

# 希土類金属

## Rare Earth Products

西村 新一\*

Shiichi Nishimura

### 1. はじめに

希土類は、単一の元素でなく周期率表で原子番号57～71のランタンからルテシウムに至る15元素のランタニド元素と、同族のイットリウム、スカンジウムを加えた17元素を総称して希土類元素と呼んでいる。標題の“希土類金属”も希土類元素の金属に限定せず、酸化物、その他の化合物を包含するものと解釈して述べることにする。

1885年、希土類と常に共存するトリウム(Th)の利用が、ガス燈に白色光を与えるガスマントルの発明によって始まり、電燈の普及まで続いた。当時からThの生産に伴って副生する多量の希土類の処分問題があり、その利用面の開拓に努力が払われていた。1903年に希土類と鉄の発火合金が発明され、煙草、ガス燈の点火ライターとして使われた。第一次大戦後探照燈用アークカーボンの発光剤としてのフッ化希土の需要が加わって、トリウム-希土工業がようやく形を整えたのである。トリウムを目的とする当時はモナザイトが唯一の原料鉱石で、世界各地でその資源探査が行われた結果、インド、ブラジルで大鉱床が発見され、オーストリア、ドイツの他フランス、イギリス、アメリカなどで企業化が進んだ。

第二次大戦中及びその戦後、米国で軍需物質としてThの買上げが始まり、副生する希土類の利用開拓は益々重要となってきた。幸いにも、戦時中に米国で開発されたイオン交換法、溶媒抽出法の新技術が、希土類の分離に適用され、従来困難視されていた個々の希土類の分離が、比較的容易になり製造コストも著しく引き下げられた。それを受けて個々の希土の物性の研究、用途の開拓が、官民一体となって進められたこともあって、ランタン、セリウム、ネオジウム、プラセオジウムの窯業、ガラス工業への利用、鉄鋼への添加、石

油触媒としての希土の利用が始まり、希土工業も大きな飛躍をとげた。鉱石の疎開も、モナザイトのアルカリ分解がインド、ブラジル、フランスなどで年間数千トンの規模で、国策的に企業化された。

1960年を過ぎると希土類工業も様相を一変した。すなわち、カラーテレビにイットリウム(Y)、ユーロピウム(Eu)を使用した赤色蛍光体が出現したことにより、従来La～Ndの軽希土中心に動いてきた希土類工業が、Eu、Yの中・重希土の生産に重点を置くようになった。鉱石もモナザイト一辺倒からゼノタイム、バストネサイト等が仲間入りし、製法も溶媒抽出法、イオン交換樹脂法が、実験室から生産現場へ移行した。製品も高純度品が安価に量産できるようになり、蛍光体のみならず、サマリウム永久磁石などの中・重希土の応用製品がつきつぎに市場に出廻っていった。そして最近では、中・重希土が希土工業を支配し、軽希土を副産視するまでになってきた。かつて希土工業の牽引車だったThは、殆んどが備蓄の運命に置かれている。

### 2. 希土類鉱石

希土類の工業用原料鉱石は、モナザイト系、バストネサイト系及びゼノタイム系に分類される。表1にその代表的な組成例を示す。

#### 2.1 モナザイト

主要産地は、濠洲、ブラジル、米国、アフリカ、インド、マレーシア、タイ、中国南部等世界各地に広く分布し、海河岸の砂鉱床に、イルメナイト、ルチール、磁鉄鉱、ジルコン等と共に“重砂”として産出する。重砂の濃度は通常1%以下である。これを採掘場で湿式比重選鉱で90%以上の一次選鉱重砂とする。一次選重砂の組成例は、イルメナイト66～75%、ルチール3～8%、ジルコン5～10%、モナザイト1～2%、ガーネット5～10%、石英5～10%である。これを選鉱場に送り、湿式テーブル、磁力選鉱、静電選鉱などで各々の鉱物に分離する。最近の世界の年間モナザイト

\* 新日本金属化学(株)常務取締役

〒615 京都市右京区梅津中倉町11-1

表1 希土類鉱石の組成と埋蔵量(全世界)<sup>1)</sup>

| 鉱石                              | モナザイト                 | バストネサイト               | ゼノタイム              | 備考    |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-------|
| 化学式                             | Th(La)PO <sub>4</sub> | (La)CO <sub>3</sub> F | (Y)PO <sub>4</sub> |       |
| 全 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 62.8                  | 70.0                  | 54.1               |       |
| ランタン La                         | 23.0                  | 32.0                  | 0.5                | } 軽希土 |
| セリウム Ce                         | 45.5                  | 49.0                  | 5.0                |       |
| プラセオジウム Pr                      | 5.0                   | 4.4                   | 0.7                |       |
| ネオジウム Nd                        | 18.0                  | 13.5                  | 2.2                | } 中希土 |
| サマリウム Sm                        | 3.5                   | 0.5                   | 1.9                |       |
| ユーロピウム Eu                       | 0.1                   | 0.1                   | 0.2                |       |
| ガドリニウム Gd                       | 1.8                   | 0.3                   | 4.1                |       |
| テルビウム Tb                        | } 1.0                 | } 0.1                 | 1.0                |       |
| ジスプロシウム Dy                      |                       |                       | 8.7                |       |
| ホルミウム Ho                        | } 1.0                 | } 0.1                 | } 15.0             | } 重希土 |
| ルテシウム Lu                        |                       |                       |                    |       |
| イットリウム Y                        |                       |                       |                    |       |
| ThO <sub>2</sub>                | 6.6                   | 0.1>                  | 0.8                |       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 26.3                  | -                     | 26.2               |       |
| CO <sub>2</sub>                 | -                     | 20.0                  | -                  |       |
| F                               | -                     | 4.7                   | -                  |       |
| 埋蔵量(万t)                         | 450                   | 4,000                 | 50                 |       |

生産量は2万トン強である。

2.2 バストネサイト

代表的なものは、1965年から稼行された、米国California州、Mounten Passのカーボナタイト脈鉱床である。採掘鉱石は、12%のバストネサイトの他、多量の方解石、重晶石等を含有している。選鉱は、100メッシュ以下に粉碎したスラリーについて、先ず粗浮選でフロス中にバストネサイトを集め、方解石、重晶石等を分離している。次いでフロス中のバストネサイトは、4段の精選浮選槽で、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>45%品位から63%にまで引き上げ、最後に稀塩酸で方解石を溶出したのち、乾燥してR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>70%の精鉱としている。現在の精鉱の年間生産量は、4万トンといわれており、その2/3は同鉱山での化学製錬に向けられている。

1970代に中国内蒙古の白雲鉱山の磁鉄鉱30%、バストネサイトとモナザイトの混合鉱を数%含む交代鉱床中の希土の開発が始まった。包頭鉄工所での鉄鉱の選鉱過程で、尾鉱中にこれらの希土鉱物が濃縮し、これをテーブル選、浮選などでR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>30%と60%の精鉱としている。生産量は年間約1万トン。

2.3 ゼノタイム

イットリウムの原料鉱石として重要なもので、もともと錫石を含むベグマタイト質花崗岩の風化砂鉱床に濃縮している。マレーシア、タイがよく知られ、その他ブラジル、中国南部地域に産出する。通常モナザイトの選鉱過程で濃縮する。年間300~500トンの産出量

である。

3. 鉱石の疎解、分離、精製<sup>2)</sup>

3.1 鉱石の疎解

(1) モナザイトの処理

鉱石を熱濃硫酸で分解する方法が、世界的に長く行われたが、1953年インドでアルカリ分解法が大規模(年間4,000トン)に実施された。これを皮切りに、ブラジル、フランス、米国でも実施され、現在ではモナザイトの処理としては、アルカリ分解法が常識になっている。図-1にモナザイトのアルカリ処理法の概要を図示する。アルカリ分解法は、Thの分離が容易なこと、リン酸が回収されること、純度の高い塩化希土が得られる特長があるが、精鉱品位を高めておく必要がある。

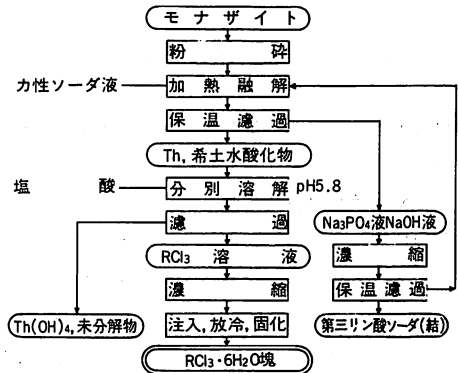


図-1 モナザイトの処理フローシート

(2) バストネサイトの処理

ユーロピウムの採取を最大の目的で1967年にマウンテンパス鉱山で稼行された方法である。方法の概要を図-2に示す。この方法は、粗製錬に後述する溶媒抽出法を多く採用していることに特長がある。

(3) ゼノタイムの処理

ゼノタイムは産出量が少ないため、小規模生産に適する硫酸分解法が適用される場合が多い。硫酸分解液をNH<sub>3</sub>でpH1.0まで中和し、Thを除いた後に、シュウ酸を添加して希土をシュウ酸塩として沈殿し、ろ過、焼成してイットリウム、コンセントレートを得ている。

(4) その他の鉱石

中国のバストネサイトを主とする精鉱は、鉄、リン、フッ素を含んでいるので、先ず、回転焙焼炉で硫酸焙焼し、フッ素を揮散させた後、硫酸希土を溶出する。希土芒硝複塩としてリン、鉄を分離し、希土を水酸化物に変えたのち、塩酸に溶かし、濃縮、冷却、固化し

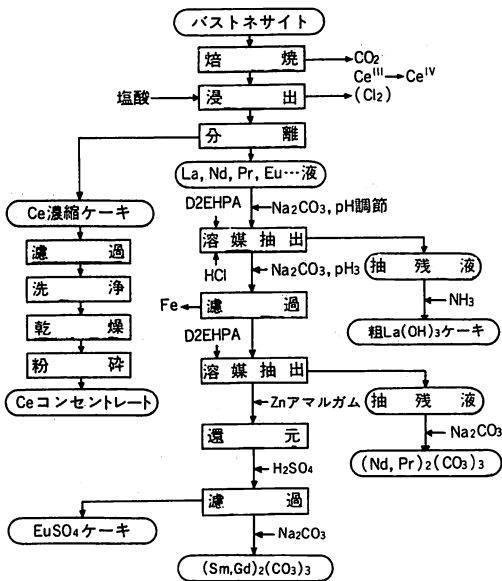


図-2 バストネサイトの分解・粗分離フローシート

て塩化希土としている。年間生産量は1万トンといわれている。

3.2 希土相互の分離精製

鉱石の疎解から分離精製まで一貫生産しているローンブーラン、モリコープ社等の場合は別として、日本など多くの国では、塩化希土、Yコンセントレート、及び希土中間濃縮物を輸入して、これを原料としている。代表的な希土中間原料製品の組成例を表2に示す。CeとEuは、溶液中で原子価を変えることができるので、酸化・還元法を適用して他の希土から比較的容易に分離でき、現在でも良く利用されている。現在では、希土類相互の分離は、粗分離段階から精製段階まで、溶媒抽出法が採用され、精製工程で、イオン交換

表2 中間希土原料の組成例(%)

| 製品名                                 | 粗塩化希土 | Ce-コンセントレート | 粗水酸化ランタン | Y-コンセントレート |
|-------------------------------------|-------|-------------|----------|------------|
| 産地                                  | インド   | 米国          | 米国       | マレーシア      |
| R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 46.0  | 70.0        | 75.0     | 98.0       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 15.7  | 7.1         | 45.0     | 2.2        |
| CeO <sub>2</sub>                    | 22.1  | 62.0        | 7.5      | 4.0        |
| (Nd,Pr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.8   | 3.3         | 21.4     | 5.2        |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 2.8   | -           | -        | 1.4        |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0.05  | -           | -        | 0.02       |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0.55  | -           | -        | 62.9       |
| CaO+SrO                             | 2.0   | 9.0         | 2.0      | 0.2>       |
| Cl                                  | 60~65 | 1.0         | 15       | -          |
| F                                   | -     | 10.0        | -        | -          |

樹脂法が時により併用されている。

(1) 溶媒抽出法

日本ではThのTBP(Tri Butyl Posphate)による抽出精製に引きつづき、Ceの溶媒抽出法が1955年頃から採用された。D2EHPA (Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid)-HCl系の溶媒抽出法が、前述のモリコープ社のバストネサイトの製錬に採用されて以来、日本をはじめ世界の希土製錬メーカーの殆んどが、この方法を採用している。

〔溶媒〕 希土類の分離によく使用されている溶媒は、TBPとD2EHPA及びVersitic Acidである。隣接した元素間の分離係数は、おおよそTBPに於いては1.3~1.8、D2EHPAでは2.0~2.5が実用的な値である。

〔溶剤〕 含金属溶媒の溶解度が大きく、比重、粘性、揮発性が小さく、毒性がなく、難燃性のものが望ましい。ケロシン、Shellsolなどが用いられる。

〔システム〕 抽出システムは、図-3の如く抽出-洗浄-逆抽出が基本で、抽出装置はミキサーセトラ型が多段向流抽出装置が一般的である。分離係数の小さい成分間の分離には、多数の抽出槽が必要である。

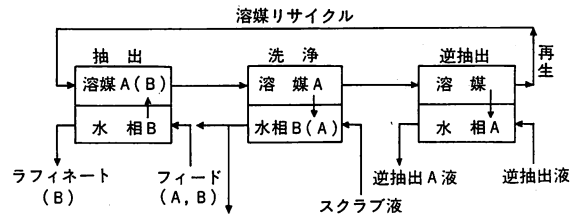


図-3 溶媒抽出システム

(2) イオン交換樹脂法

強酸型陽イオン交換樹脂カラムの固定床に、あらかじめ希土イオンを吸着せしめたのち、EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)などのキレート剤により、展開カラムに溶離させて行くと、キレート安定性の大きいもの、すなわち原子番号の大きい元素イオンから溶出し、原子番号の小さいものはイオン交換樹脂に残る。パッチ法で生産性は悪いが、混合体からそれぞれの高純度品が得られる特長がある。

(3) 仕上方法(酸化物)

上述の何れかの方法で99.0~99.99%の高純度に精製された溶液は、シュウ酸溶液を加え、pH 3~4に調節する。得られたシュウ酸希土の沈殿は、沝別し、石英容器に入れ、電気炉で900℃程度に焼成して酸化物とする。

精製の実施例として、イットリウム・コンセントレ

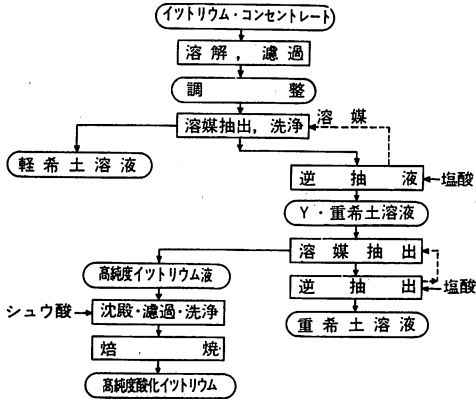


図-4 高純度酸化イットリウムの製造フローシート  
の処理工程を図-4に示す。

4. 希土類金属の製造

混合希土金属(ミッシュメタル)の製造は、ライター石合金用として、1907年に工業的規模で開始されたが、現在でも当時の塩化物電解法が主体に続けられている。

4.1 ミッシュメタル(M・M)の製造法

原料としては、粗塩化希土の使用が一般的である。 $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$  と共に加熱脱水して得た、 $RCl_3-CaCl_2$  無水物を、黒鉛を陽極、鉄を陰極として、温度 $900^{\circ}C$ 、電解電圧 $12\sim 25V$ で熔融塩電解する。電解装置例を図-5に示す。塩化物電解で得られたM・Mは、一般にFe, Siの含有量が多い(5%以内)。日本では酸化電解が世界で唯一実施されている。 $RF_3$ ,  $LiF$ ,  $BaF_2$  を電解浴とし、黒鉛陽極、Mo陰極で酸化希土を電解している。純度の高い金属が得られる特長がある。

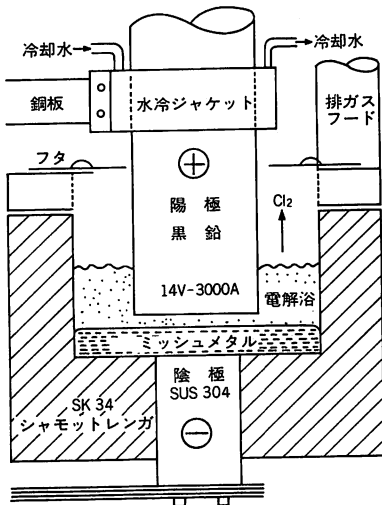


図-5 塩化希土電解炉

4.2 中・重分離希土の金属<sup>3)</sup>

Ndまでの分離希土は、上述の熔融塩電解が可能であるが、Sm以下の中・重希土では、熱還元法、熱還元蒸溜法が適用されている。

(1) Sm, Eu, Ybを製造する場合は、酸化物を真空中で金属La, M・Mで還元する。

(2) 上記以外の分離希土金属を得る方法は、フッ化物又は塩化物を金属Caか金属Liで熱還元する。

(3) Yを簡単に製造するには、フッ化物又は塩化物を金属Caで熱還元すると同時に、金属Mgと合金させて取り出し、後で蒸溜法で金属Mgを取り除く。

(例) 金属Smの製造方法  $Sm_2O_3$ をM・M粒と共に図-6のような還元炉に入れ、真空中で $1,300\sim 1,400^{\circ}C$ に加熱し、サマリウムを還元し、Sm蒸気として冷却部に蒸着させる。

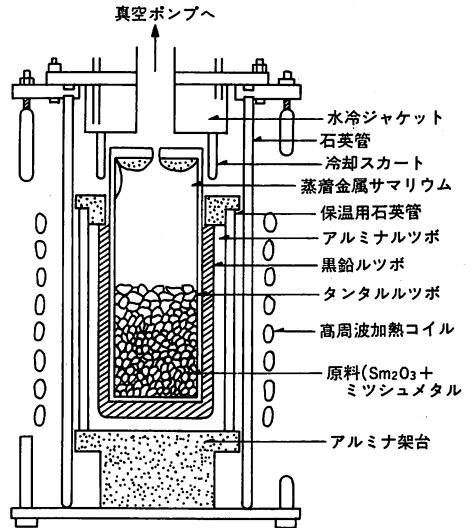


図-6 サマリウムの還元蒸着装置

5. 希土類製品の純度と価格

主な希土類製品の種類、純度及びおおよその価格はつぎのとおりである<sup>4)</sup>。

|              | (%)   | (円/kg) | (%)       | (万円/kg)   |
|--------------|-------|--------|-----------|-----------|
| M・M          | ..... | 3000   | $Nd_2O_3$ | 99.9 2.4  |
| $RF_3$       | ..... | 1800   | $Y_2O_3$  | 99.9 2.2  |
| $R_2O_3$     | 99    | 1300   | $Eu_2O_3$ | 99.9 42   |
| $La_2O_3$    | 99.9  | 4000   | $Tb_2O_3$ | 99.9 15.5 |
| $CeO_2$      | 99.9  | 3800   | $Sm_2O_3$ | 95 1.6    |
| $CeO_2$      | 90    | 1300   | 金属Sm      | 99.8 4.3  |
| $Pr_6O_{11}$ | 95    | 11000  | 金属Nd      | 99.7 7.0  |
| $Nd_2O_3$    | 95    | 2500   | $Gd_2O_3$ | 99.99 3.0 |

6. 希土類製品の用途

わが国の希土類の用途は、大別するとガラス工業45%、電子工業30%、金属用20%、その他5%程度となっている。特に最近の傾向として、エレクトロニクス関聯を中心に需要が増大している。表3にわが国の希土類製品の開発の経過と、最近の需要量を一括して表示する。

最近の希土類の用途の概要を金属、酸化物、複合酸化物、化合物に区分して述べる<sup>5)</sup>。

6.1 金属としての利用

(1) ミッシュメタル(M・M)

鋼を転炉から鋳型に移す寸前に含有S分の2~3倍を添加する。脱硫脱酸効果により、加工の際の割れを防ぐ作用がある。鋳物の黒鉛球状化剤としても使用され、鋳物の硬度を増し壊れにくくする。M・Mの他R-Ca-Si(シリサイド)も用いられる。

ライター石は、M・MとFeの合金で、100円ライターの出現以来顕著な伸びを示している。

非鉄への希土金属の利用例は、Mgに1~4%のM・Mを合金化させることで航空機用合金に実用され、Alには大容量架空送電ケーブル用にYが添加され、高温強度、耐蝕性、耐熱性などが改良されている。

(2) 強力永久磁石

従来のFe系やNi-Co系磁石の数倍も強力な磁力を持つSm-Co系磁石が普及してきている。主流はSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系で30MGOe、キュリー温度800°Cで超小型モーターなどに採用されている。最近開発されたNd-Fe-B系磁石は40MGOeを超える磁力を持つが、使用温度の点で改良の余地がある。

(3) 水素吸蔵合金

この合金の現在の市場規模は10トン程度と推定される。La-Ni<sub>5</sub>合金が性能的には望ましいが、経済性の面からM・M-Ni<sub>5</sub>またはM・M-Ni<sub>5</sub>を基本とした三元、四元合金が実用されている。

6.2 酸化物の利用

(1) 研磨材

混合希土酸化物と高CeO<sub>2</sub>(80%以上)の2種類に大別される。前者はバストネサイト焼成物で、ブラウン管ガラス用が主であり、後者は光学レンズ用である。

(2) 消色剤

CeO<sub>2</sub>をブラウン管ガラスに0.5%添加し、電子線によるガラスの黒変を防いでいる。鉛ガラスでは、Fe<sup>II</sup>の青色をCe<sup>IV</sup>でFe<sup>III</sup>の黄色に酸化し、目立たないようにしている。

表3 わが国の希土類製品の開発経過と需要量(1984)

| 製 品       | 年         |                        |   |         |                     | 日本の需要量<br>( ) 内輸入<br>(t/年) | 世界の需要量<br>(t/年)          | 世界の生産量<br>中間物を含む<br>(t/年)       |
|-----------|-----------|------------------------|---|---------|---------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|           | 昭和20      | 30                     | 40  | 50      | 60                  |                            |                          |                                 |
| 1 フッ化希土   | アークカーボン   | 鋳物添加                   |   | M-M電解   |                     | 100(60)                    | 700                      | フッセリ用<br>1,300<br>触媒用<br>12,000 |
| 2 塩化希土    | M-M原料(国産) | (輸入)石油触媒               | 希土塩類原料  |         |                     | 2500(2500)                 | 20,000                   |                                 |
| 3 ミッシュメタル | ライター石     | 鉄鋼添加                   |   | R-Ca-Si | M-M-Ni <sub>5</sub> | 450(130)                   | 3,000                    | ミッシュメタル用<br>8,000               |
| 4 酸化希土    |           | 板ガラス研磨                 | ブラウン管研磨   |         | ホトマスク研磨             | 1300(100)                  | 5,000<br>(バストネ焼成, 5,000) | 9,000<br>保管<br>3,000            |
| 5 酸化セリウム  |           | レンズ研磨ガラス消色, ブラウン管ガラス添加 |   |         |                     | 1800(700)                  |                          |                                 |
| 6 セリウム塩類  |           | 酸化触媒                   |   |         | 自動車触媒               | CeO <sub>2</sub><br>200    |                          |                                 |
| 7 ランタン    |           | 光学ガラス                  | コンデンサー  |         | 自動車触媒               | 400(226)                   | 2,500                    | 5,000                           |
| 8 ジジム     |           | ガラス着色                  | コンデンサー  |         | オーロラビジョン            | 200                        | 1,000                    | 2,500                           |
| 9 ブラセオジム  |           | ブラセオ黄                  |   |         | 永久磁石                | 30(27)                     | 150                      | 300                             |
| 10 ネオジム   |           | フィルターガラス               | レーザー  | コンデンサー  | TVガラス               | 310(300)                   | 520                      | 1,000                           |
| 11 イットリウム |           | カラー-TV蛍光体              | ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         | 焼結助剤                | 200(53)                    | 400                      | 1,200                           |
| 12 ユーロビウム |           | カラー-TV蛍光体              |   |         |                     | 9(7)                       | 22                       |                                 |
| 13 サマリウム  |           |                        |   |         | Sm-Co永久磁石           | 200(97)                    | 440                      |                                 |
| 14 ガドリニウム |           |                        |   |         | レンズ・GGG             | 30(20)                     | 110                      |                                 |
| 15 テルビウム  |           |                        |   |         | 蛍光体                 | 3(1)                       | 8                        |                                 |

## (3) Nd入りブラウン管ガラス

Ndの作用は赤と緑の中間波長を吸収するので、緑、赤、青の再現性がすぐれ、色のコントラストを鮮明にする。

## (4) 光学ガラス

性能として高屈折、低分散のレンズが要求され、主として高純度 $\text{La}_2\text{O}_3$ が添加されている。高級カメラでは $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ も使用されている。

## (5) レーザーガラス

核融合用大出力レーザーの使用波長 $1.06\ \mu\text{m}$ 帯には、リン酸塩系ガラスに $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (8%)を添加している。

## (6) 原子炉燃料

$\text{Gd}_2\text{O}_3$ を二酸化ウランに混ぜて、核分裂を抑制する中性子吸収剤として使用する方法は、沸騰水型軽水炉ではすでに一般化している。

## 6.3 複合酸化物としての利用

## (1) FCC触媒

石油類の流動床接触分解には、Y型ゼオライトを3, 4価の希土類のカチオンで交換すると、触媒性能が著しく向上するため、米国、欧州などで多量に使われている。これに使用される塩化希土量は、希土需要中最大のものである。

## (2) 自動車廃ガス触媒

CO, HC,  $\text{NO}_x$ の処理触媒では、二元、三元の触媒のすべてに $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が添加され、その添加量は10~20%である。触媒担体の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐熱向上、酸化触媒の活性を高める助触媒などの役割を果している。

## (3) セラミクス

自動車には $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ セラミック酸素センサーが使われている。またこの種の複合体は、高温に於ける高イオン電導体電解質として利用されている。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ は部分安定化ジルコニアの材料として、また高強度焼結体 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{AlN}_3$ の焼結助剤として、現在これに勝る材料はないとされている。

## (4) 蛍光体

カラーテレビ画面の赤、緑、青の三原色のうち、赤色蛍光体に $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ が使用されている。高演色性の三波長ランプでは、青色蛍光体として $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、緑色蛍光体にはLa, Tb, Ce, 赤色蛍光体には $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ が用いられている。

## (5) 単結晶レーザー

レーザー加工機のNdドープのYAGレーザーには $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ が使用され、シンチレーターには、Ceドープの $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ が実用されている。

## (6) バルブメモリー

コンピュータの記憶素子のバルブメモリー基板にGGG(ガドリウム(Gd), ガリウム(Ga), ガーネット)が採用されており、このGGG上にYIG( $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ )をエピタキシャル成長させて薄膜を形成させている。

## (7) セラミックコンデンサー

この分野ではLa, Nd, Sm, Yなどの多種類の希土酸化物が使われている。温度補償用の $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系は誘電率が40前後で、 $\pm 0\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ の温度特性を持ち、Qも高いため勝れたコンデンサー材料になっている。 $\text{BaTiO}_3$ にLaを微量添加すると、半導体化しキュリー点以上で抵抗が急に上昇する。この特性はサーミスターとして利用されている。

## (8) 陶磁器用ジルコン顔料

ジルコン $\text{ZrSiO}_4$ を主格子とし、これに $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ を5~6%固溶させたプラセオ黄は、鮮明な黄色として賞用されている。

## 6.4 その他の希土化合物の利用

## (1) 希土類フッ化物

フッ化希土は酸化物に比べ、融点が低く、低温で発光、イオン電導を示す。混合希土のスペクトルを利用して、アークカーボン電極の発光剤として古くから利用されてきた。

$\text{LaF}_3$ に2価のEuをドープしたフッ化ランタン膜は、フッ素イオンの検出電極として用いられている。

$\text{YF}_3\text{-YbF}_3$ に $\text{Er}^{3+}$ をドープした蛍光体に、赤外線照射すれば緑の発光がみられ、赤外線スコープに利用されている。 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ 蛍光体はX線フィルム増感紙に用いられ、発光強度が強いため、照射線量を減らすことができる。

## (2) 希土類のホウ化物

これは高融点、高硬度、高耐蝕性などで、高温での構造材料、電子材料として注目されている。

## 7. おわりに

カラーテレビの蛍光体のY, Euの需要がおこってから、希土類は一般にもなじみができた。その後、Sm-Co磁石の実用が加って、中・重希土の消費が急激に増加し、Y, Eu, Smについては、需要量が生産量を上回る現状である。希土は元来、17元素のバランスのとれた需要がある場合、原料費、製造費が各々に割当てられて、理想的なコストが望めるのである。特定のものだけ、しかも賦存量の少ないものに需要が集まり、

残りは中間体のままで備蓄しなければならない場合、コスト高になることはまぬがれない。昔とちがい、製造技術面のコストは溶媒抽出法の適用によって、大幅に引下げられたが、原料費の配分面にはまだ問題が残っている。現在、要求度の高いY, Eu, Smなどの中・重希土の生産量は、La~Ndの軽希土を、将来消化が可能という見通しの上で、一部は備蓄覚悟の中で計画されている。今後は、

- (イ) 中・重希土でも、未だ利用のほとんどない重希土の用途開発を図ること。  
 (ロ) 軽希土は分離希土、混合希土の何れでも良いから、用途拡大を積極的に進めること。

により、全体としてバランスのとれた需要に近づくことが必要である。

### 参 考 文 献

- 1) 米国鉱山局, Mineral Facts and Problems, 1980.
- 2) 塩川二郎監, レア・アースの応用技術, シーエムシー(1985).
- 3) 新金属協会, レア・アース, 増補改訂版, 1980.
- 4) レアメタルニュース, No.1311(昭60. 6. 24), アルム出版社.
- 5) 足立吟也, 塩川二郎, セラミックデータブック'79, 工業製品技術協会(1979).

## 次号「エネルギー・資源」通巻34号 目次 (刊行60年11月5日)

### 〔論 説〕

- 国際選鉱会議に参加して……………京都大学工学部資源工学科教授 若松 貴英  
 関西工業技術週間を終えて…工業技術院大阪工業技術試験所 第5部水素化学研究室長 石井 英一

### 〔展 望〕

- '85FCセミナーの概要  
 ……………新エネルギー総合開発機構 燃料・貯蔵技術開発室 総括主任研究員 伊藤 登

### 〔特 集〕

#### 大型プロジェクト—自然エネルギー利用(国内、海外)の現状と将来—

1. 太陽熱発電……………電子技術総合研究所 太陽エネルギー研究室長 谷 辰夫
2. 太陽光発電……………電力中央研究所 開発部新発電研究室長 武田 行弘
3. 海水淡水化……………名古屋大学工学部化学工学科教授 外山 茂樹
4. 海洋温度差発電……………電子技術総合研究所 エネルギー部海洋エネルギー研究室長 梶川 武信
5. 風力発電……………東京大学工学部附属境界領域研究施設教授 東 昭
6. 波力発電……………東京大学生産技術研究所教授 前田 久明
7. 地熱発電……………電気通信大学電気通信学部教授 森 康夫

### 〔シリーズ特集〕

#### 明日を支える資源(8)

- 金資源の開発の現状と将来……………住友金属鉱山(株)鉱山資源本部資源調査部長 内田 欽介

### 〔報 文〕

- 階層分析法による高層集合住宅用エネルギーシステムの評価  
 ……………大阪大学工学部電気工学科助教授 辻 毅一郎  
 ほか

### 〔技術報告〕

- 石英ロッド型照明光伝送路……………工業技術院 大阪工業技術試験所 山下 博志  
 地中蓄熱技術……………(株)大林組技術研究所 環境研究室 安江 進

### 〔書 評〕

- ……………(株)三菱総合研究所 産業技術部主任研究員 岡添 弘

### 〔グループ紹介〕

(財)日本エネルギー経済研究所、昭和シェル石油(株)、前田建設工業(株)

### 〔会員の声〕

笠倉 忠夫

### 〔技術・行政情報〕〔会 報〕