶解法は従来、雰囲気高周波溶解であり、この方法で磁石屑の再溶解を行うと次のような不都合が生じる。固形磁石屑は表面が高融点希土類酸化物(一種のさび)で覆われているため、バージン材料のように簡単に溶解せず、高温加熱が必要で、強還元性の磁石溶湯とルツボとの反応によるルツボ溶損、さらにスラグの多量発生による希土類元素の低歩留の問題があった。また発生するスラグはルツボからの除去が困難であり、希土類磁石に1%以上もの多量に含有されるボロンが有毒性のためスラグの産廃処理も難しかった。製造工程中の粉末屑は固形屑の約2倍発生するが、表面酸化が著しく、高周波溶解では上記と同様か、全く溶解できない結果となり、高コストの酸等を用いた湿式回収法や廃棄処理以外に処理方法はなかった。高周波溶解で製造された再生インゴットは粉末製造工程中や磁場プレス時に使用する潤滑剤等に起因する炭素、大気中の酸化に起因する酸素、が十分に除去されず、高濃度含有される。とりわけ高濃度の炭素含有は磁石としての特性を著しく劣化させることが最近理解され、現行の溶解法によるリサイクル品の品質が悪いため、大量に発生する磁石屑を再溶解する事によってはリサイクル率向上が難しい。

2. 研究開発の経緯

2.1. 大学側で開発の活性金属の脱酸技術

総括代表者の小野らは特殊金属の精錬および溶解に関して熱力学的側面から、金属・合金の高純度化技術、電子ビーム溶解・精錬技術を探求している。金属資源のない我が国の技術立国を考慮して従来は超高融点金属および次世代軽量金属のチタンに重点を置いて研

究を進めてきた。

ニオブ、タンタルをはじめとする超高融点金属については、真空度 10^{-9} Torr の高い清浄度の環境下で電子ビームを金属表面に照射して融解させ、表面に露出してくる不純物を分解揮発させ除去する技術を確認し、通常の化学分析方法では分析できないほど高純度に精錬する（酸素、炭素、窒素、水素等の軽元素を除去する）ことに成功した。

チタンの場合は、酸素や炭素との化学結合が強力で電子ビーム溶解・製錬技術をもってしても、その除去能力に限界があった。熱力学的検討からカルシウムをもってすれば希土類金属のように活性金属であるチタンから酸素を 500ppm まで低減できることを示し、ついでその実験に成功した。このような脱酸は簡便であり工業化が容易である。さらに「ハライドフラックス法」と名付けられる溶融塩を用いた脱酸法で 50ppm 程度まで到達し、次いで電気化学的手法を組み合わせると分析下限である 10ppm を下回るに至った。チタン化合物からのカルシウム脱酸にも取り組み、TiAl および Ti_3Al については簡単に数百 ppm を実現したが、 $TiAl_3$ の脱酸にはアルミニウムがカルシウムと結合するため化合物組成を維持しながら脱酸するには活量制御が必要であることを見いだしている。

チタンと同様に活性な金属である希土類金属についてもカルシウムと相互に溶解度がないために同様の方法が適用できることから、希土類金属の一つで資源量も多いイットリウムの熱力学的研究を行い、酸化イットリウムと平衡する場合、金属イットリウムには 1~3.2mass% もの酸素が固溶することを明らかにした。その脱酸に再びカルシウム脱酸法を適用し、1500-4500ppm まで低減した。さらにハライドフラックス法と電気化学的手法を組み合わせると 100ppm 以下に到達した。純イットリウムにはカルシウムはわずか 80ppm 程度しか溶解せず、本質的に除去できない窒素の増加は 10ppm 未満に抑えることができた。このような金属カルシウムと溶融塩を同時に用いた研究成果は希土類金属の強力な脱酸方法となるため種々の希土類金属について適用が可能である。

2.2. 溶融金属中の不純物除去法に関する大学側の従来の研究

総括代表者の小野らは金属のリサイクル問題に取り組んでおり、自動車スクラップ中の亜鉛、銅の除去生成にも新規提案をしている。たとえば少量のプラスチックを含有する自動車スクラップ（カーシュレッダー）を高熱で溶解すると亜鉛成分が揮発する。この揮発物は亜鉛以外に鉄、酸化鉄、酸化亜鉛、塩化亜鉛等からなる複雑な成分からなる。これに炭素を積極的に加え亜鉛のみを低真空下で析出させて回収する手法を開発している。

とくに高温で溶解した自動車スクラップから銅を回収する新しいプロセス提案は、低圧ガス相が存在しても迅速な揮発蒸発が生じることを示した点で話題となった。すなわち高温で分解するアンモニアガスを直接溶鋼に吹き付け、窒素を過飽和に溶鋼に溶解させると共に銅を蒸発させて金属銅微粉末として回収する手法で、後に「アンモニア脱銅法」と名付けられた。この方法は、従来のスラグ処理では不可能であった銅とスズの除去法として有望であり、現状の転炉と真空脱ガス法の組み合わせになる高級鋼製造方法とも適合する

ので、現在ドイツで実用化試験プラントが設計中である。

一方、高周波溶解した溶鉄にアンモニアガスを吹き付ける代わりに、アークプラズマで窒素ガスをプラズマ化して溶鉄に溶解させると共に、熱源としてアークを利用し、アンモニアを使用しないで銅を除去するプロセスも提案した。プラズマを支持するアルゴンガスが存在するにも関わらず、真空下における銅の蒸発と遜色ない蒸発が記録された。

2.3. 溶融金属中の不純物真空除去法に関する大学側の理論研究

これらの実験に基づき、真空に排気しなくても化学反応をプラズマや高温分解性ガスなどを用いて強制的に進めると、従来最高の蒸発速度であると規定される真空下での理想蒸発速度を上回る高速な蒸発が可能であり、液体からの不純物揮発除去に関する新しい理論を提案した。これは気相側境界層中で不安定物質の分解、安定物質への組み替えが起こり、ガスの流れによって乱流層もしくは分子流気相への移動が加われれば総括的に蒸発速度が向上するというものである。窒化銅のような高温爆発性、水素化銅のような高分解性、プラズマのような分子同士の高エネルギー - 衝突が引き金となる。

上記のような、実験的・理論的アプローチから、ネオジム磁石のプラズマ溶解に当たり、減圧下でプラズマ化される活性水素が、不純物除去に効果的な作用があると期待される。

2.4. 企業側(住友金属工業)のネオジム磁石プロセス技術

住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所は電子・電気材料の広範囲な生産技術、材料開発を行っているが、希土類磁石製造についても高い技術を有している。例えば高性能ネオジム磁石は微細な結晶粒から構成されなくてはならないが、ネオジム磁石の水素吸収を解明して微粉末を得るための水素化脱水素法を開発すると共に、微粉末の焼結方法について高度な技術力を有する。ネオジム磁石粉末の粒度制御技術、プレス成形時の圧力制御技術や、温度制御技術のほか、焼結時に炭素の残留が少ない潤滑剤を見出して適用し、従来の金型潤滑では製造が難しかった極小磁石を製造可能としている。さらに溶融ネオジム磁石の雰囲気高周波溶解、凝固に伴う希土類金属元素の分配や凝固組織制御も研究を行っており、磁石固形屑や使用済み磁石の回収品の粉砕や分別はもちろん、高周波溶解、鑄造にこれら基盤技術を総合的に応用できる研究開発体制であった。

また同社には水素プラズマ溶解技術があり、鉄鋼の溶解に適用して高速脱酸を行う基礎研究が進んでいた。

2.5. 企業側(住金モリコープ)のネオジム磁石再生のための試験溶解

住金モリコープ株式会社はもっぱらネオジム磁石原料を溶解し、インゴットを磁石製造会社に出荷するメーカーであり、現状のネオジム磁石を製造する溶解法は輸入した原料の雰囲気高周波溶解である。この方法で優れた特性のネオジム磁石材料を日夜製造しているが、この方法でそのまま、磁石固形屑や使用済み磁石の回収品を試験的に溶解を試みてい

た。希土類元素は非常に酸素との反応性に富んでいるため磁石屑表面に高融点の希土類酸化物が存在し、超高温に加熱しても完全な溶解が難しい。また、溶解するとルツボと激しい反応が生じ、同時にスラグが大量に発生して希土類元素の歩留まりが悪く、溶解終了後、ルツボに固着したスラグを処理することが困難な上に、溶解品中の酸素及び炭素の含有量が高く、磁石としての性能を大いに劣化させるという問題点があることも把握していた。炭素の進入経路は、粉末製造工程や磁場プレス工程で多く使用される潤滑剤であり、ボンド磁石屑では結合用の樹脂である。炭素は単なる高周波溶解では全く除去されなかった。

また、製造工程における磁石表面加工によって発生する、固形屑の 2 倍にもなる大量に発生する粉末屑や、使用済み磁石の破壊された粉末は、さらに表面酸化物の生成が著しいため、雰囲気高周波溶解では全く溶解できなかった。

上述のように、ネオジム磁石のリサイクルについては希土類の再資源化の障害となる課題は

希土類元素の強力な還元性に起因するルツボとの反応。

高融点表面酸化物の存在。

再生インゴット中の高酸素、高炭素の存在。

であった。

3. 研究開発の目的

ネオジム磁石のリサイクル方法として、磁石固形屑及び粉末屑を対象に低コスト・高品質溶解リサイクル法の開発を検討する。

磁石固形屑及び粉末屑を、本研究開発プロジェクトで試行錯誤の上、結果的に開発することに成功した「メッキ層除去・異物除去・水素化粉碎・減圧下酸化・カルシウムハライド還元・純水洗浄・ペレット化・再溶解」の工程からなる乾式酸化還元法で処理することで、低コストで品質良好な再生インゴットとしてリサイクルする技術を確立したい。あらゆる形状・性状のネオジム磁石屑を対象として、上記処理法でリサイクルする技術を検討する。市中スクラップ回収が未だ行われていないことから、ネオジム磁石の製造関連工場からネオジウム金属を完全回収する技術開発を目的とした。

第一に、上述の現状の雰囲気高周波溶解での課題改善を改善すべく、大学側の有する特殊金属の高純度化精錬技術、高温熱化学技術に基づき、新たな溶解法として、プラズマ溶解法と水素プラズマ溶解法を取り上げ、主として磁石固形屑の再溶解に適用し、希土類元素の歩留が高く、チャージ間作業が容易で、低炭素・低酸素の高品質で安定した再生インゴットが得られる溶解法及び溶解条件を確立する。

第二に、粉末屑に対しては、そのままではプラズマ溶解法でも融解しない恐れもあるし、希土類元素の歩留まりも悪い。それゆえ、カルシウムのようなアルカリ土類金属とアルカリ土類ハライドを用いたハライドフラックス脱酸法により、ネオジム磁石粉末から酸素を

除去することで、溶解しやすい粉末に変換して再溶解させるという考え方で実験的な検討を行う。実際にはネオジム磁石に溶解した酸素ではなく、ネオジム磁石結晶相の周囲に存在する酸化物として酸素が存在していることから、「脱酸」ではなく、「酸化物の還元」となるので、ハライドフラックス脱酸法と類似の技術であるがハライドフラックス還元法では大量の副生成物が生じ技術的困難が予想される。これら副生成物を効率よく除去する技術を研究開発する。

第三に、現在バージン磁石インゴットを量産している雰囲気高周波溶解での課題（ルツボ問題、スラグ問題）を高温熱化学解析に基づき、金属間化合物と酸化物の相平衡関係として捉え、現象解明を行った上で対応を検討する。現状のマグネシアルツボではなく、酸化物に強い耐性を持ったルツボ材料の開発につながるものと期待される。

第四は、ネオジム磁石と炭素の関係である。不純物炭素除去の問題はリサイクル品の品質を作用する重要問題であった。炭素との親和力が強いチタンやジルコニウムを溶融磁石屑に投入し、これらが炭化物を作るか否かを検討する。また希土類磁石中の希土類金属元素のみを酸化すれば炭素は、気体の二酸化炭素として除去できるとのアイデアを実験で検証する。

その他、市中から回収されるネオジム磁石は多様であり、その選別方法、組み込み機器からの剥離技術、表面メッキ層の除去技術、スラグを含む含希土類金属の固体粉砕法、粉体の固化技術、等に対し、従来技術を効率よく適用する必要がある。実験的に最適な技術とその高効率条件を確立しなければならない。

以上により最終的に、「メッキ層除去・異物除去・水素化粉砕・減圧下酸化・カルシウムハライド還元・純水洗浄・ペレット化・再溶解」の工程からなる乾式酸化還元法を提案するに至ったが、従来ほとんどリサイクルされていなかったネオジム磁石のリサイクル率を理論上100%、実操業上80%以上を目標とした。

共同研究組織

総括代表者 小野 勝敏 (京都大学・エネルギー・科学研究科・教授)

研究分担者 鈴木 亮輔 (京都大学・エネルギー・科学研究科・助教授)

企業分担代表者 高橋 渉 (住友金属工業株式会社・

エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・グループリーダー)

研究分担者 阿佐部 和孝 (住友金属工業株式会社・

エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・主任研究員)

研究分担者 佐口 明彦 (住友金属工業株式会社・

エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・副主任研究員)

研究分担者 荒川 尚 (住友金属工業株式会社・

エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・副主任研究員)

研究分担者 松本 一夫 (住友金属工業株式会社・
エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・研究員)
研究分担者 石本 史雄 (住友金属工業株式会社・
エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・研究員)
研究分担者 松田 伸幸 (住友金属工業株式会社・
エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・研究員)
研究分担者 青木 貴浩 (住友金属工業株式会社・
エレクトロニクス技術研究所 エレクトロニクス材料研究部・研究員)
企業分担代表者 海老沢 幸弘 (住金モリコープ株式会社 製造部・次長)
研究分担者 西尾 浩二 (住金モリコープ株式会社 製造部・副長)

合計 12名

研究期間

平成 12 年 3 月 17 日 ~ 平成 13 年 3 月 31 日

研究開発の実施状況等

(1) 研究開発の実施状況

研究にあたっては、研究開発の必要性、緊迫性は勿論、基礎事項からリサイクルプラントの設計、リサイクル品の実際の製造と品質評価まで、幅広い観点からの研究および開発が必要であり、短期間で成果を上げるために、希土類磁石製造、資源リサイクルと金属精錬研究に永年従事してきた三者がスクラムを組んだ。3つの研究開発拠点での成果を2ヶ月に一度の割で6回開催した研究報告会で厳しく検討し、次の2ヶ月の研究展開方向を定めた。報告会にはすべての研究者が常に出席して実用化可能なプロセス研究につき白熱した議論を行った。さらには住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所の佐口氏が半年間、京都大学受託研究員として大学側の研究と企業の研究所の研究開発との調和と迅速な意志疎通を計った。このようなシステムの下に、三者が常に緊密に連絡を取り合い、合同で研究アイデアの交換、製造現場の調査から市場調査まで、研究同盟のように強く連帯して研究開発にあたることができた。

(2) 各機関別の研究開発目標、実施方法、成果

(2 - 1) 京都大学

1. ネオジム磁石脱酸技術の検討

ネオジム磁石から酸素を除去する技術を設計するに当たり、チタンおよびニオブから強力な還元剤であるカルシウムを作用させると脱酸できるという技術を適用することとした。(1)希土類酸化物を金属状態にまで還元する熱力学的能力のある還元剤であり、(2)塩化カルシウム溶液を利用すれば副生成物の酸化カルシウムを溶解させることができるので、脱酸能力を向上させうること、(3)Nd-Fe-B-Ca-Cl-O系の熱力学的情報を収集の結果、副反応としてNdとCa、BとCa、の反応が考えられるがそれ以外には余分な反応が生じる可能性は少ないこと、(4)フラックスとして流動性のある塩化カルシウムを用いるので物質移動が律速反応とはなりにくい等が判明し、カルシウム脱酸は処理能力が高く適用可能であると推測された。

ネオジム磁石焼結体粉末を出発原料にカルシウム還元実験を試みた。高温でカルシウムと反応させた後、冷却した試料を酢酸、塩酸、塩化アンモニウム水溶液、純水の4種類の溶液で洗浄した。いずれの溶液で処理した試料もその酸素濃度を測定すると6000ppm程度もあり、出発原料の酸素濃度1500ppmよりも高いという結果が得られた。また試料中にカルシウムが残りやすく、最悪で1.4%もの残留があった。しかしながら、希土類元素の溶出は少なく許容範囲内にとどまった。残留カルシウム濃度と酸素濃度に相関があることから、試料に残留した潮解性のある金属カルシウム、酸化カルシウム、もしくは塩化カルシウムが原因である。洗浄水溶液の交換、pHの制御、洗浄時間などが複雑な相関を示しているが、この洗浄処理を解決すればカルシウム脱酸処理の適用は可能であると判断した。

塩化カルシウムを用いると、(1)比重の小さいカルシウムが浮遊してネオジム磁石屑と物理的に出会い難くなり、(2)副生成物の酸化カルシウムを速やかに溶出させる必要がある。よってカルシウム脱酸処理中に反応促進のために熔融塩を攪拌した。洗浄処理に工夫を加えた結果もあって、初期濃度5700ppmを下回る酸素濃度3000ppmを達成した。

洗浄は純水を用いて何度も繰り返し、沈降処理を20回程度繰り返すと良好な結果となった。pHを指標に中性に近づくまで繰り返した。また急激な水和作用で発熱することがあり、これは試料の酸化を招くので、試料と洗浄水はともに冷却すると良好な結果をえた。

酸化カルシウムの連続除去のために熔融塩中に炭素電極を差し込み、カルシウム脱酸と共に酸化カルシウムを電気分解した。この電気化学的脱酸法を適用した結果、すべての試料で原料中の酸素濃度5700ppmを下回る4000ppm程度を得た。この手法は電気を要するが、還元剤のカルシウムが不要であることから実用上興味深い。他方、黒鉛電極に由来する炭素が試料を汚染し、出発原料700ppm炭素が全試料でこれを上回り、2000ppmを越え

た試料もあった。炭素電極の品質改善で不純物炭素を減らすことが可能であり、大型電極にした場合の速度論的問題を解決すれば、ネオジウム磁石の脱炭法として有望である。

2. チタン添加による脱炭溶解の可能性検討

不純物としての炭素は磁石性能を低下させるが、希土類元素との親和力が強く通常の溶解では炭素を除去することはできない。よってチタンを添加することによってチタン炭化物を析出させ、その後炭化物を機械的に除去する方法を検討した。

チタンもしくはチタン炭化物をネオジウム磁石屑と混合し、アルゴン中でアーク溶解したところ、一部分のチタン炭化物TiCがネオジウム磁石溶体の上方に浮上するのが確認できた。しかしながら完全なるTiCの分離は困難であり、TiCは凝固後のインゴット内部に分散した。よって溶解中の脱炭は難しい。

3. ネオジウム磁石と炭素の熱化学反応

ネオジウム磁石のリサイクルには磁石からの脱炭が必要であり、脱炭を効率よく行うためには、いかなる炭素化合物が磁石中に存在し得るかを知ることが重要である。本研究では、純粋な酸化ネオジウムと炭素による炭化ネオジウムの合成を熱化学的に検討し、ネオジウム磁石と炭素を高温・減圧雰囲気中で反応させた際にいかなる炭素化合物が磁石中に生成するかについて調べた。

熱化学データベースHSCによれば、酸化ネオジウムと炭素の混合物を1473Kおよび1673K、雰囲気圧力1Paの条件下で反応させた場合、炭化ネオジウムが合成されるはずであるが、61.2ksの加熱を試みても炭化ネオジウムは生成しなかった。

酸化ネオジウムと炭素の混合物をアーク炉内で強熱することにより、およそ2200Kに強熱した場合には試料が一部融解し、 NdC_2 、 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{C}_2$ の生成が認められた。

磁石と炭素の反応では、1273Kおよび1373K、雰囲気圧力1Paで加熱した場合、磁石中に炭素化合物の生成は認められなかった。また、磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の融解温度を上回る1473Kで雰囲気圧力1Paの条件のもとで磁石と炭素を加熱した場合、炭素化合物として Fe_3C 、 $\text{Fe}_2(\text{C},\text{B})$ が磁石中に生成し、磁石と炭素をアーク炉を用いておよそ2200Kで強熱した場合には磁石中に $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{C}_2$ 、および NdC_2 が生成することが明らかとなった。

(2 - 2) 住友金属工業株式会社

ネオジム磁石スクラップのリサイクル工程の構築・提案を目的に、使用済み磁石（焼結磁石屑、ボンド磁石屑）や工程屑（粉末屑、固形屑、スラグ）を用いて乾式処理法による再生インゴットを得るリサイクル技術を検討し、ほぼ見通しが得られた。

本開発事業で検討した内容・結果を表1に、リサイクル工程概要を図1に示した。

固形屑；脱磁・部材剥離 メッキ層除去 粉碎 脱炭 カルシウムハライド還元
純水洗浄 ペレット化 再溶解

粉末屑；水分・異物除去 脱炭 カルシウムハライド還元 純水洗浄 ペレット化 再溶解

の工程からなる乾式酸化還元法である。今後事業化に向け、試験規模(約 30kg/day)、パイロット規模、商業規模へとスケールアップするための検討を実施していく予定である。

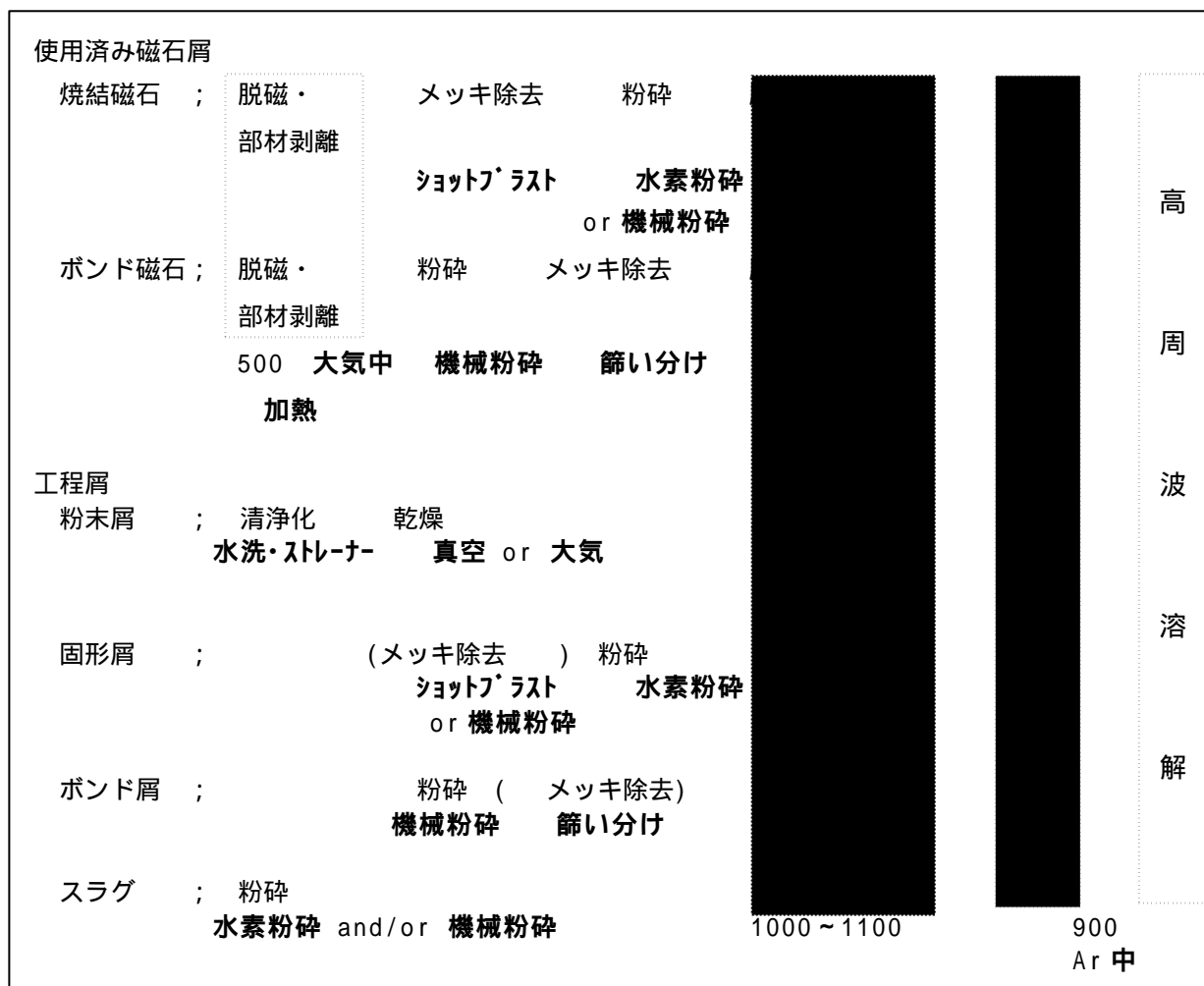


図1 ネオジム磁石スクラップのリサイクル工程概要

表1 実施項目と結果まとめ

検討項目	目 標	成 果 と 今後の課題
・溶解前処理技術	溶解前処理方法提示 (C 300ppm, O 10,000ppm)	図1に示す工程で目標品質達成。
-1 各使用済み磁石 の前処理技術 (図2,3)	脱磁、部材剥離、表面被 膜除去、脱炭方法の提示 (C 300ppm)	焼 結；大気中加熱による脱磁・部材剥離、ショッ トブラストによる表面被膜除去後、酸洗脱炭によ り目標値を達成。 ボンド；大気中加熱による脱磁・部材剥離、粉碎・篩 い分けによる表面被膜除去後、脱樹脂・脱炭熱処理 により目標値を達成。
-2 研削屑からの磁 石粉末分離技術	水分・異物除去、脱炭方 法の提示 (C 300ppm)	減圧酸化脱炭により目標値を達成。
-3 熔融塩を用いた Ca脱酸技術 (図4,5)	実用性の確認 (O 10,000ppm)	Ca量(酸素当量の1.5倍)、CaCl ₂ (処理量の5%)、温度、 Ar圧力を適正化し、研削屑、固形屑共に目標値を達成 し、実用性を確認。 但し、Ca洗淨除去時の安定化、歩留まり向上が今後 の課題。
-4 粉末屑の固形化 技術	溶解投入用ブリケット の圧縮成形条件提示	水バインダーを用いた湿式成形法(1.5tonf/cm ²)が推 奨。
・プラズマアーク 溶解技術	水素プラズマ法適用可 否の見極め(C 300ppm,O 500ppm)	脱炭能力、脱酸能力ともに不十分。 プラズマアークプロセスは適用不可と判断。
-1 脱炭・脱酸性評 価	成分(C,O)変化と 歩留把握	低炭素材(C;800ppm,O;5000ppm)を用いて溶解条件 (H ₂ :0~65vol%、雰囲気圧力:260~760Torr)を変化 させてもC 300ppmとする脱炭能力無し。酸素量も 2000~3000ppmが限界。
-2 スクラップ性状 が溶解性に及ぼ す影響	成分(C,O)変化と 歩留把握	高炭素材においても脱炭能力は無し。脱酸能力にも限 界有り。
・高周波溶解技術	高周波溶解法適用可 否の見極め(C 300ppm,O 500ppm)	溶解前処理をきちんと行い低炭素・低酸素化すれば現 状技術で十分適用可能である。
-1 各種固形屑の溶 解技術とスラグ 性状評価 (図6)	高歩留化要因の把握 スラグ性状の把握	再生インゴット歩留まりは、スクラップ中の酸素濃度 に依存。低酸素ほど高歩留まり。また、高温出湯ほど 高歩留まり。 スラグは、金属成分を多量に含有。リサイクルの必要 性大(リサイクル化は 章にて新規に検討)。
-2 Ca脱酸品の溶 解性評価 (図7)	溶解可否見極めと問題 点の抽出	固形化することによりネオジム磁石焼結屑と同等の溶 解性。Ca脱酸後の洗淨の改善により溶解性は向上す ると見込まれる。前処理技術のブラッシュアップが今 後の課題。
-3 In-situ脱炭・脱 炭技術	脱炭剤・脱酸剤可能性見 極め	脱酸は可能であったが、脱炭は不可能であった。
-4 坩堝材質評価 (図8)	耐久性材質の探索	ジルコニア坩堝はほとんど溶損なし。可能性有り。
・全体工程の構築	リサイクル工程概略の 提案	図1に示した工程を提案。本研究の成果を実用化すべ く、ベンチ規模試験をする3R助成事業の申請を行っ た。

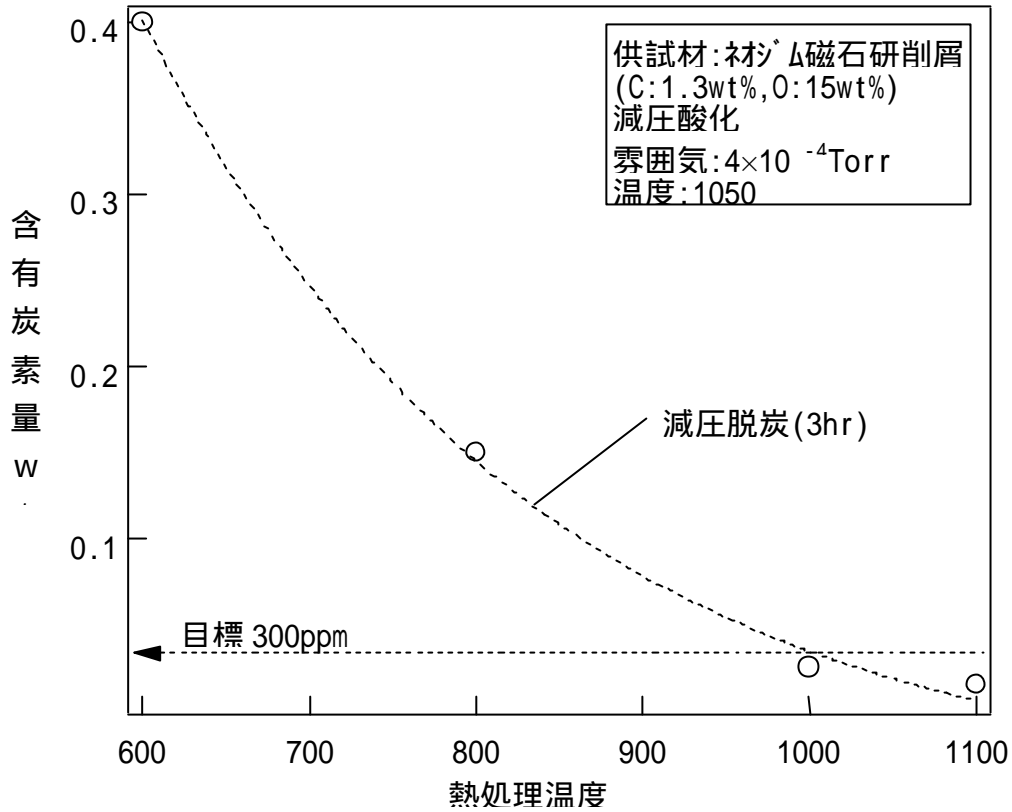


図2 熱処理温度，雰囲気が脱炭性に及ぼす影響

減圧脱炭 (@1050 , 10^{-4} Torr オーダ)
 熱処理前: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd_2O_3 , NdC_2 , 外部炭素屑(カーボン粉, イマルジョン等)
 熱処理後: $\text{Nd}-\text{Fe}$, Nd 複合酸化物 ($\text{FeNdO}_3, \text{NdBO}_3$)

内層: Nd 複合酸化物
 外層: $\text{Nd}-\text{Fe}$

図3 ネオジム磁石屑の脱炭メカニズムと脱炭粉末性状

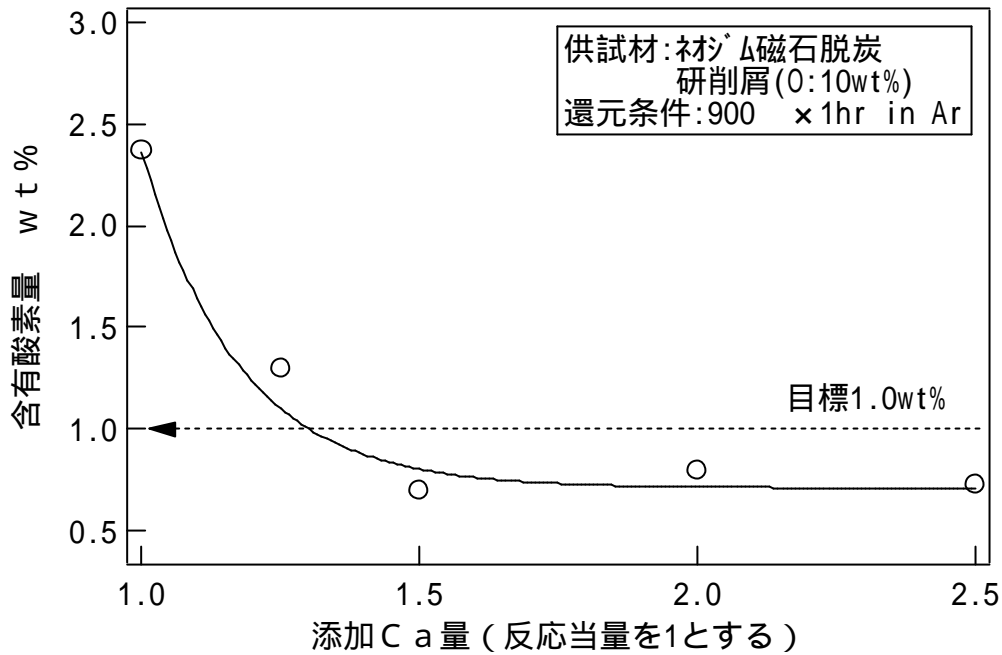


図4 添加Ca量が脱酸性に及ぼす影響

反応当量...脱炭品の希土類酸化物 (R_2O_3) が, Ca により全量還元 (CaO) されると仮定した場合の必要 Ca 重量を 1 とする .

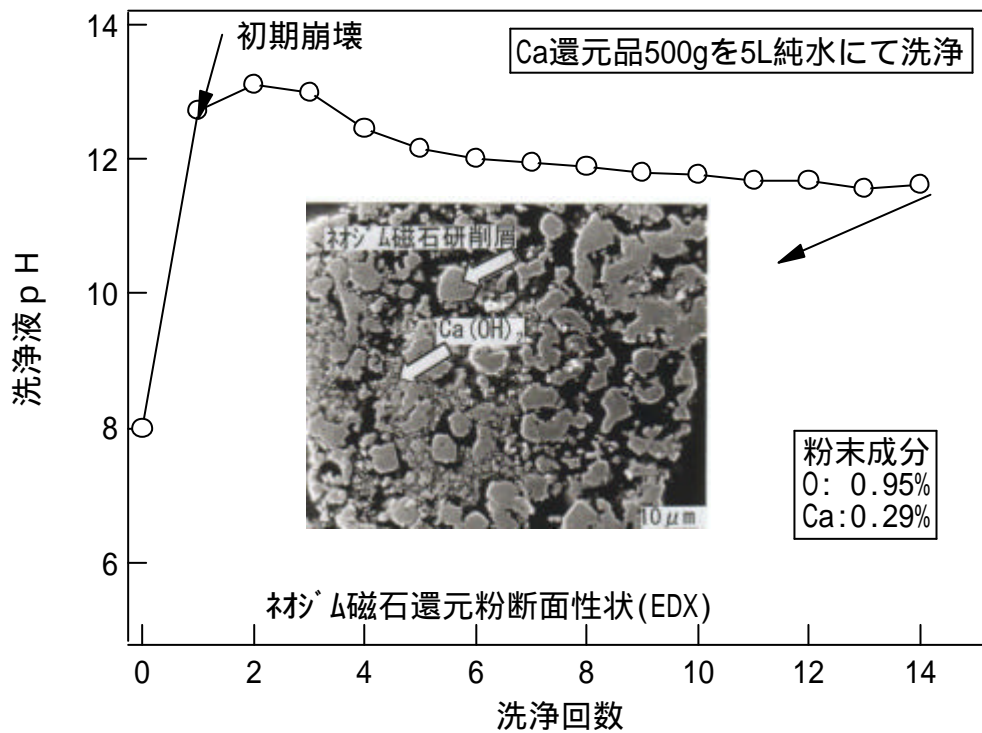


図5 Ca還元品の洗浄性

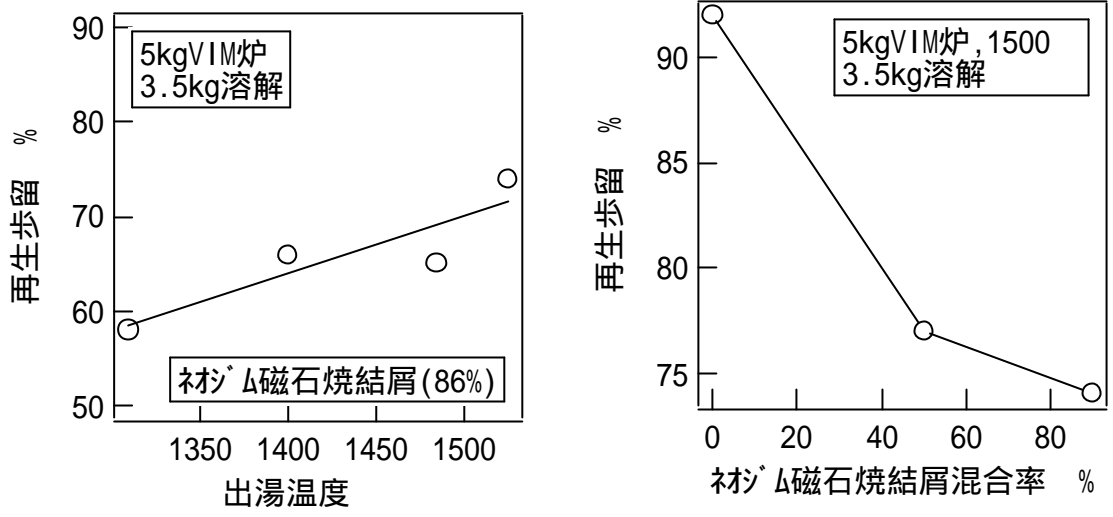


図6 高周波溶解条件が再生インット歩留に及ぼす影響

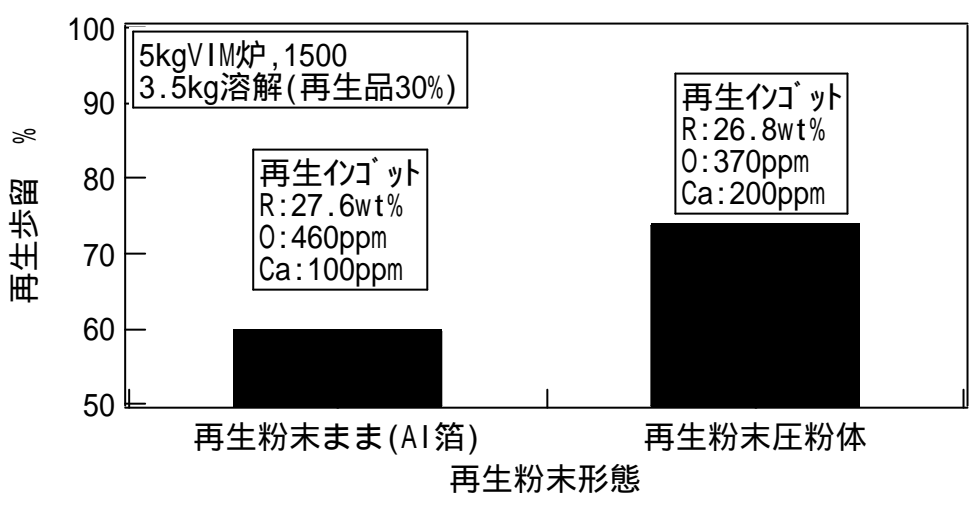


図7 再生粉末形態が高周波溶解歩留に及ぼす影響

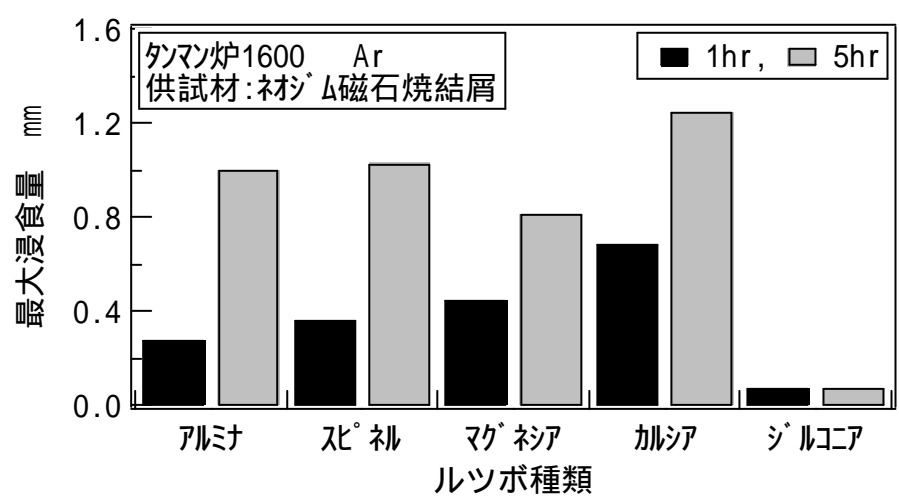


図8 適正ルツボ種類の検討

(2 - 3) 住金モリコープ株式会社

1. 研究開発目標

ネオジム磁石の製造工程である成形、焼結、切削、メッキ等の工程で発生するスクラップを、ネオジム磁石合金用粗原料としてリサイクルする方法として、真空高周波溶解炉にてAr雰囲気中で溶解（以下スクラップ溶解と略す）し、回収した合金を磁石の原料合金の一部として利用する技術を用い、すでに1994年より実生産を行っている。

しかしながら、スクラップ中に数ミクロン程度の微粉を焼結しているため、多量の酸素を含み、溶解中に多量の酸素リッチな部分を生成して、回収歩留りに悪影響を与え、溶解に使用する坩堝についても、寿命が著しく短いといった課題が残っていた。

そこで、操業条件最適化のため、スクラップ溶解の諸条件変更試験を実施した。

また、本研究の分担者のCa還元法により得られた合金粉を、ネオジム磁石合金の製造原料の一部として、使用可能であるかを確認するための溶解試験を行った。

2 . 実施内容及び結果

2 - 1 データベース構築

表1のとおり各項目の条件を変更した試作を行った。

表1 . 実施方法

項目	従来の問題点	実施内容	結果	効果
屑の粒度 の影響	経験則で実施している屑の 篩い分けの粒度 設定の妥当性を検証 (5mm以上のみ溶解)	5.0mm以下 5.0~9.6mm 9.6~25.0mm 25.0mm以上	5mm以下では歩留りが著 しく低下し、経験則の妥 当性が確認された。	中 図1
出湯前 温度の影響	従来1400~1420 にて鑄込み開始するも 途中で固化開始。	1400 (従来) 1450 1500	温度上昇による歩留り向 上は比較的少ない 溶湯の流動性は向上	やや小 図2
操業圧力の影 響 (雰囲気ガス Ar)	従来は脱ガスを実施。 スプラッシュが激しく発生し、系 外への飛散が多い	1~10Torr (従来) 200Torr 300Torr 500Torr	300Torr以上でスプラッシュの 抑制効果大。	大 図3
坩堝種 の影響	坩堝壁全体が黒く変色し、 脆化しているため 寿命約10Ch。	一般MgO坩堝 不焼成MgO坩堝 (表2参照)	不焼成坩堝は変色層厚が 一般品の約1/2。脆化も進 行せず。	大 写真1 写真2

表 2 . 不焼成坩堝の特徴

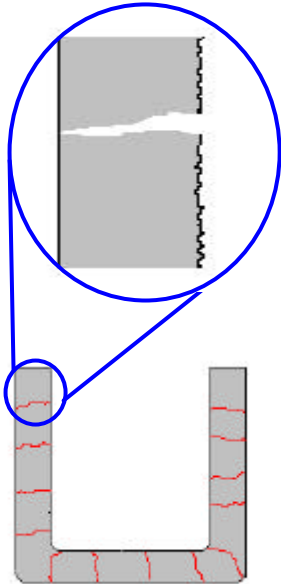
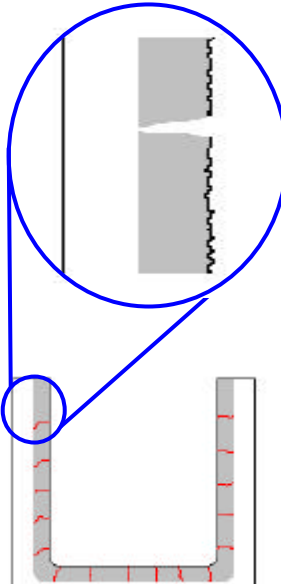
		通常坩堝	不焼成
坩堝製造プロセス	粗原料	MgO 寄り	スピネル寄り
	↓		
	混練	ミキサー	(ノウハウ)
	↓		
	成形	スタンプ	振動鑄込み
	↓		
	乾燥	500 ~ 600	500 ~ 600 1000
	↓		
	焼成	~ 1500	なし
主要化学成分		MgO 89% Al ₂ O ₃ 10%	MgO 75% Al ₂ O ₃ 22%
物性値	見掛け気孔率	20.0%	13.5%
	比重 (g/cm ³)	3.0	3.1
	圧縮強さ	30 MPa	66 MPa
	膨張係数 (at1000 :10 ⁻⁵)	1.2	1.4
損傷メカニズム			

図 1 .屑粒度と歩留りの関係

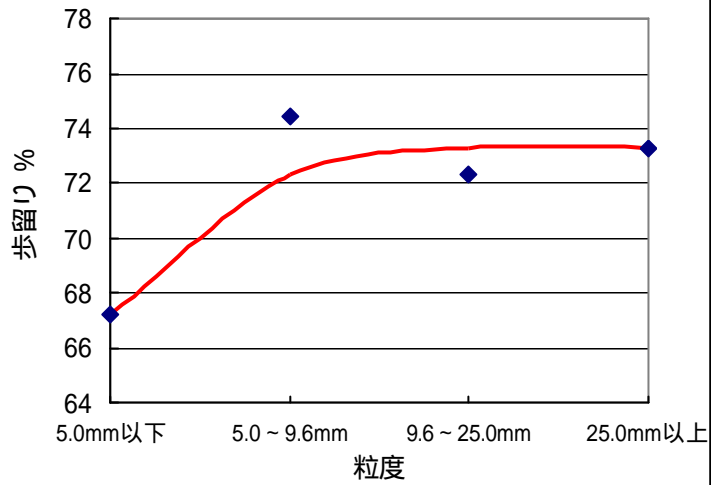


図 2 .出湯温度と歩留りの関係

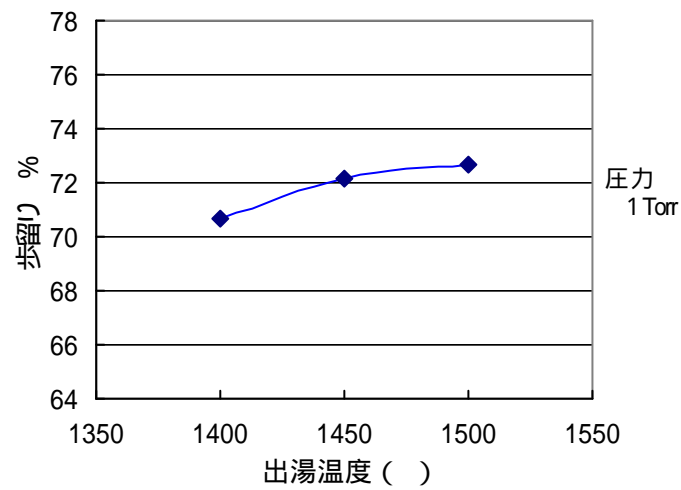


図 3 .圧力と歩留りの関係

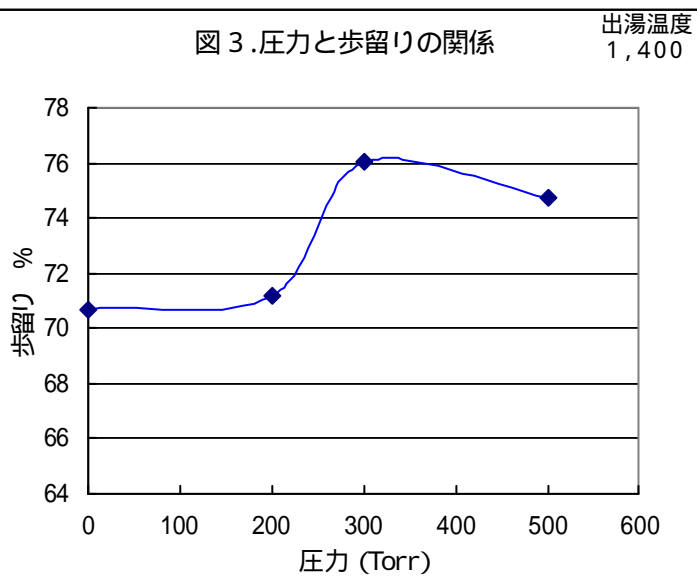


写真1 . 一般MgO坩埚

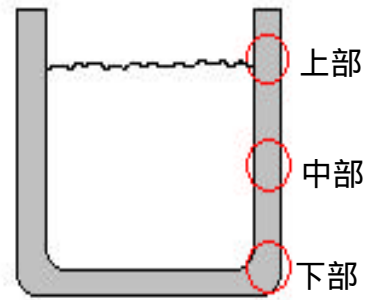
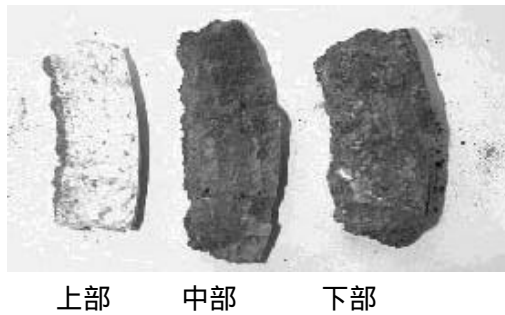


写真2 . 不焼成MgO坩埚

上部 中部 下部



2 - 2 合金粉溶解試験

ネオジム磁石合金相当の溶湯 570Kg を作り、そこに酸化脱炭 Ca 脱酸により得られた合金粉 10Kg を溶解し、溶け込みの状況を観察した。(なお、溶解時の取り扱いの便を考慮し、合金粉は予めハンドプレスにより約 50mm × 40mm の圧粉体としたものを用いた。)

3 . まとめ

上記の結果を基に、5mm以上の固形屑について、出湯温度 1450 ± 20 , 雰囲気 Ar 300 Torr の条件で溶製したところ、回収歩留りは従来より8.6%向上した。

坩埚寿命については、不焼成坩埚を使用して、20ch程度の見通しが立ち、向上効果が認められたため、実使用により再現性を確認していく。

また、合金粉は徐々に溶け込み約2分で圧粉体の表面が抜け殻状に残ったが、ほぼ全量溶け落ちた。よってこの合金粉の原料としての使用は可能であると判断される。

まとめ

(1) 当該研究開発プロジェクト全体の進捗状況

及び成果のまとめ

ネオジム磁石スクラップのリサイクル工程の構築・提案を目的に、多種多様なプロセスに挑戦し、その得失を検討した。多くのアイデアを実験的にも検討したが、最終的に次のような乾式処理法によるプロセスの組合せが、再生インゴットを得るリサイクル技術として最適であると判断した。使用済み磁石（焼結磁石屑、ボンド磁石屑）や工程屑（粉末屑、固形屑、スラグ）を用いて検討し、スクラップの形状によって次の二つの方法を採用。

固形屑；脱磁・部材剥離　メッキ層除去　粉碎　脱炭　カルシウムハライド還元
純水洗浄　ペレット化　再溶解

粉末屑；水分・異物除去　脱炭　カルシウムハライド還元　純水洗浄　ペレット
化　再溶解

両者とも、希土類金属を含む磁石部分のみを回収後、脱炭処理を行った後、塩化カルシウムを含むカルシウム雰囲気下で還元、脱酸を行い、副生成物や不純物を純水で洗浄して除去するもので、最終的に高周波加熱による再溶解を行い、現在工業的に用いられているインゴットに戻す。固形屑では表面のメッキ層を除去しなくてはならないこと、粉末屑では切削などによる有機物の混入を除去する必要があること、が相違である。本研究開発事業ではこのように磁石屑の再資源化のために推奨するプロセスを決定した。このプロセスで試験的に回収し処理したスクラップは高周波溶解の結果、鉱石由来の新規資源と遜色なく、十分使用可能であった。高周波溶解時の坩堝の問題も解決がいった。

(2) 今後の展開

本研究開発事業によって得られた上記の推奨プロセスで、希土類磁石屑のリサイクルを行う場合に工業的実現性が最も高いと信ずる。しかしながら、スクラップの特質にあわせて各ステップにおける種々の実験条件を最適化する必要がある。今後事業化に向け、各プロセスを正確に連結し、ベンチ試験規模(約 30kg/day)、パイロット規模、商業規模へとスケールアップするための検討を実施していく予定である。このために平成 12 年度の助成事業として住友金属工業株式会社と住金モリコープ株式会社から共同で新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)に申請していた、平成 12 年度「循環型社会構築促進技術実用化開発費助成金」事業(通称 3R 助成事業)が、「廃家電からの希土類磁石のリサイクル技術の開発」として認められたので、これを活用してベンチ試験規模(約 30kg/day)設備を建設し、事業化への技術的方策と採算性などを検討する。

キーワード

希土類金属、希土類磁石、ネオジム磁石、固形屑、切削屑、スクラップ、資源リサイクル、カルシウム脱酸、塩化カルシウム、ハライドフラックス脱酸、電気化学的脱酸、脱炭、マグネシア坩堝、産業廃棄物、水素プラズマ溶解、チタン炭化物、希土類酸化物。

研究成果発表

掲載論文

1. K. Ono and R.O.Suzuki, "Evaporation Processes in Vacuum Metallurgy", J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 47, [1], (1999) pp.38-41.

投稿予定論文

1. 阿佐部和孝、佐口明彦、高橋 渉、鈴木亮輔、小野勝敏、“Decarburization of Nd-Fe-B Type Magnet Scraps under Air Atmosphere Heating”, Mater. Trans. JIM, (2001) 投稿準備中
2. 佐口明彦、高橋渉、阿佐部和孝、鈴木亮輔、小野勝敏、“Decarburization of Nd-Fe-B Type Magnet Scraps under Vacuum Heating”, Mater. Trans. JIM, (2001) 投稿準備中
3. 鈴木亮輔、佐口明彦、高橋 渉、矢倉崇史、小野勝敏、“Calcium Deoxidation of Nd-Fe-B Magnet Scraps”, Mater. Trans. JIM, (2001) 投稿準備中

特許出願

1. 希土類磁石合金スラグの再生法及び希土類磁石合金の製造法
出願日 2001年5月21日(優先権主張)
出願番号 特願2001-151009
出願人 住友金属工業株式会社
代理人 広瀬 章一
2. 希土類磁石粉末スクラップの再生方法
出願日 2001年5月28日(優先権主張)
出願番号 特願2001-159308
出願人 住友金属工業株式会社
代理人 広瀬 章一
3. 希土類磁石の再生方法
出願日 2001年1月22日
出願番号 特願2001-13806
出願人 住友金属工業株式会社
代理人 広瀬 章一