

# 希土類金属はどこに使われているか

塩川 二郎\*

希土類元素とは一般に表1に示す17元素の総称であつて、周期表の第Ⅲ族a亜属に属する。これらの中、第6周期に位するLa~Luの15元素はランタノイドと呼ばれ、周期表では一団として取り扱われ、欄外に張り出して示されている。なお、第7周期のアクチニウム以下のアクチノイドは第二の希土類元素とも呼ばれたりしている。

第Ⅲa族のSc, Y, La, Acは4組のd型遷移系列の最初の元素であつて、Sc, Yのあとには第1(3d), 第2(4d)遷移系列がつづく。しかし、La~Luの15元素は5d準位よりも4f準位の方がエネルギー準位が低いため、電子は内部の4f軌道に逐次充填(4f<sup>0-14</sup>)されてゆき内部遷移系列-4f型遷移系列を形成し、そのあとハフニウムなどの5d遷移系列がつづく。アクチノイドでは5f軌道に電子が内部充填している。

希土類元素は、原鉱中の共存組成のまま採取された混合希土と、これをイオン交換法や溶媒抽出法で分離精製された分離希土(高純度希土)とに分類され、それぞれの化合物または金属の形で利用されている。

化合物としての用途は混合希土の形でクラッキング触媒、アークカーボン電極添加剤、ガラス研磨剤などに多量使用され、高純度塩の形ではカラーテレビの赤色蛍光体、X線フィルム用増感紙の蛍光体、レーザー材料、また泡磁区材料やマイクロ波素子などの酸化物磁性体をはじめとする電子材料、その他、ガラス、セラミックス、原子力関係等々に広範に利用されている。

金属としての利用はミッシュメタル(混合希土金属)

表1 希土類元素一覧表

原子番号	元 素 名	元素記号
21	スカンジウム	Sc
39	イットリウム	Y
57	ランタン	La
58	セリウム	Ce
59	プラセオジウム	Pr
60	ネオジウム	Nd
61	プロメチウム	Pm
62	サマリウム	Sm
63	ユウロピウム	Eu
64	ガドリニウム	Gd
65	テルビウム	Tb
66	ジスプロシウム	Dy
67	ホルミウム	Ho
68	エルビウム	Er
69	ツリウム	Tm
70	イッテルビウム	Yb
71	ルテチウム	Lu

が古くから多量用いられてきたが、高純度金属の形での応用面はあまり開拓されていない。かつて、アメリカで原子力航空機の炉材に高純度イットリウム金属の利用が検討されたが、経済的な理由などからその実現はみられなかつた。1970年代初めになつてサマリウム・コバルト系をはじめとする希土類磁石が史上最強の永久磁石として登場し、小型、高性能化、軽量化に不可欠の材料として歓迎され着実に需要を伸ばしている。また、水素エネルギーに関連してランタン・ニッケル系合金などが水素貯蔵その他エネルギー関連材料として注目され、基礎・応用研究が強力に推進されている。

ここでは、まずミッシュメタルの用途をのべたあと、最近の話題として希土類磁石と、水素エネルギー関連材料について簡単に紹介したい。

## 1) ミッシュメタルの利用

現在、希土類金属の用途面における主役はミッシュメタルであつて、その代表的な応用をあげると次のようである。i) 使い棄てのライターは現在完全に定着し、国内のライター石(発火合金:ミッシュメタル約70~80%, 鉄約30~20%の合金)の消費は約3億個、輸出が約8千個といわれ(1980年)、この方面に多量のミッシュメタルが消費されている。ii) 従来の一般強靱鉄からミッシュメタル添加のダクタイル鉄に移行が完了した現在、わが国におけるミッシュメタルの最大かつ安定した市場はダクタイル鉄用であり、自動車部品や鉄管などに用いられている。iii) ミッシュメタルを添加した高張力鋼(HSLA)は鋼の耐衝撃性が著しく向上することが1970年代後半に認められ、寒冷地における石油、天然ガスのパイプライン・プロジェクトと呼応して世界的なブームとなつた。アメリカでは油送用パイプにミッシュメタル添加の高張力鋼が大量に生産され、ミッシュメタルの最大の消費量(約2000t)を示している。しかし、わが国では高張力鋼の製造に際し、ミッシュメタルは主として硫化物系介在物の形態制御をはかるための添加剤としてわずかに用いられるにとどまり、これよりもカルシウム系添加剤の方が多用されている。iv) 軽合金の機械的特性の向上にもミッシュメタルが添加剤として用いられ、ことにマグネシウム合金に対してはかなり実用されている。

ミッシュメタル中にはかなりの不純物(Mg, Fe, Si, Al, Ca, Pb, O<sub>2</sub>など)が含まれている。これらを除いた高純度ミッシュメタルを製造して利用すれば、また新しい特性の向上や添加効果が得られる可能性もあり、ミ

\* 大阪大学工学部教授 工博

ッシュメタルの利用拡大のための今後の課題であろう。

## 2) 希土類磁石

希土類金属は古くから永久磁石材料として興味もたれていたが、希少で高価にすぎたため研究対象から除外されてきた。しかし、高純度希土が量産され入手が容易になるとともに、希土類金属と鉄族金属との組み合わせについて磁性と結晶構造などを中心として精力的な研究が展開された。その結果、希土類金属と鉄またはニッケルとの金属間化合物には磁石材料としてとくにとりあげるものがみつからず、希土類・コバルト化合物にすぐれた永久磁石特性をもつものが見出された。

希土類金属の磁性は不完全に充填された 4f 電子に起因する。軽希土 (La~Gd) 金属とコバルトの系では両者の磁気モーメントは平行となり強磁性的となるが、重希土 (Gd~Lu) 金属との系では反平行となりフェリ磁性となる。したがって、Ce, Pr, Nd, Sm などの軽希土金属とコバルトとの金属間化合物は磁気モーメントをかせぐことができる。

1966 年 HOFFER がイットリウム系の  $YCo_5$ ,  $Y_2Co_{17}$  の磁気異方性が非常に大きいことを発表した。この研究は磁石材料研究者の大きな興味を集め、1967 年 STRANT は  $YCo_5$  磁石を試作して保磁力の大きいことを実証するとともに最大磁石エネルギー積 5.1 MGOe という強力な  $SmCo_5$  磁石をつくって全世界の注目の的となった。この結果、サマリウム系とくに  $SmCo_5$  についての研究が中心となり、1969 年には [20] (以下最大磁石エネルギー積をこのように数値のみで示す) を超す新記録が樹立され、また 1971 年にはサマリウムの一部をプラセオジムで置換した  $(Sm-Pr)Co_5$  [26] が開発された。

現在工業的には  $SmCo_5$  磁石が中心に生産されているが、この磁石の特長は図 1 に示すように残留磁束密度  $B_r$ 、保磁力  $H_c$  ともに大きく、したがって磁石の強さの代表

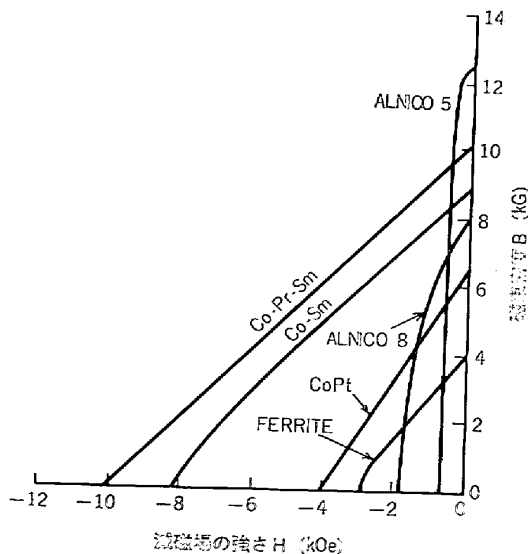


図 1 永久磁石の減磁曲線 (室温)

値として取り扱われる最大磁石エネルギー積  $(BH)_{max}$  が 16~27 MGOe と極めて大きく、アルニコ系磁石 [1.5~8.5]、フェライト系磁石 [1.0~3.5]、また希土類磁石の出現までは最強の磁石といわれていた白金・コバルト磁石 [8.0~15.0] と比較するといかに強力であるかわかる。

$SmCo_5$  磁石は強力ではあるが高価であり、また資源的にも問題をかかえているので、より安価で産出量の多いセリウムやミッシュメタル  $Mm$  を代用した  $CeCo_5$  [10~13]、 $MmCo_5$  [8~10] などとも実用化され、また自動車 (1 台当たり 30 ヶ所も磁石が用いられている) への進出も意図して  $Sm(15\%)-Mm(85\%)Co_5$  [約 15] の量産計画なども発表されている。これらの磁石は  $SmCo_5$  に比べ性能的にはやや劣るが、経済性と資源面での有利さと、希土類磁石全体としての商品性能の多様化をもちうるという利点も得られることになる。

希土類磁石はそれぞれの特徴を活かして水晶時計のステップモーター、小型テープレコーダー、携帯用ヘッドフォン、プリンターなどの各方面に、またちよつと変わったものとして肩コリ防止用のネックレスにも用いられ、その利用範囲はますます拡大されている。ことに最近では携帯用小型カセットなどに多量使用され、生産量は 1979 年: 66 t, 1980 年: 88 t, 1981 年は約 150 t と増加している。わが国は世界生産量の大半を占める最大の生産国である。また、最近一・二年の動きとして、サマリウム分がより少なくしかもより強力な  $Sm_2Co_{17}$  磁石 [30~35] の製造技術が開発され、 $SmCo_5$  からこの系へ移行しつつある。この系についてはわが国の独壇場で、世界に先がけて生産体制に入っている。

希土類磁石の価格は開発途中の数百円/g から現在約 50 円/g にまで下がったとはいえ、アルニコ系の約 10 円/g、フェライト系の約 1 円/g に比べると高価に過ぎる。大量消費を目指すにはもつと低価格にもつていかねばならないという問題をかかえている。

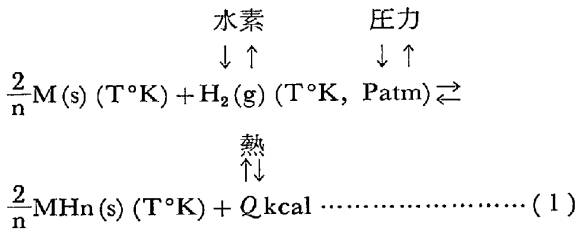
## 3) 水素エネルギー関連材料

サンシャイン計画の発足以来、クリーンな二次エネルギーとして水素が注目され、水素エネルギーシステムの完成が重視されている。このためには、安全かつ経済的な水素の貯蔵・輸送法の開発が必要である。現在、水素は高圧ガスまたは液体水素として取り扱われているが安全性、貯蔵あるいは輸送効率、経済性の点などからみて有効な方法とはいえない。

最近、注目されている一つとして金属水素化物による水素貯蔵法がある。これは次に示す反応式のように、金属あるいは合金に水素を反応させて金属水素化物として水素の吸蔵を行い、必要な時に金属水素化物を加熱して

† 原鉱モナズ石中の  $Mm : Ce : La : Sm$  の存在比は約 100 : 50 : 25 : 2.5 で、各金属の価格はそれぞれ約 3000 円、1 万円、1 万円、4 万円/kg、また  $SmCo_5$  は 2.5 万円/kg である。

水素の放出を行うことになる。



金属の水素化反応は他の固-気相反応に比較して可逆性がよく、反応速度が大きく、反応熱が一般に大きいという特徴をもち、また金属水素化物の解離圧と温度との関係は図2に示すようによい直線性を示し、かつその温勾配が大きい。

金属水素化物が実用的な水素貯蔵用として要求される条件としては、i) 活性化が容易で水素貯蔵能力が大きい、ii) 生成熱が小さい、iii) 室温付近で示す解離圧が2~3 atmである、iv) 水素吸蔵・放出速度が大きい、v) 吸蔵・放出を繰り返しても性能が劣化しない、vi) 安価である、などが挙げられる。

このような条件をできるだけ満足する金属、合金が探求されマグネシウム、チタン、希土類金属などをベースとする合金が主たる対象としてとりあげられ、活発な研

究で進められている。

希土類金属およびその合金の水素化物の中、代表的なものがランタン・ニッケル系である。LaNi<sub>5</sub>-LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>の生成熱は -7.2 kcal/mol H<sub>2</sub>で金属水素化物としては比較的小さく、またその平衡解離圧は 17°Cで 1 atm, 77°Cで 10 atm, 84°Cで 15 atm, 100°Cで 21 atm程度であつて、常温~100°Cの低温域で水素の吸蔵・放出が可能であるというすぐれた特性をもっている。また、LaNi<sub>5</sub>の単位体積当たりの水素密度は液体水素にまさる大きな水素吸蔵能力をもっている(表2)。しかし、金属水素化物の本質的な欠点である単位重量当たりの水素含有率は液体水素に比べてかなり低く、この値の向上が応用面での重要な課題である。したがつて、高压ポンペに相当する移動(携帯)用容器としてよりも、定置式水素貯蔵容器に適しているといえる。

LaNi<sub>5</sub>はすぐれた水素貯蔵材料としての特性をもっているが実用上高価であるため、ランタンの代わりにミッシュメタルを用いたMmNi<sub>5</sub>をはじめとして、MmまたはNiの一部を他の金属で置換した多元系合金について多くの研究が続けられ、水素貯蔵能力がLaNi<sub>5</sub>に匹敵し、しかも活性化の容易なMmNi<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>, MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, MmNi<sub>4.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>, MmNi<sub>4.5</sub>Cr<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>, Mm<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>などが開発されている。

金属水素化物を用いる水素貯蔵装置は、水素吸蔵時には反応熱の放熱、水素放出時には外部からの加熱が必要のため、反応装置であると同時に熱交換器でもなければならぬ。大阪工業技術試験所では内部隔壁型構造をもつユニットセル積層方式の定置式水素貯蔵装置を考察し、これにMmNi<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.5</sub> 10.5 kgを充填して運転試験を行い、単に80°C付近の温度で減圧脱ガスを行うだけで活性化が完了し、水素の印加圧7 kg/cm<sup>2</sup>で水素の吸蔵がきわめて円滑に進行し、設計仕様通り1.6 Nm<sup>3</sup>の水素の吸蔵に成功している。

なお、LaNi<sub>5</sub>は酸素、水蒸気などの不純ガスをトラップするので、水素ガスの精製装置としても使用でき、高純度水素供給用としてLaNi<sub>5</sub>を用いて8 ft<sup>3</sup>(220 l)の水素を貯蔵できる軽量容器も開発されている。ただし、この場合には合金の劣化が問題となる。

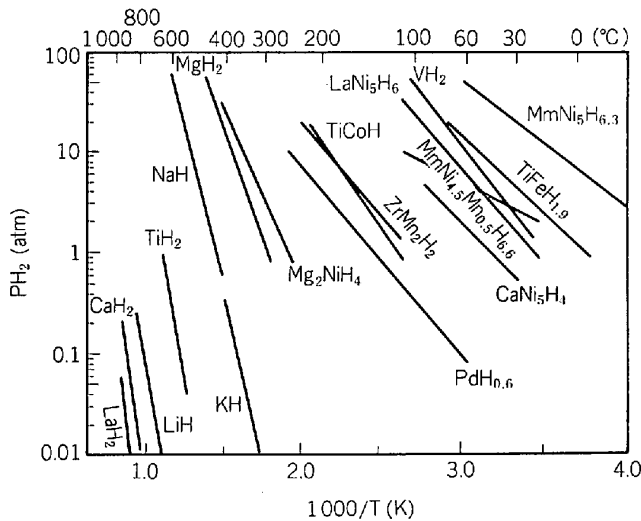


図2 各種金属水素化物の平衡解離圧

表2 各種金属水素化物の諸特性の比較

金属水素化物	水素密度 $D_V$ ( $10^{22}$ H atoms/cm <sup>3</sup> )	水素含有率 $D_W$ (wt%)	解離圧 (atm)	生成熱 $\Delta H$ (kcal/mol H <sub>2</sub> )
MgH <sub>2</sub>	6.6	7.66	1 (290°C)	-17.8
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	5.6	3.62	1 (250°C)	-15.4
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	6.2	1.38	4 (50°C)	-7.2
MmNi <sub>5</sub> H <sub>6.3</sub>	5.7	1.4	34 (50°C)	-6.3
MmNi <sub>4.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> H <sub>6.6</sub>	6.1	1.5	4 (50°C)	-4.2
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> H <sub>4.9</sub>	4.8	1.2	5 (50°C)	-5.5
TiFeH <sub>1.9</sub>	5.7	1.86	10 (50°C)	-5.5
VH <sub>2</sub>	10.5	3.81	8 (50°C)	-9.6
液体水素 (20°K)	4.2	100.0		
水素ポンペ (150 atm)	0.81	1.17*		

\* ポンペ (47 l) の重量に対して

ところで、式(1)をみると、ある種の金属または合金を適当な温度、圧力（平衡解離圧よりも高い水素圧力）下で水素と反応させると金属水素化物が生成すると同時に、生成熱に相当する熱を発生する。一方、金属水素化物に熱を加えると分解反応によつて水素を発生するが、その水素は平衡解離圧に相当する圧力をもっている。このことは、式(1)に示される水素化反応には化学エネルギー（水素）、熱エネルギー（生成熱）、機械エネルギー（平衡解離圧）が関与しており、この可逆反応をうまく利用すれば各エネルギーの相互変換を行わせることができ、種々の応用が考えられる。

金属水素化物による水素の吸蔵は化学→熱、水素の放出は熱→化学エネルギーへの変換に相当する。

化学・熱エネルギーの変換の一つに熱貯蔵技術への応用があり、盛んに研究が行われている。水素貯蔵には水素化反応の生成熱が小さい方が有利であるのに対し、熱貯蔵にはこれの大きい方が望ましい。熱貯蔵の応用研究

として太陽熱や排熱の有効利用を目指して、蓄熱媒体： $Mg_2Ni-Mg_2NiH_4$ 系、蓄水素媒体： $LaNi_5-LaNi_5H_6$ 系の組み合わせによる蓄熱システム、ヒートポンプなどの開発が進められている。

熱・機械エネルギーの変換は金属水素化物の最も基本的な変換機能といえる。たとえば、 $LaNi_5H_6$ の平衡解離圧の値からわかるように、 $100^\circ C$ 以下の低質の熱源をつかつて二つの温度間で10数気圧程度の圧力差を得ることは容易である。 $LaNi_5$ 粉末を充填した耐圧容器を数個並列に配置し、各容器につけたバルブ操作によつて水素の吸蔵・放出の周期を調節し、加圧水素ガスを連続的に流せば圧縮機として、また周期をずらしてピストンを作動させるようにすればエンジンとして利用できる。

$LaNi_5$ をはじめとして図2に示すように $0\sim 1000^\circ C$ と幅広い熱源温度に対応可能な金属あるいは合金が存在するので、金属水素化物は今後このようなエネルギー変換機能を活用した応用分野への開拓が期待されている。