

モリブデン材料の製造とその利用例

Manufacture and Applications of Molybdenum Materials.

中尾 智三郎*・島谷 幸治**
Tomosaburo Nakao Koji Shimatani

1. はじめに

モリブデンは国内の資源が乏しく、その供給を海外に強く依存している我が国においては、他のレア・メタル同様、その現状を多少でも認識し、材料の分野でどのように有効に利用されているかを概観することは重要であると思われる。

モリブデンは高融点金属の中でも比較的広い分野で大量に使用されている。その用途は鉄鋼用、化学用、金属用に大別され、主として、特殊鋼（工具鋼、構造用鋼、ステンレス鋼、高抗張力鋼等）の添加剤として使用されており、日本の全消費量の約82%を鉄鋼用が占め、鉄鋼業にとっては不可欠の副原料である。化学用は約10%で、脱硫用触媒、顔料、潤滑剤等に使用されている。金属用としては、電球・電子管などの真空機器用各種構造材が主用途であったが、ここ十数年間の高度成長期の発展に伴って、金属用モリブデンの用途も飛躍的に拡大され、真空炉あるいは還元性雰囲気炉用の炉壁材、ヒーター、処理用ポート、その他、整流素子用基板、セラミック焼成用敷板、そして原子力用関連部材など、多方面に利用されている。

本稿では一般的に周知の鉄鋼用への合金元素としての利用に関しては省略し、今後、電子工業、エネルギー産業、航空宇宙産業などの先端技術産業の分野に、利用範囲が広がると思われる金属用モリブデンを中心に、その製造法、特性、用途について概説する。

2. 原料と製造法

2.1 原料

モリブデンの主要鉱石は輝水鉛鉱(Molybdenite; MoS_2)である。現在、経済的にほぼ採算のとれる品位としては、鉱脈型、鉱床規模、そして採掘条件によ

て差異はあるが、1～0.3% MoS_2 の含有量といわれている¹⁾。自由世界の生産量（1981年の国連統計によれば、Mo換算で96,600トンの生産量となっている。）の86%はアメリカ(59%)、カナダ(14%)、チリー(13%)の3国で占める。世界には約50の鉱山があるが、正常な状態（ストライキ、あるいは休止を除く）における生産量の約70%が上位5鉱山から産出される。

すなわち、AMAX社のクライマックスおよびヘンダーソンの2鉱山(アメリカ)、Shierrita鉱山(アメリカ)、Chuacimata鉱山(チリー)、そしてEndako鉱山(カナダ)の5鉱山である。特にAMAX社の生産比率が大きく、全米生産の約60%を占めている。

我が国では僅か1鉱山が稼動しているに過ぎず、全需要の1%程度の自給率に止まっている。

2.2 製造法

粗鉱(1～0.3% MoS_2)は破碎・粉碎・浮遊選鉱を経てモリブデナイト精鉱(86～96% MoS_2)になる。これを焙焼することによって粗3酸化モリブデン(約86% MoO_3)となり、初めて工業用原料になる。図-1はモリブデン精鉱からの精製工程を示す²⁾。特に、この工程で金属モリブデン製品の原料となるモリブデン粉は、工業用3酸化モリブデンの加熱昇華か、結晶モリブデン酸アンモニウムのカルサインによって作られる、高純度酸化モリブデン(99.95%min. MoO_3)が出発原料である。一方、この精製工程を単純化する研究も行われている。それはモリブデナイト精鉱を直接熱分解(2,200～2,500°C)することで、現行の精製工程より単純な工程で金属モリブデン粉を得ることが可能となっている³⁾。さらに、本工程で得られるモリブデンの純度を上げる目的で、Ar- H_2 プラズマアークにより(2,700～3,000°C)加熱熔融処理し、脱ガスおよび精製効果を検討している研究もある⁴⁾。しかし、まだ実用段階にはいたっていない。

図-2は金属モリブデン製品を製造する工程の概要を示す²⁾。鉱石から精製された金属モリブデン粉末を、

* 東京タングステン㈱取締役社長

〒101東京都千代田区鍛冶町2-6-1

** 東京タングステン㈱富山工場技術開発課長

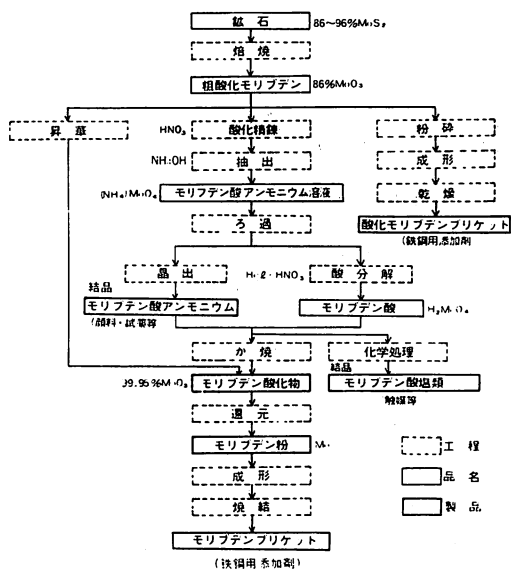


図-1 モリブデン精製工程図

静水圧プレスまたは金型プレス法により圧粉成形体とし、仮焼結後、通電抵抗加熱あるいは間接加熱により焼結したインゴットを、鍛造、圧延、回転転打（スエージ）、線引などの加工により所定の形状まで加工する。インゴットの比重は通常真比重（10.19g/cm³）の93～96%（9.3～9.8g/cm³）までとし、製品形状によりその加工法、加工条件によって異なる場合もあるが、その後の加工によって真比重にする。線棒状製品の場合は棒状インゴットから、パーミルまたはスエージ線引により製造され、板状製品の場合は鍛造一圧延または圧延のみにより製造される。この加工は通常熱間（約800～1,300℃）で行われるが、加工が進むと常温でも延性を持つようになるため、薄板や細線の場合、冷間で加工される場合もある。これまで述べたような粉末冶金法以外でインゴットを製造する方法として、真空アーク溶解法がある。これは1940年代半ば、ロケットノズル材料開発のため、アメリカのアマックス・スペシャルメタルが開発した技術である。いわゆる消耗電極アーク溶解により水冷インゴットモールドにインゴット（最大1.4トン）をつくり、これを押し出し、鍛造、圧延等の加工工程を経て製品化される。原料として金属モリブデン粉やリサイクルスクラップ等が使用されている。現在工業的に普及している真空アーク溶解と異なる点は、原料配合ホッパーから電極部の成型・加压・焼結・アーク溶解が一体・連続的に行われることである。この方法は、大型モリブデン製品や一部モリブデン合金の製造にその特徴を発揮している⁵⁾。

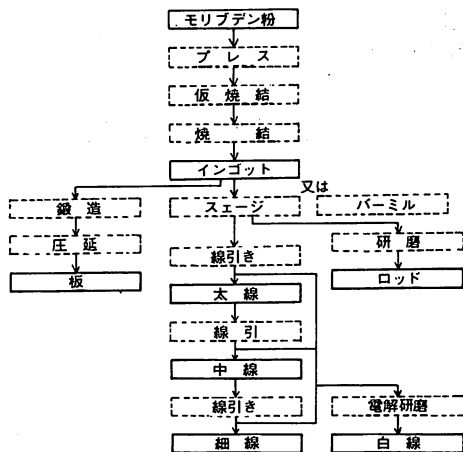


図-2 モリブデン製品の製造工程図

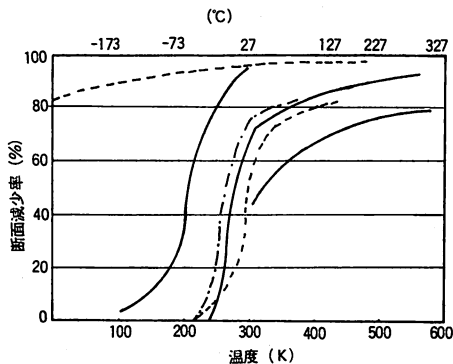
3. 特性

3.1 物理的・化学的特性²⁾

モリブデンの物理的性質は表1に示し、化学的性質を表2に示す。これらの値は各種文献によって若干の差はあるが、誤差範囲内であり実用上問題はない。

3.2 機械的特性

モリブデンは体心立方金属特有の延性—脆性遷移温度(Ductile-Brittle Transition Temperature, 通称DBTTという。)を持つ。つまりその温度以下で急速に脆



(単位: ppm)

試料No	不純物	H	C	N	O
1 (EB)		< 1	12	< 1	< 1
2 (EB)		—	< 5	< 5	< 5
3 (P)		—	40	41	60
4 (A)		—	140	56	17
5 (A)		—	310	56	2
6 (A)		3	500	10	30

EB: 電子ビーム溶解法, A: アーク溶解法
P: 粉末冶金法

図-3 製造法によるMoのDBTT曲線の変化

くなる温度がある。この脆性はモリブデンの製造法、製造履歴、熱処理の有無、不純物等の影響ける。図-3はモリブデン板の絞りにより測定した侵入型不純物量によるDBTTの変化を示す⁶⁾。すなわち、製造法の違いは、モリブデン中の不純物量や結晶粒度に強く影響を与え、機械的性質を変える。アーク溶解により製造されたインゴットは、溶湯中の温度勾配が大きくなり、凝固するときその温度勾配に沿うように柱状晶を形成しやすい。その結果として大きな結晶粒が形成すると、粒界に不純物を高度に集積させることになるので、このような溶解法により凝固させたものはDBTTへの不純物効果を強調することになる。言い換えれば、DBTTは高温側へずれる。しかしながら、同じ溶解法でも電子ビーム溶解では高真空にするので、溶解中揮発性の侵入型不純物が除去されて材料は純化される。この方法によれば純度は高いが、結晶粒は粗大化し粒界が脆い。しかし、DBTTはアーク溶解法、粉末冶金法より低温側にある。一方、粉末冶金法で作ったものは溶解法のものより細かい結晶粒が得られる。それ故、粒界の単位面積当りの侵入型不純物を一定に保てばよいということであれば、全不純物量としてはより多くを許容し得ることになる。

図-4は東京タングステン製モリブデン板（粉末冶

表1 モリブデンの物理的性質

項目	特性値	項目	特性値	
原子番号	42	比熱 (cal/g°C)	100°C 0.065	
原子量	95.94	透磁率 (C·G·S)	0.04×10^{-6}	
同位元素	92, 94, 95, 96, 97, 98, 100	放射率 ($\lambda=0.65 \mu m$)	0~2,617°C 0.42~0.328	
結晶構造	体心立方格子(B·C·C)	蒸気圧 (Torr)	1,582°C 10^{-8}	
格子常数	20°C 3.146		1,697°C 10^{-7}	
密度 (g/cm ³)	10.19		1,837°C 10^{-6}	
融点 (°C)	2,620±10		1,987°C 10^{-5}	
沸点 (°C)	4,827		2,167°C 10^{-4}	
線膨張係数 (cm/cm°C)	-173°C	28×10^{-7}	2,377°C 10^{-3}	
	-23°C	50×10^{-7}	2,627°C 10^{-2}	
	27°C	51×10^{-7}	2,927°C 10^{-1}	
	500°C	51×10^{-7}	3,297°C 1	
	1,000°C	55×10^{-7}	3,767°C 10	
	1,500°C	62×10^{-7}		
電気抵抗率 ($\mu \Omega \cdot cm$)	0°C	5.17	熱伝導度 (cal/cm·sec·°C)	927°C 0.259
	27°C	5.78		1,027°C 0.244
	727°C	23.9		1,127°C 0.236
	1,127°C	35.2		1,227°C 0.216
	1,527°C	47.2		1,327°C 0.202
	1,927°C	59.5		1,427°C 0.188
	2,327°C	71.8		1,527°C 0.173
				1,627°C 0.159

金法)の熱処理による引張強さと伸びの変化と、結晶組織変化の例を示す。モリブデンは(A)の領域では圧延加工による繊維組織が残存しており、従って強度も高い。(B)の領域では強度が急激に低下し、伸びが増加する。組織的には1次再結晶化が生ずる。(C)ではその傾向が増々明確になる。(D)の領域に至っては結晶粒が完全に粗大化(2次再結晶化)し、伸びが再び低

表2 モリブデンの化学的性質

モリブデンの化学反応			トリア	1,900°C	反応する
物質	温度	反応	ベリリア	"	"
空気あるいは酸素	200°C	若干酸化する	タングステン	2,000°C	"
"	400°C以上	M ₂ O ₃ を形成する	アルミナ	1,900°C	反応せず
水蒸気	700°C	酸化する	酸によるモリブデンの腐食		
窒素	1,500°C以上	窒化物を作る	溶液	温度	腐食(mm/年)
一酸化炭素	1,400°C	炭化物を作る	10%塩酸	室温	0.0355
二酸化炭素	1,200°C以上	酸化する	"	加熱	0.2794
弗素	室温	腐食する	希塩酸	110°C	20.1168
水素	全温度	反応せず	濃塩酸	"	0.3378
炭化水素	1,100°C	炭化する	10%硝酸	室温	18.5420
二酸化硫黄	600°C	M ₂ O ₂ を形成する	"	加熱	154.04
塩素	250°C	塩化物を作る	硝酸+塩酸		急速な腐食
臭素	"	臭化物を作る	硝酸+硫酸		"
沃素	800°C	反応せず	硝酸+弗酸		"
亜酸化窒素	600°C	M ₂ O ₃ を形成する	10%硫酸	室温	0.0203
アンモニア	—	反応せず	"	加熱	0.1066
硫化水素	1,200°C	M ₂ S ₂ を形成する	濃硫酸	110°C	0.2870
炭素	1,100°C以上	炭化する	10%リン酸	室温	0.1066
硫黄	600°C	腐食する	"	加熱	0.7721
マグネシア	1,600°C	反応する	10%酢酸	室温	0.0711
ジルコニア	2,200°C	"	"	加熱	0.2565

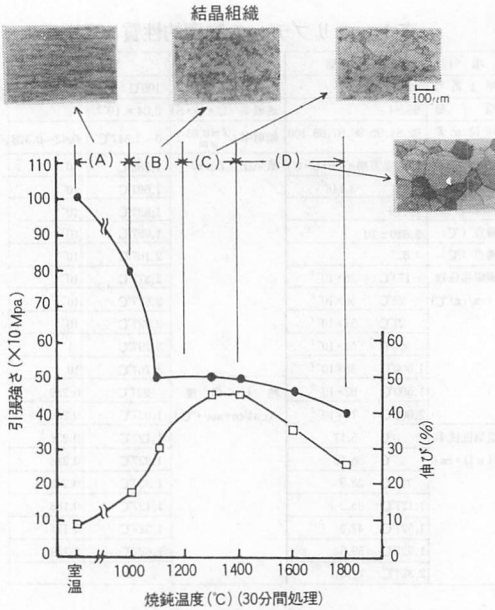


図-4 モリブデン板(1.0mmt)の焼鈍温度と機械的性質

下し、脆くなる傾向を示す。

図-5は1.6mmtのモリブデン板を応力除去並びに再結晶状態に熱処理した試片の折曲げ試験結果で、破壊に至るまでの折曲げ角度と試験温度の関係を示す。このように再結晶温度で熱処理したモリブデンでは折曲げによる破壊が高温側に移っており、室温では脆性領域にあることが分かる。すなわち、再結晶（熱処理温度を高くすると）が起こるとそのDBTTは高くなるので、常温でも脆性を示すということである。従って、モリブデンの熱処理温度は、その用途や2次加工に必要な特性を明確にして選択することが大切である。一方、このモリブデンのDBTT、あるいは再結晶温度の傾向などは、加工度、不純物、添加元素などにより変化するので、これら影響因子は特性改善にも利用される^{7),8)}

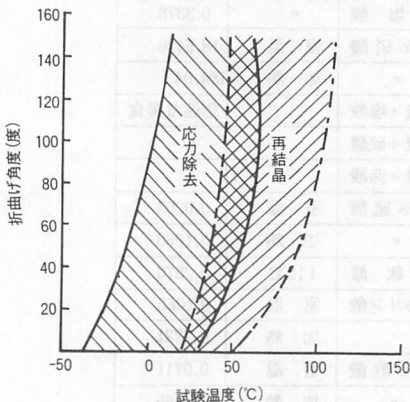


図-5 Mo板(1.6mmt)の折曲げ角度と温度

4. 利用例

4.1 線・棒製品とその加工製品

モリブデン線・棒は古くから使用されている管球用、電子管用の構造材としての用途がある。すなわちアンカー、グリッド、サポート、そしてタングステンコイル用マンドレル等に代表され、その他ガラス封着部材としても用いられている。特に、最近では電子レンジ用マグネトロンの構造部品(図-6)として、センターサ

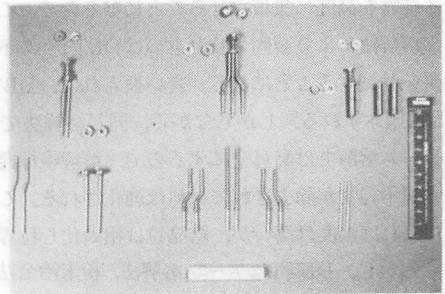


図-6 電子レンジ用マグネトロンのモリブデンサポート部品

ポートやその他の支持構体などに多用されている。これらの製品は、モリブデンが高温における強度が高く、蒸気圧が低いなどの特性を利用している。一方、モリブデン太棒製品の代表例として、ガラス溶融用電極棒(30~80φ×500~1,000mmℓ)がある。これはモリブデンの電気的性質(導電性および電気抵抗)と、モリブデンがガラスの溶融加熱時にMoが酸化物(MoO₃)として消耗しガラス中に無色透明の状態では溶け込むが、ガラスに対して無害であるという特徴を利用したものである。

4.2 高温炉用製品

モリブデンの高温強度特性を利用して、還元性雰囲気炉、真空炉の炉内構造部品として使用されている。その代表的なものは、図-7に示すように、熱処理用ポート、敷板(セック、スキッドとも言う)、熱しゃへい板、そして反射板等があり、その他、ヒーター、熱処理用具、架台などの各種製品がある。ポート、敷板の使用例としては、酸化ウラン焼成用やセラミック焼成用(使用温度1,600°C~1,800°C、還元性雰囲気)があげられる。最近では、純モリブデンより高温変形しにくいAl-K-Si添加のモリブデン材料⁷⁾を使用し、長寿命化、軽量化がはかられている。一方、ヒーター、反射板としては、前述したウランやセラミック焼成用炉ヒーター、そして、最近では高温用HIP (Hot Iso-

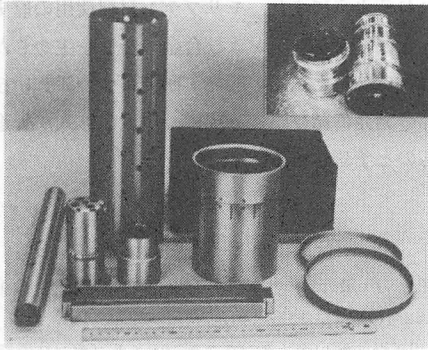


図-7 高温炉用モリブデン構造部品

static Press) 炉用等に使用されている。特に、1,500℃以上で高強度を必要とする場合は、TZM (0.5%Ti-0.08%Zr-0.015%C-Mo) 材⁸⁾が使われる場合もある。

4.3 整流素子用基板

モリブデンはシリコンと熱膨張係数が近似しており、機械的並びに熱的強度が強いことから、シリコン整流素子における熱保障支持基板として用いられる。図-8には各種形状のモリブデン基板の例を示す。小型円板・角板・異形基板等は、通常モリブデン圧延板から極めて精度の高い打抜き加工を行ない、基板の平行度、ソリ、平面度、表面粗さなどを重視した製造条件を採用している。さらに、シリコンウェーハとの密着性を高めるため適当な表面処理(例えば、Ni, Au, Ag等のメッキ、もしくはあらかじめ、NiやCuをクラッドしたモリブデン板材)をして供給する場合もある。

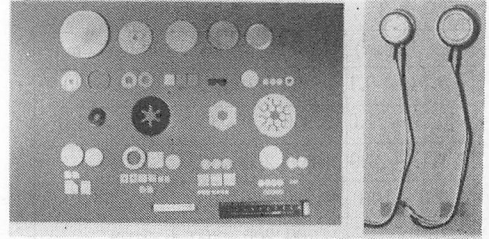


図-8 整流素子用モリブデン基板とシリコン整流器

また、小形整流素子に使用されるスラグリードの基板としては、それほど大きな強度を必要としないため、モリブデン焼結体が使用されつつある。

4.4 板製品とその加工製品

モリブデン板も、線・棒同様古くから管用の各種部品に使用され、マグネトロン用スリーブ、自動車用ハロゲン電球のミラー、ガラス封着部品、電子管用構造部品などに2次加工されて用いられている。最近では、前述した、炉用部品、整流器用基板、熱処理用ボート、敷板材等に多用されるようになり、板加工製品

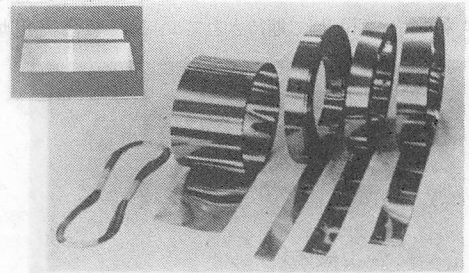
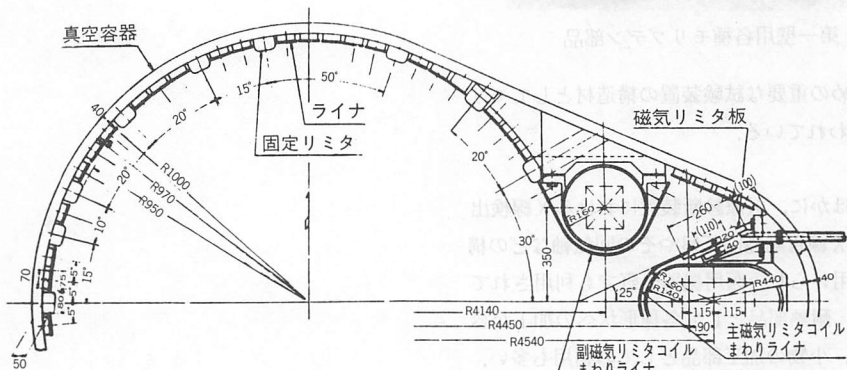


図-9 モリブデン板(左上部は厚板を示す.)



名称	概略寸法 (mm)
固定リミター(Mo)	45tのドーナツ状ブロック
磁気リミター()	20t×100W×250L
ライナー()	5t×80W×400L

図-10 JT-60第一壁の配置を示す真空容器断面図

表3 モリブデン板の寸法例⁹⁾

板厚(mm)	板幅(mm)	板長さ(m)
0.01~0.1	1~100	20~100
0.11~1.0	<200, 200~300	<1.5~2.0
1.1~2.9	<200, 200~300	<0.9~1.5
3.0~10.0	<200, 200~300	<0.3~0.5
10.0~	<200, 200~300	<0.3

(東京タングステン㈱仕様)

の用途拡大が進んでいる。図-9および表3に代表的な板材製品の例を示す。その他、ごく最近、日本原子力研究所で完成し、稼動実験中である臨界プラズマ試験装置、JT-60の高温プラズマを閉じ込める真空容器の内側にタイル状の第一壁があるが、これには熱的特性の優れたモリブデン基材に低Zセラミックス材料で炭化チタン(TiC)を被覆した材料が、部品点数として約7500個使用されている。図-10はJT-60の第一壁の配置を示す真空容器断面図であり、図-11は第一壁に使用された各種モリブデン部品を示す。このように、将来のエネルギー源として期待されている核融合実用炉

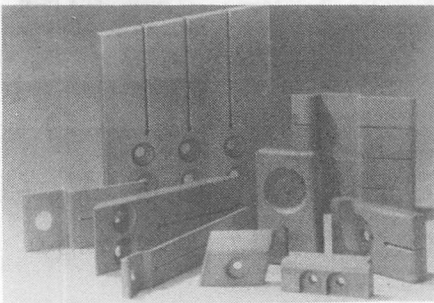


図-11 第一壁用各種モリブデン部品

を開発するための重要な試験装置の構造材としてモリブデン材が使われている。

4.5 その他

以上述べたほかに、医療診断装置におけるX線検出器の電極板、X線管陽極回転盤やその回転軸などの構造材としても用いられ、医用機器分野でも利用されている。その他、耐熱部品として各種形状への加工が容易なことから、小物の加工部品としての利用も多い。

5. おわりに

金属モリブデンを主体に原料、製法、特性、利用の現況について概説した。耐熱性を中心として紹介したが、それ以外の種々の特徴を併せて利用した各種の用途に使用されている。しかしながら、古くて新しい金属

と言われるようにまだ、モリブデン材料使用の歴史は浅く、金属モリブデンおよび合金の特性を生かした、構造材・機能材としての開発・研究が今後新しい技術・製品の開発に結びつき、更に、用途の拡大が促進されるものと予想される。

参考文献

- 1) 千原 学; 最近のモリブデン工業, 日本鉱業会誌, 100巻 1152号(1984), 137~141.
- 2) 辻川正弘, 他11名; タングステン・モリブデン技術資料, タングステン・モリブデン工業会, (1982).
- 3) W. H. Gauvin, et al.; J. Metals, 33, Jan., (1981), 42~46.
- 4) 三村耕司, 南条道夫; MoS₂の熱分解によるMoの製造およびAr-H₂プラズマ溶解によるMoの精製, 日本鉱業会研究業績発表講演要旨集, 1984巻, (1984), 163~164.
- 5) AMAXスペシャルメタル㈱社のカタログ.
- 6) G. T. Hahn, et al.; Refractory Metals and Alloys II Gordon and Breach Sci. Publ., (1963), p.23.
- 7) K. Takebe, et al.; Properties of Doped Molybdenum Plate, AMAX Symposium Proceeding, (1984).
- 8) J. Z. Briggs, R. Q. Barr; Arc-Cast Molybdenum TZM alloy: Properties and Application, High-Temp. -High-Press., vol. 3, (1971), 363~409.
- 9) 東京タングステン㈱カタログ
- 10) 中村博雄, 栗山正明; 高速中性粒子入射加熱に行なうJT-60第一壁の工学的問題点(臨界プラズマ試験装置設計報告・71), 日本原子力研究所, JAERI-Mレポート, 8359, (1979)