

# モリブデン資源の現状と将来

## Recent Situation and Future of Molybdenum Mineral Resources

小野 勝敏\*・西山 孝\*

Katsutoshi Ono Takashi Nishiyama

### 1. はじめに

ギリシャ・ローマの時代から柔らかい鉛のようなものとして扱われていた物質のなかにモリブデン鉱物(輝水鉛鉱)が含まれていたと推測されているが、モリブデン(元素記号はMo)あるいはモリブデン化合物の種々の性質が明らかになったのは19世紀を過ぎてからである。本格的な需要が始まったのはさらに新しく、第一次大戦中に軍需用にモリブデンを添加した鋼板が使用されるようになってからである。現在ではモリブデンには鉄鋼への合金用をはじめさまざまな用途が開発され、重要なレアメタルの一つとなっている。モリブデンは地質学的には親銅元素で、主として斑岩型モリブデン鉱床と斑岩型銅鉱床から回収されるが地殻中には平均1.5ppmしか存在せず、用途も限定されているので未だどちらかと言えば希有金属と見なされている。

まずモリブデン元素を特性から見てみよう。融点2630℃はタングステンの3380℃よりかなり低いものの、常用金属の中では超高融点金属に分類される。比重は $10.2\text{g}/\text{cm}^3$ であり $7.8\text{g}/\text{cm}^3$ の鉄と比べて重い金属である。電気抵抗は常温で $\text{Cu}: 1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\text{Al}: 2.7$ ,  $\text{Fe}: 10.1$ にたいして $\text{Mo}: 5.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と導電性に優れている。したがって同じ電子の挙動である熱伝導も良好な部類に属する。金属モリブデンの機械的性質は高温強さは高いが、通常の純度では延性は満足すべきものとは言えない。加工度を上げるには最初熱間加工を施した後、線や板に冷間加工をする必要がある。化学的性質の特徴は常温では腐食性媒体にたいする耐食性が良く、触媒作用もある。逆に高温では容易に酸化され、昇華性 $\text{MoO}_3$ となって消耗する。二硫化モリブデンは潤滑性に優れており、工業用潤滑剤としてと

くに有名である。

### 2. 地質

モリブデンの地殻存在度は1.5ppmであるが、元素鉱物としては存在せず、他の元素と結合して世界中に広く分布している。鉱石鉱物としては輝水鉛鉱( $\text{MoS}_2$ )、パウエライト( $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ )、モリブデン鉛鉱( $\text{PbMoO}_4$ )、鉄水鉛鉱( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )などが存在しているが、現在採掘されているのは輝水鉛鉱からなる鉱石である。鉱床型は斑岩鉱床、スカルン鉱床、石英脈鉱床、ペグマタイト鉱床、堆積鉱床などがあるが、生産量の大半は斑岩鉱床からである。また、埋蔵量の3/4は南北アメリカ大陸のコルディレラ山系中の鉱床である。鉱化時期は三疊紀後期から第三紀である。

鉱石品位はモリブデンを主体に採掘している鉱山では0.2~0.5% $\text{MoS}_2$ で、副産物として回収している場合には0.02~0.08% $\text{MoS}_2$ 程度である。このように輝水鉛鉱の含有量は微量であるが、浮遊選鉱法による濃集が効果的で、その費用はきわめて低く、採算がとれている。アメリカのClimax鉱床、Henderson鉱床、Thompson Creek鉱床は代表的な斑岩モリブデン鉱床であり、チリのChuquicamata鉱床、El Teniente鉱床、El Salvador鉱床などは副産物としてモリブデンを産する斑岩銅鉱床である。

つぎに、花崗岩質貫入岩と石灰岩の接触により形成されたスカルン鉱床は塊状をなし、輝水鉛鉱は一般に灰重石や銅の硫化物とともに産出している。ソ連のコカサス東部、中国、モロッコなどにこの型の重要な鉱床が存在する。輝水鉛鉱を含む石英脈については世界中でその存在が知られ、規模は小さいが、一般に品位は高い。モリブデンの開発初期にはこの型の鉱床からの生産が多かった。

わが国の清久鉱山、東山鉱山、山佐鉱山(島根)はこの型の鉱床である。ペグマタイト中には粗粒で、結

\* 京都大学エネルギー科学研究科  
エネルギー応用科学専攻教授  
〒606-01 京都市左京区吉田本町

表1 モリブデンの鉱石生産量と埋蔵量 (トン)

	鉱石生産量 (1995)	埋蔵量 (1996)
アメリカ	59,000	2,700,000
アルメニア	500	20,000
ブルガリア	100	<500
カナダ	11,000	450,000
チリ	16,000	1,100,000
中国	18,000	500,000
イラン	1,000	50,000
カザフスタン	500	130,000
メキシコ	2,600	90,000
モンゴル	1,500	30,000
ペルー	3,000	140,000
ロシア	4,500	240,000
ウズベキスタン	700	60,000
世界合計	118,000	5,500,000

出典：Mineral Commodity Summaries (1996)

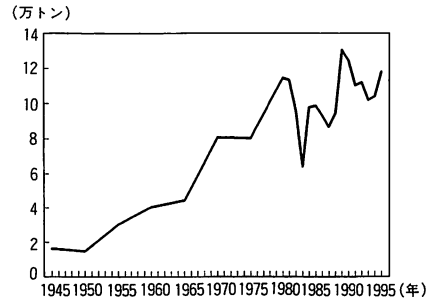
品質の輝水鉛鉱が濃集して産出することもある。わが国の平瀬鉱山（岐阜）、大東、小真木（島根）はこの例である。この他にモリブデンは石灰、頁岩、燐鉱石にも濃集しているところが知られている。しかしながら、斑岩鉱床を除くと現在では経済的価値をもっている鉱床は少ない。

### 3. 埋蔵量と供給予測

モリブデンの埋蔵量<sup>1)</sup> (表1) および埋蔵量ベースは、それぞれ550万t、1,200万tとなっており、耐用年数は47年および102年になる。埋蔵量で見ると、もっとも多いのはアメリカ (49%) で、ついでチリ (20%)、中国 (9%)、カナダ (8%) などとなっている。需要の方は、大半をしめる特殊鋼は今後も需要のびると予測され、その他、潤滑剤、顔料などにも需要増加が見込まれている。しかしながら、上記の埋蔵量から判断すると、しばらくは絶対的な意味での供給不安はない。ところが、モリブデンの生産量の多くが銅の副産物として生産されている点を考慮すると、銅の生産動向や溶媒抽出法 (SXEW) の普及によっては供給不足も起こりうる。

### 4. モリブデン鉱石生産量の推移

最近のモリブデンの鉱石生産量をみると、1983年頃のアメリカの自動車産業の不況などから起こった急激な減少から立ちなおり、1995年の世界生産量は11.8万tである (図-1<sup>1)2)3)</sup>)。国別では、アメリカがもっとも



出典：1945-1975 Minerals Yearbook, 1980-1993 WBMS, 1994, 1995 Mineral Commodity Summaries

図-1 モリブデン世界生産量の推移

多く5.9万t、次に中国の1.8万t、チリの1.6万t、カナダの1.1万tなどとなっている<sup>1)</sup> (表1)。これら4カ国の生産量をあわせると世界の88%をしめている。

モリブデンの鉱石生産は、モリブデンを稼行の主な対象にしている鉱山と銅鉱山の副産物として回収されている場合とがある。1995年では生産量の割合はモリブデン鉱山から40%、銅鉱山の副産物として回収されている量が60%程度と見られている。いずれも主要鉱石鉱物は輝水鉛鉱で、副産物として回収されているモリブデンは銅の生産量に大きく左右されるが、価格競争力が強い。したがって、価格が上昇するとモリブデン鉱山からの生産が増え、低迷すると副産物としてのモリブデンの生産が増加することになる。なお、近年チリをはじめ各国で銅の増産計画がすすめられ、開発には積極的に新しい溶媒抽出法 (SXEW) が採用されているが、この製錬法ではモリブデンは回収できない。

### 5. わが国のモリブデン鉱業

わが国のモリブデン鉱石は極く少量 (100~500t) 生産されてきたが1985年に妙中鉱山が閉山し、以後全量を輸入に依存するようになった。モリブデンは、三酸化モリブデン、フェロモリブデン、高純度モリブデン、金属モリブデン、モリブデン酸化物など種々の形態で輸入されている。しかし、大半は鉄鋼用に使われるモリブデンで、三酸化モリブデンあるいはフェロモリブデンの形である。1994年の統計では、三酸化モリブデンは2.4万t (製品量) 消費され、輸入先はチリ (48%)、カナダ (26%)、アメリカ (24%) などである。また、フェロモリブデンの消費量は2,300t (製品量) で、中国 (42%)、チリ (41%) などから輸入されている。モリブデン消費量は西側世界需要の16%

をしめている<sup>4)</sup>。

## 6. 一般的なモリブデンの精錬法

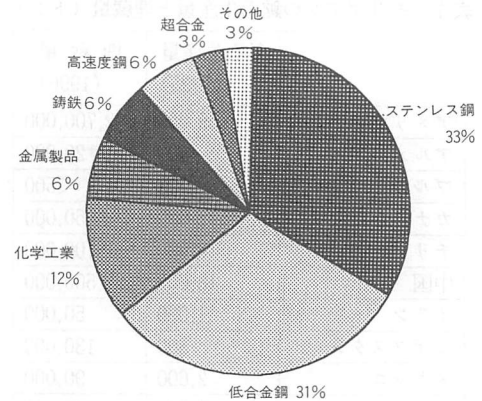
最も広く用いられているモリブデン鉱石である輝水鉛鉱から浮遊選鉱により選別された精鉱（モリブデナイト、 $86(96\%MoS_2)$ ）は硫化精鉱であり、酸化焙焼により粗三酸化モリブデン（ $MoO_3$ ）に転換する。 $MoO_3$ は約 $600^\circ C$ で昇華が著しくなるため、この温度以下で焙焼される<sup>5)</sup>。粗三酸化モリブデンの精製は $MoO_3$ の昇華性を利用してよいが、一般的にはアンモニウム塩になりやすい性質を利用する。すなわち、加温アンモニア水で抽出し、蒸発濃縮によりパラモリブデン酸アンモニウムを晶出する。これを焼成して通常純度の三酸化モリブデンとする。これは、さらにフェロモリブデン、モリブデン化合物、金属モリブデン粉などの工業用原料に加工されている。

金属モリブデンへの還元はパラモリブデン酸アンモニウムを高温で水素により行われる。 $MoO_3$ の蒸発を防ぐためにまず $600^\circ C$ 付近の温度で $MoO_2$ まで還元したのち、第二段階として $1000\sim 1100^\circ C$ で還元して金属モリブデン粉末とする。

モリブデンの西側世界の需要は1995年では9.6万tで、西ヨーロッパが3.9万t、アメリカが2.8万t、日本が1.6万tなどとなっている<sup>6)</sup>。

## 7. 金属モリブデンの加工法

モリブデンの成形体は粉末冶金法又は溶解法の何れかによりつくられる。粉末モリブデンを静水圧プレス又は金型プレスで圧粉し、水素気流中で直接通電加熱又は間接加熱で焼結体とする。これを鍛造、圧延、スエージ、線引などの工程により所定の形状に加工する。これらの加工は通常 $800\sim 1300^\circ C$ の熱間で行われるが、純度の良いモリブデンは延性に富むので加工度が進むと常温で行うことが可能となる。一方、溶解によりモリブデンインゴットもつくられている。真空アーク溶解ではモリブデン焼結体を消耗型電極とし水冷銅モールドに融体を保持し、インゴットとして引き抜く。これはチタンのコンセルアーク溶解とほぼ同じである。高純度モリブデンの溶製は電子ビーム溶解が有利である。高真空下での溶解になるため融体モリブデンの蒸発損失が多少認められる。また電子ビーム溶解インゴットの性状は大きな柱状晶を呈するのでそのまま加工には耐えられず、熱間鍛造により結晶の微細化が必要となる。



出典：工業レアメタル

図-2 西側世界のモリブデン消費比率 (1993年)

## 8. モリブデンの用途

モリブデンの特質を利用してさまざまな用途が開発されているが、需要量で見ると特殊鋼、特殊合金が大半をしめている。半導体の配線材料など電気工業、触媒などの化学工業用の分野、潤滑剤などは、需要量は少ないが重要な用途が含まれている。1993年の西側諸国の消費比率は図-2<sup>7)</sup>のとおりである。

### 8.1 鉄鋼合金成分

モリブデンを炭素鋼に0.1%以下から10%までの範囲でモリブデンを合金添加すると高温強さを改善する効果が著しく、熱間加工における結晶粒の粗大化を防止できるので靱性の向上に有効である。モリブデン鋼をはじめ各種の特殊鋼には合金添加成分として少量添加される。自動車、石油掘削関連製品などの構造用合金鋼あるいは工具鋼として使われている。鉄鋼材料の生産量は桁違いに大きいので、モリブデンの使用量も全モリブデン消費量の内80%を越えている。鉄鋼材料へのモリブデンの添加は一部は二酸化モリブデンによるが、大部分フェロモリブデンとして行われる。高炭素フェロモリブデンは電気炉により製造され、低炭素モリブデンはテルミット炉でフェロシリコンによる還元で製造される。

### 8.2 耐熱材料

金属モリブデンの用途のうち高温材料は電気炉や原子炉に使われ昔からよく知られている。しかし、モリブデンは高温で非金属元素の酸素、炭素、窒素、硫黄などとの反応が著しいため、真空もしくは不活性ガス気圏での使用に限定される。タングステンフィラメントと同様モリブデン線はモリブデン粉末を出発原料と

し、水素気流中で高温焼結を行い、線引きのあと熱処理を施して柔軟性の大きい一次再結晶状態で使用される。

板、棒などモリブデン加工部品は高温構造材として有用されており、純モリブデンの高温強度の改善に各種合金添加が研究されている。TCZ, TZM, Nb-TZMなどの合金名で呼ばれているモリブデンはTi, Zr, Nb, Cなどを多くて1.2%添加しており、いずれも結晶粒微細化による高温靱性の強化を図ったものである。

### 8.3 耐食材料

モリブデンの化学的性質のうち水素を除く軽元素およびCO, CO<sub>2</sub>, ハロゲンにたいする脆弱性は先に述べたが、常温における酸、アルカリにたいする耐食性については純モリブデン自体は耐食材料とはならないが、18-8ステンレス鋼に0.6%以下に添加して耐食範囲が広がる。さらに最近では酸性やアルカリ性の条件のもとで、あるいは海水中で使用できるように改良したステンレス鋼が開発されている。石油やガスのパイプラインをはじめ多くの用途をもった高抗張力低合金鋼にもモリブデンが添加されている。

一方、液体アルカリ金属にたいする耐食性はTZMとしては高融点金属であるニオブ、タンタル、タングステンとともに優れており、原子力炉その他新規技術に 응용が期待される。液体ナトリウムにたいしてはタングステンがほぼ完全な耐食性を示すのにたいして、モリブデンは僅かな脆性破壊が認められるが、タンタル及びニオブよりも優れている。液体カリウムにたいしてはTZMは腐食、浸食ともに無い。液体リシウムについてもTZMは900~1000°Cまでは耐性を有する。

その他の液体金属、Mg, Zn, Cd, Hg, In, Ga, Sn, Pb, Biなどに耐食性が良好であり、これら金属の精製の装置材料への応用は有望である。また溶融ガラスや溶融塩にたいしてもTZMは優れた耐食性を呈することが知られている。

### 8.4 エレクトロニクス応用

付加価値の高いモリブデンの用途として電気・電子工業の分野では線やボンの形でVLSIのゲート電極、配線材への適用がある。この使用目的には他の金属としてチタン及びタングステンが競合している。高融点金属が用いられるのは700°Cの熱処理で変形せず、かつ導電性も良い点で信頼性が得られているためである。しかし不純物レベルを徹底的にさげ、とくにアルファ線を出し集積回路の誤動作につながるウラン、トリウ

ムを両方で1ppm以下、可動元素のナトリウム及びカリウムを最大でも0.05ppm以下であることが要求される。そのためのモリブデンの超高純度化精製法が研究されている。この応用にたいしてはモリブデンの電子ビーム溶解インゴットからスパッタリングターゲットが製造されている。

### 8.5 その他の用途

化学工業ではモリブデンは石油精製に重要な脱硫触媒元素であり、オレンジ色の顔料、薬品類にも使われている。また光偏光素子としてのPbMoO<sub>4</sub>、超伝導材料としてMoNが注目されている。磁性材料の面ではモリブデンは永久磁石合金の構成元素である。二硫化モリブデンは広い温度範囲にわたって潤滑性能がすぐれ、自動車や工業用潤滑剤として広く使用された。その他難燃助剤としてあるいはガラス、セラミック工業でもモリブデンは使われている。

## 9. モリブデンの再生

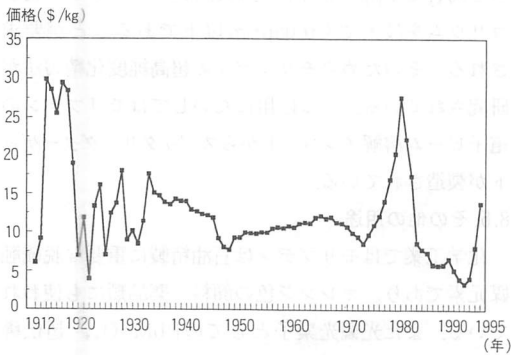
### 9.1 モリブデンの代替

合金鋼の添加剤として使われているモリブデンの代替品については、硬度を増す目的にはほう素、クロム、マンガンが、低合金鋼にはクロム、マンガン、バナジウムが同じような効果をもたらす。高速度鋼についてはタングステンが代替可能である。また、一部の用途ではプラスチックやセラミックがモリブデンの合金を代替可能で、さらに炉材用にはタングステン、タンタルあるいは炭素が考えられる。顔料についてもクロムオレンジ、カドミウムレッドなどが代替可能である。しかし、触媒や潤滑剤としてモリブデンの用途には適当な代替物は存在しない。モリブデンの用途を全般的にみると、多くの部分で代替品が存在するが、もともとモリブデンは比較的安価な金属として存在しており、経済性が代替可能かどうかを決めている。

### 9.2 モリブデンのリサイクル

金属モリブデンスクラップのマーケットサイズは現在ごく限られているが、将来に向け再生技術は考えておかなければならない。リサイクルについては合金鋼、金属モリブデンの一部はスクラップから回収されているが、回収量などくわしい統計資料はみあたらない。また、使用済みの触媒は再生利用されているが、その量などまとまったものは明らかでない。

モリブデンを高温材料、耐食材料として使用すると、水素、酸素、窒素など軽元素で汚染される。また装置材料の銅、鉄なども主要な不純物である。幸い電子ビー



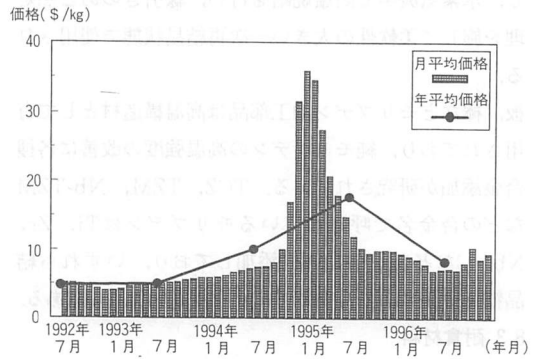
出典：Metal prices in the United States

図-3 モリブデン精鉱の価格推移（1987年基準）

ム溶解はこれらの成分の蒸発精製効果が期待できる。さらにモリブデンスクラップの形状に原則として制約が無い利点がある。

10. おわりに

一般にレアメタルでは、生産量は100万トンを超えず、鉱山の再開・増産による供給過剰と閉山・減産による供給不足とが繰り返され、それにともなって価格は高騰と下落が繰り返し起こる。アメリカ鉱山局によって最近まとめられた1912～1995年のモリブデン精鉱の価格推移をみると図-3<sup>9)</sup>のようになる。最近の50年では、もっとも価格が高騰したのは1980年の27.6 \$/kgで、もっとも低かった、1990年(3.38 \$/kg)の8.2倍になっている。この高騰の原因は1979年のカナダのEndako鉱山の長期ストライキによる供給不安から投機取引の対象となり高騰したもので、その後供給過剰状態になり、1982年にはチリ国営鉱山を除き、アメリカ、カナダのモリブデン鉱山はすべて閉山あるいは休止される状態となった。その後、再開、閉山が繰り返され、1993年にアメリカの最大手のClimax社とCyprus社の2社が生き残りをかけて合併した。その結果、供給は減産され、逆に需要の方は増加したために価格は上昇している。このような動きを月平均の価格でみると、1993年の当初は4.06 \$/kgであったが、



出典：Metal Week 誌

図-4 ばい焼モリブデン精鉱の価格推移

1994年、1995年では5.93 \$/kg、35.89 \$/kgとそれぞれ1.5倍、8.8倍である<sup>8)</sup> (図-4)。しかし、年平均ではそれほど急激な動きではない。

このような激しい価格変動の緩和と有事の供給を想定して備蓄が行われている。わが国の備蓄は7種の資源が対象になっているが、そのなかにモリブデンは含まれており、需要の60日分を目標に備蓄がすすめられている。しかし、かつてモリブデンを備蓄していたアメリカでは、1963年に国内の埋蔵量および生産能力が需要を充たすのに十分と判断されるようになり、備蓄は中止された。1977年以降アメリカの備蓄量はゼロとなっている。

参考文献

- 1) U.S.Bureau of Mines ; Mineral Commodity Summaries
- 2) U.S.Bureau of Mines ; Minerals Yearbook
- 3) World Bureau of Metal Statistics ; World Metal Statistics
- 4) 通産省 ; 鉄鋼統計
- 5) 日本金属学会 ; 講座・現代の金属学製錬編 2 , 非鉄金属製錬 (1979), 日本金属学会, p.102.
- 6) アルム出版社 ; 工業レアメタル, No.111, pp.106-108
- 7) アルム出版社 ; 工業レアメタル, No.109, pp.101-105
- 8) U.S.Bureau of Mines ; Metal prices in the United States
- 9) Metals Week 誌