

2019 年 3 月 31 日

報告書

実施期間 2018 年 8 月 1 日～2019 年 2 月 28 日

駆動用モータ磁石からの レアアース回収技術開発

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科

山口 勉功

日産自動車株式会社 材料技術部

小川 和宏、野田 豪、荒井 誠也

小金沢 泰一

概要

名称

駆動用モータ磁石からのレアアース回収技術開発

実施期間

2018 年 8 月 1 日～2019 年 2 月 28 日

開発/調査 代表者

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 山口 勉功

実施者

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 山口 勉功

日産自動車株式会社 材料技術部 小川 和宏、野田 豪、荒井 誠也

小金沢 泰一

目的

使用済みの EV 車両のモータのネオジム磁石から、効率的にレアアースを回収するリサイクル技術の開発を行う

実施内容

ネオジム磁石に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をフラックスとする加熱処理を施しレアアースを分離し、また傾注によりレアアース含有スラグ相とレアアースを含まない熔融 Fe-C 相を分離することが可能か評価した。

成果

- ① 黒鉛系ルツボに改修した 20kg および 100kg 溶解炉において、ネオジム磁石にフラックスとして $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えて熔融処理した熔融物は、 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグ相と熔融 Fe-C 相の二相に分離し、傾注により分離可能であった。
- ② Fe-C 相中の残存レアアース量は 0.1%以下であり、磁石中のレアアース成分を漏れなくスラグ中に回収する事ができた。
- ③ フラックスとして $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いる事で、スラグ中の B_2O_3 濃度を従来法対比 1/2～2/3 まで削減可能であり、ボロンの使用量を削減する事ができた。
- ④ 回収された $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグ相に対して、シュウ酸塩沈殿を用いた湿式法を適用することで、レアアース酸化物の合計の濃度が 99.7mass%の高純度レアアース酸化物を回収することができた。

1. 研究課題

駆動用モータ磁石からレアアース回収技術開発

2. 研究目的

今後、環境対応車である HEV/EV の増加が見込まれる。その中で、モータにはレアアース（Nd、Pr、Dy、Tb）等希少金属を使用したネオジム磁石が含有されており、天然資源に乏しい我が国において、レアアースの回収とリサイクルが重要となる。そこで本研究では、図 1 に示すように使用済みの EV 駆動用モータ磁石と酸化ホウ素（ B_2O_3 ）フラックスを高温で溶融処理することにより、磁石中のレアアースと鉄等を分離し、レアアースを回収するリサイクル技術を提案している。

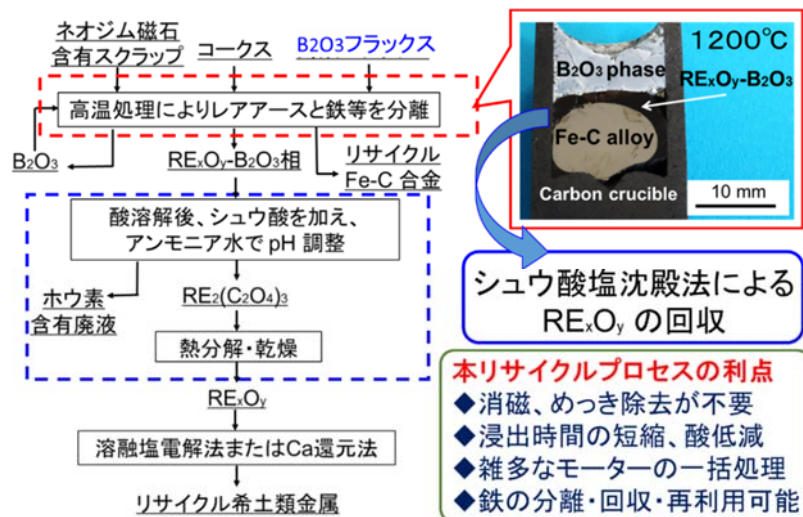


図 1 酸化ホウ素をフラックスとして使用するネオジム磁石リサイクルプロセス

提案するリサイクル技術の課題の一つとして、高温処理で使用する B_2O_3 フラックス中のホウ素は排水規制元素であることが挙げられる。現在、わが国のホウ素に関する排水の許容限度は、“海域に排出されるもの”の場合、230mg/L、“海域以外の公共用水域に排出されるもの”の場合 10mg/L となっている。

3. 研究内容

3. 1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた B_2O_3 の低減

高温処理で使用する B_2O_3 量を低減する目的で、レアアース酸化物のフラックス成分として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を選び、Pt ルツボに $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Nd_2O_3 を入れ、1200～1400℃で加熱保持し、急冷試料の組織を観察し、 Nd_2O_3 を溶解することが可能か調べた。

図4に Na_2O - B_2O_3 系状態図を示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融点は 743℃であり、本実験温度の 1400℃では均一融体となる。表1に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の 1kg 当たりの価格を示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が B_2O_3 フラックスに比べて安価であることが分かる。

表1 1kg 当たりの価格 (円/kg)

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_3
2,600	5,000

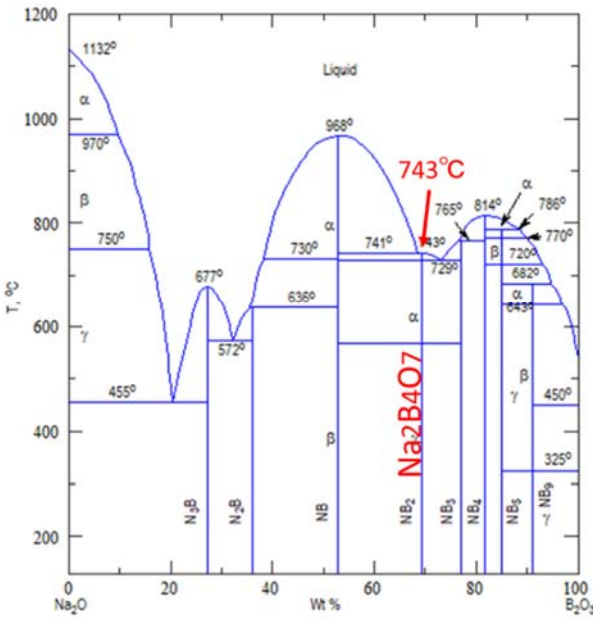


図4 Na_2O - B_2O_3 系状態図

3.2 20kg、100kg 大型溶解炉を用いたレアアースの回収

溶解炉の耐火物を炭素系に変更し、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いてネオジム磁石から鉄とレアアースを分離し、レアアースを回収することが可能か検討するために次の実験を行った。

- 1) 炭素系耐火物を施した 20kg 溶解炉で、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いて、ネオジム磁石の溶融と傾注によるレアアース含有スラグ相と Fe-C 相の分離・回収

- 2) 炭素系耐火物を施した 100kg 溶解炉で、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いて、ネオジム磁石の溶融と傾注によるレアース含有スラグ相と Fe-C 相の分離・回収
- 3) 回収されたレアース含有スラグからの高純度レアース酸化物の回収

4. 実験および結果

4-1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた B_2O_3 の低減

4-1-1 実験方法

試薬の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と純度 99.9mass% の Nd_2O_3 を目的組成になるように、秤量、配合し、約 0.6～1g の試料を、内径 7mm、厚さ、0.2mm、高さ 25mm の Pt ルツボに挿入し、1200～1400℃、空気雰囲気中で 2 時間加熱保持した。所定の時間保持した試料は、水冷により急冷した。急冷した試料を、光学顕微鏡と SEM による組織観察と XRD による相の同定を行った。これらの結果に基づき、 Nd_2O_3 に対する $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスの溶解能を調べた。

4-1-2 実験結果

一例として図 5 に、1 3 5 0℃で保持した Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系の冷却試料を鉛直方向に切断した際の断面の写真を示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックス添加量 60mass%、62.6mass% の試料は透明であり、均一融体が冷却されガラス化していることが分かる。例として、図 6 に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックス添加量 60mass% 試料の XRD 測定結果をそれぞれ示す。回折パターンより、ガラス質で結晶が存在せず、1350℃の温度で融体であったことが分かる。

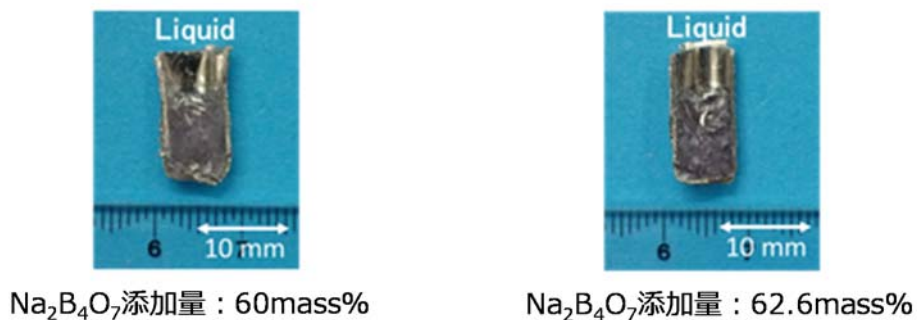


図 5 1 3 5 0℃で保持した Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系の冷却試料

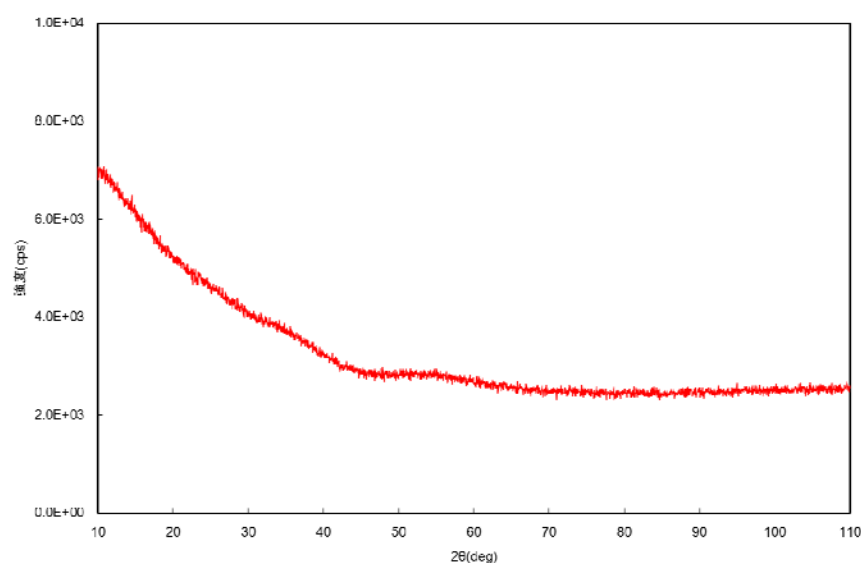


図 6 Na₂B₄O₇フラックス添加量 60mass%試料の XRD 分析結果

表 2 Na₂B₄O₇フラックス処理におけるレアース酸化物の濃度、フラックスと磁石の質量比

Temp /℃	Nd ₂ O ₃ / mass%	Na ₂ B ₄ O ₇ /mass%	B ₂ O ₃ /mass%	flux/磁石 質量比	slag/Nd ₂ O ₃ 質量比
従来法 1200 ~1500	25	-	75	1	4
1200	33	67	46.4	0.68	3
1250	37	63	43.6	0.57	2.7
1300	37	63	43.6	0.57	2.7
1350	37.4	62.6	43.2	0.56	2.7
1350	40	60	41.5	0.50	2.5

本実験で決定された液相線組成に基づき、Na₂B₄O₇ フラックスを用いて高温処理した場合のレアース酸化物の濃度、(1) 式と (2) 式で定義したフラックスと磁石の質量比と slag/Nd₂O₃ 質量比を求め、表 2 に一括して掲げる。フラックスと磁石の質量比の計算においては、磁石中の Nd は 30～33%程度であり、試料の Nd₂O₃ の 3 倍を磁石量としている。

$$\text{flux/磁石質量比} = [\text{flux 質量} / (3 \times \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ 質量})] \quad (1)$$

$$\text{slag/Nd}_2\text{O}_3 \text{ 質量比} = [(\text{flux 質量} + \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ 質量}) / \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ 質量}] \quad (2)$$

表には従来の B_2O_3 フラックスを用いた従来法の値も示している。表に示されるように、 $1350^{\circ}C$ で $Na_2B_4O_7$ を 60mass% 添加した場合、 B_2O_3 量は 75mass% から 41.5mass% とほぼ半減することができる。また、廃磁石中のレアース濃度を 30mass% とすると、磁石質量に対するフラックスの量は 50% となる。発生するスラグ量 (slag/ Nd_2O_3 質量比) は従来法の 4 に比べて、2.5 と大凡半減されており、高温処理により生成されたスラグからレアースを回収する湿式処理における処理量も半分程度になる。

4-2 100kg 大型溶解炉を用いたレアースの回収

4-2-1 20kg および 100kg 溶解炉の炭素系耐火物への改修

昨年の実験において、溶湯と Al_2O_3 系耐火物との反応が確認されたので、溶解炉の内側に黒鉛製の耐火物を新設した。一例として、炭素系耐火物 (ルツボ) を新設した 100kg の概略図を図 7 に示す。溶湯が直接 Al_2O_3 系耐火物と接することがなくなるため、溶解炉の繰り返しでの利用が可能となる。図 8 に 20、100kg 溶解炉に新設した黒鉛系耐火物 (ルツボ) を示す。いずれも日本ルツボ(株)製のものであり、20kg はクレーボンド坩堝 # 8 番、100kg はフェニックス CD 100HP 番というルツボである。それぞれのルツボの大きさや材質を表 3 に掲げる。クレーボンド坩堝の材質は、本学で SEM-EDS で分析した結果を、フェニックス CD 100HP 番の値は、メーカーのカatalog値を示している。クレーボンド坩堝は Al_2O_3 と SiO_2 のセラミックスに黒鉛を練り込んだものであり、フェニックス CD 100HP 番のルツボは SiC 系と黒鉛の混合物であることが分かる。

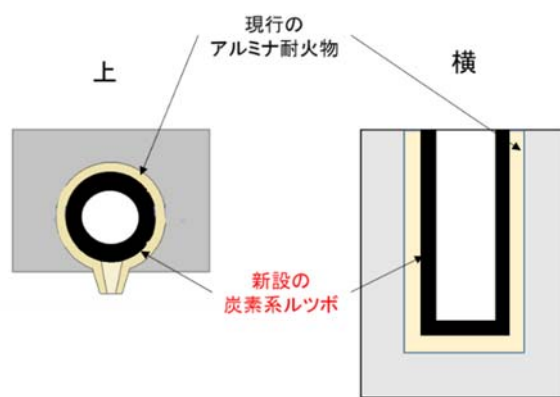


図 7 炭素系耐火物 (ルツボ) を新設した 100kg の概略図

20kg溶解炉黒鉛ルツボ

100kg溶解炉用黒鉛ルツボ



電気炉型

日本ルツボ(株)HPより引用

図 8 20、100kg 溶解炉に新設した炭素系耐火物（黒鉛ルツボ）

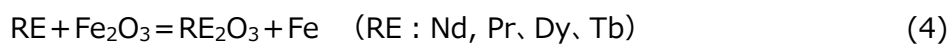
表 3 黒鉛ルツボのサイズと材質

ルツボ	番 型	高さ (mm)	口径 (mm)	底径 (mm)	口厚 (mm)	容量 (ℓ)	成分				
							C	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	備考
20kg	クレーボンド 坩堝 # 8	173	135	85	11	1.3	69.7	12.3	18.0	—	早稲田大 分析値
100kg	フェニックス CD 100HP	515	269	194	—	17	30 ~55	—	—	30 ~50	カタログ値

4-2-2 炭素系耐火物を施した 20kg と 100kg 溶解炉によるネオジム磁石の高温処理

炭素系耐火物（以下、黒鉛ルツボ）を新設した 20kg と 100kg の溶解炉で、Na₂B₄O₇ フラックスを用いて、ネオジム磁石の熔融と傾注によるレアアース含有スラグ相と Fe-C 相の分離・回収することが可能か調べた。

試験は 20、100kg 溶解可能な高周波誘導炉を用いた。溶解に用いた原料を表 4 に一括して示す。20kg 溶解炉の試験では、磁石 1.5kg 程度、磁石質量の 10%の電解鉄、磁石中の鉄分と電解鉄に対して 6mass%C になるような加炭材、反応式（4）で示される磁石中のレアアースを酸化するのに必要な量と、Na₂B₄O₇ フラックスを用いた。



100kg の溶解試験では、磁石 10kg 程度、銑鉄磁石中のレアアースを酸化するのに必要な量と、

Na₂B₄O₇ フラックスを用いた。銑鉄量が 20kg に比べて多いのは、金属鉄に比べてスラグ量が多いと発熱が小さく、溶湯の温度が上がり難いことが 20kg の溶解で分かったためである。表 5 には、試験 2、3 で用いたネオジム磁石母材を化学分析した結果を示す。この磁石は磁石を製造するための原料でニッケル等のメッキはされていない。磁石の購入先からの情報によると、使用している磁石母材は同じ組成でなく、納品ロット毎に異なる可能性があることが分かっている。

表 4 試験の条件

試験	炉型 /kg	Flux 種類	Flux 添加量 (mass%)	磁石 種類	添加物					
					磁石 /kg	電解鉄 /g	銑鉄 /kg	加炭材 /g	Fe ₂ O ₃ /g	Flux /g
1	20	Na ₂ B ₄ O ₇	60	磁石母材	1.533	—	—	65.2	388	861
2	100	Na ₂ B ₄ O ₇	60	磁石母材	9.944	—	10.03	—	2,532	5,588

表 5 試験に用いたネオジム磁石母材の組成（単位：mass%）

Nd	Pr	Dy	Tb	B	Fe
18.9	5.9	7.5	0.14	0.95	66.6

はじめにネオジム磁石と電解鉄と加炭材ないしは銑鉄を入れ、昇温を開始する。磁石が溶融し軟化する 1350℃になった後、Fe₂O₃ を添加し、レアアースを酸化する。その後、目的組成になるように秤量した Na₂B₄O₇ フラックスを投入し、炭素棒で攪拌した。その後、温度を測定しながら 15～30 分保持し、傾注により炉内から RE_xO_y-B₂O₃ 系スラグ（RE：Nd、Pr、Dy、Tb）と溶融 Fe-C 相をそれぞれ取り出し、空冷した。図 9 に熔融試験の概略図を示す。また、試験 1 の Na₂B₄O₇ フラックス溶融処理の作業の様子を図 10 に示す。

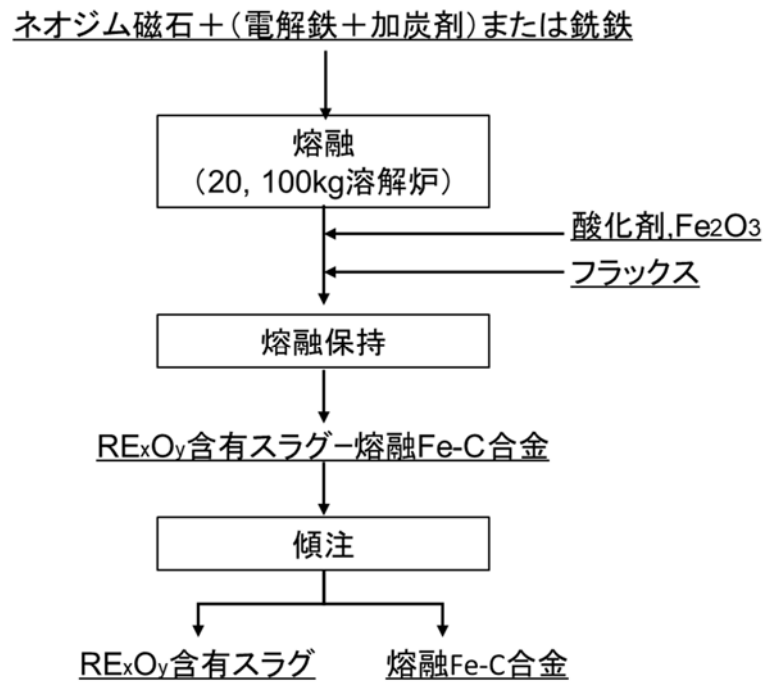


図 9 溶融処理の概略



20 kg 溶解炉の外観



100 kg 溶解炉の外観



昇温開始、酸化鉄と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを投入



溶湯温度確認 約 1360℃



傾注によるスラグと溶融鉄の拔出し



レアアースを含むスラグ相（左下）
レアアースが分離された鉄相（右上）



傾注後のルツボ内の様子
溶湯との反応はほとんど無い

図 10 試験 1 における $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた熔融処理の作業

表 6 磁石の溶融処理により分離、回収されたスラグ相と鉄相

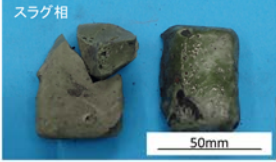
Run	炉容量 /kg	flux 種類	flux 添加量 mass%	スラグ相	Fe-C相
1	20	Na ₂ B ₄ O ₇	60		
2	100	Na ₂ B ₄ O ₇	60		

表 7 Fe-C 系合金の分析結果 (mass%)

Run	Nd	Pr	Dy	Tb	B	Ni	Cr	Al	Cu	Zn	C	Fe+ Si
1	N.D.	0.010	N.D.	N.D.	0.12	N.D.	0.013	N.D.	0.10	N.D.	7.6	Bal.
2	0.061	0.026	N.D.	N.D.	0.14	N.D.	0.024	N.D.	0.16	N.D.	7.4	Bal.

表 6 には、本試験で回収されたスラグ相と Fe-C 相の写真を、実験条件とともに一括して掲げる。表 7 に回収された Fe-C 相の分析結果を示す。表に示されるように溶鉄中には、レアアースはほとんど含まれていないことが分かり、磁石中のレアアースはスラグ相に移行したものと考えられる。

表 8 RE_xO_y- Na₂B₄O₇ 系スラグ相の分析結果 (mass%)

Run	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	FeO	Al ₂ O ₃	Cu ₂ O	ZnO	SiO ₂	Total RE _x O _y
1	24.4	6.31	0.01	0.28	46.8	18.8	1.45	1.33	0.015	0.045	0.5	31.02
2	25.3	6.43	0.39	0.26	39.1	24.3	0.28	1.32	0.035	0.031	2.2	32.39

表 8 に、回収された RE_xO_y- Na₂B₄O₇ 系スラグ相の分析結果を示す。表に示されるように、B₂O₃ 濃度は 39～47mass%程度で、B₂O₃ フラックス単独の 75mass%B₂O₃ に比べると 1/2～2/3 程度であり、B₂O₃ の使用量を大幅に低減する事ができた。

4-2-3 湿式処理によるスラグからのレアアース酸化物の回収

溶解試験で得られた RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて高純度のレアアース酸化物の回収を試みた。湿式法のレアアース回収フローを図 11 に示す。

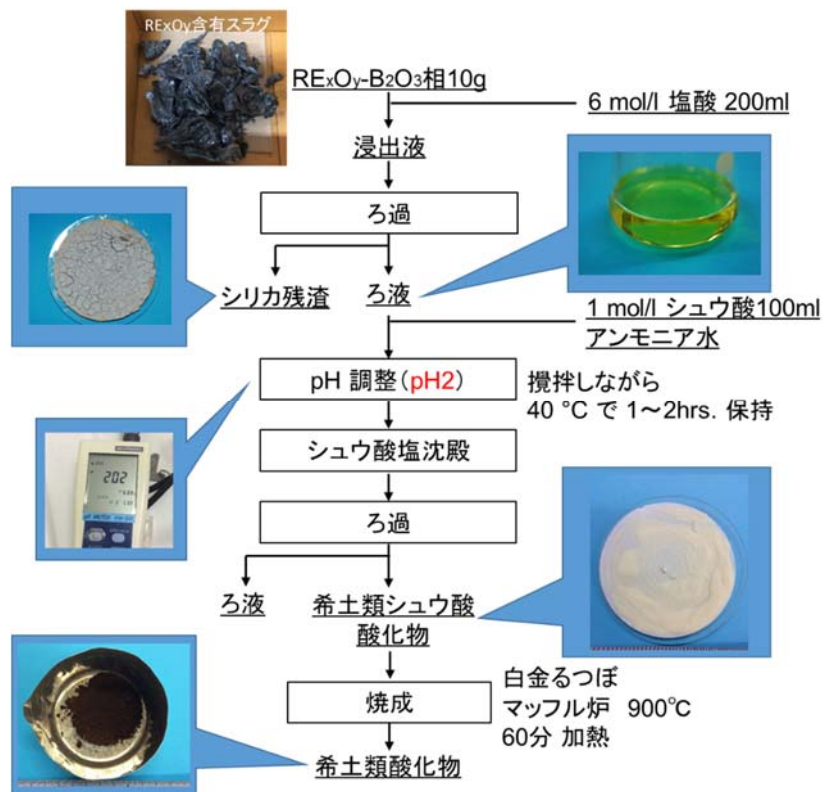


図 11 シュウ酸塩沈殿によるレアアース回収フロー

溶解試験で得られた RE_xO_y - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて回収された高純度のレアアース酸化物を図 12 に示す。また、表 9 に ICP-OES によるレアアース酸化物の分析結果を掲げる。

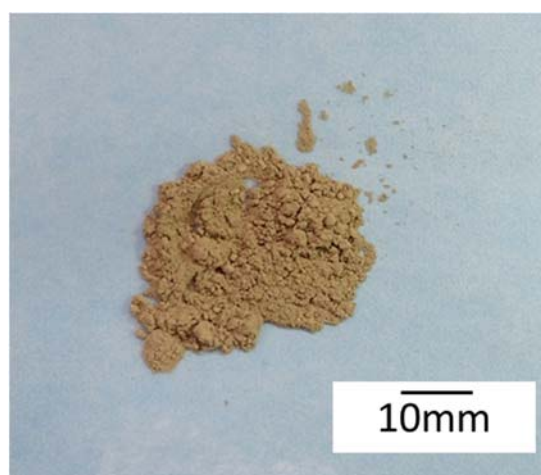


図 12 回収されたレアアース酸化物

表 9 ICP-OES による分析結果 (mass%)

Run	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cu ₂ O	ZnO
1	78.23	20.59	0.04	0.89	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	0.09
2	77.11	20.62	1.16	0.84	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.11	0.08

ICP-OES による分析による回収された各種レアアース酸化物の濃度の合計は 99.7mass%程度であった。このことから、黒鉛ルツボに改修した炉で、Na₂B₄O₇ フラックスを用いて生成された RE_xO_y-Na₂B₄O₇ 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いることにより高純度のレアアース酸化物を回収可能であることが確認できた。

5 まとめ

高温処理で使用する B_2O_3 フラックス量を低減すること目指し、目標値として、1) フラックスの使用量は廃磁石の質量の 60%以下で、2) Fe-C 相中の残存レアース量は 0.1%以下である、ことを設定したうえで、ネオジム磁石から鉄とレアースを分離し、レアースを回収することが可能か検討した。その結果を以下にまとめる。

- 1) 黒鉛ルツボに改修した 20kg、100kg のいずれの熔解炉でも、フラックスとして $Na_2B_4O_7$ を 60mass%添加することで、ネオジム磁石からレアース成分をスラグ相に濃縮し、レアース含有スラグ相と Fe-C 相を分離可能である事を実証した。
- 2) Fe-C 相中の残存レアース量は 0.1%以下であり、磁石中のレアース成分を漏れなくスラグ中に回収する事ができた。 $Na_2B_4O_7$ フラックスを 60mass%添加した場合の、スラグ中の B_2O_3 濃度は 39～47mass%程度であり、 B_2O_3 フラックス単独の 75mass% B_2O_3 に比べると $1/2 \sim 2/3$ 程度であり、 B_2O_3 の使用量の低減を図ることができた。
- 3) 回収された RE_xO_y - $Na_2B_4O_7$ 系スラグ相に対して、シュウ酸塩沈殿を用いた湿式法を適用することで、レアース酸化物の合計の濃度が 99.7mass%の高純度レアース酸化物を回収することができた。
- 4) FY19 は、リサイクルの実用化・大型化を検討するために、フラックス種と添加量の最適化、およびモータロータからのレアース回収、を計画している。