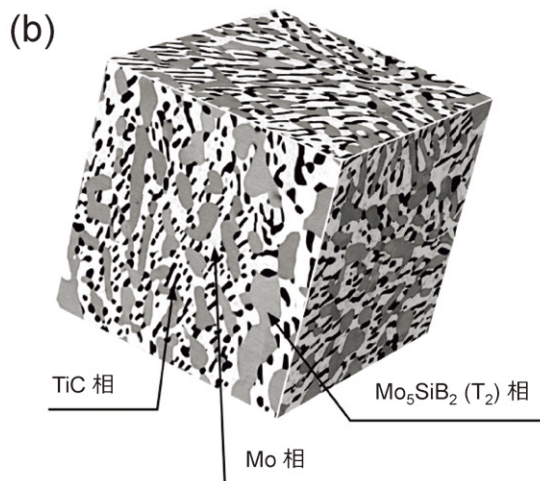


シリーズ「金属素描」

No. 16 モリブデン (Molybdenum)

東北大学 井田 駿太郎



元素名：Molybdenum，原子番号：42，質量数：95.94，電子配置：[Kr]4d⁵5s¹，密度：10.222 Mg·m⁻³(293 K)，結晶構造：体心立方，融点：2903 K，沸点：5100 K⁽¹⁾，地殻存在量：0.8 μg·g⁻¹⁽²⁾【写真】(a) Mo 板，純度99.95% (㈱アライドマテリアル写真提供)，(b) MoSiBTiC 合金 (Mo-5Si-10B-10Ti-10C(at %)) の1800℃，24 h 熱処理後の反射電子像。

モリブデン(ドイツ語 Molybdän)は、漢字では水鉛と書き、ギリシャ語で鉛の意のMolybdosに由来する。モリブデンの代表的な鉱物である輝水鉛鉱(MoS₂)が、方鉛鉱(PbS)と似ていることから名付けられた。

その輝水鉛鉱は、銅鉱床の副産物として産出されることが多い。そのため、モリブデンと銅の鉱石生産量には相関がある。例えば、2017年のモリブデン鉱石生産量上位4カ国である中国(45%)、チリ(20%)、米国(15%)、ペルー(9%)は、銅の鉱石生産量上位4カ国でもある⁽³⁾。したがって、モリブデン精鉱の生産量は、銅鉱山の操業状況に依存する。モリブデン精鉱は、銅精鉱と分離され、焙焼することにより三酸化モリブデン(MoO₃)となる。このMoO₃を、テルミット反応によりフェロモリブデン(Fe-Mo)とする。あるいは、MoO₃を昇華させ回収し、最終的に高純度金属モリブデンを得る。

モリブデンは世界で、2017年に253.1千t消費されており、これは、同じ高融点金属であるニオブの58.9千t、タングステン(タングステン)の66.0千tよりも多い⁽³⁾。その国別の割合は、中国(36%)、欧州(25%)、日本(10%)そして米国(9%)の順である。

モリブデンの特徴は、非常に高い融点(2623℃)である。さらに高融点金属の中では、比較的低い密度(10.2 g·cm⁻³)と優れた加工性を有する。また、室温で優れた機械的性質や剛性を有している。他にも、優れた耐腐食性、高い熱伝導性、低い熱膨張係数を有する。一方で、酸化雰囲気下では、MoO₃が形成する。これは約750℃以上で顕著に昇華し、材料の肉厚を大きく減少させることが問題となる。

モリブデンの大半は、合金鋼、ステンレス鋼や工具鋼などに対し、Fe-MoやMoO₃の形で添加される。また、線材、棒材、板材とすることが可能であるため、高温炉のリフレクターや工具、金型などにも使用される。TMZ(Ti-Zr-Mo)やMHC(Mo-Hf-C)は、モリブデンに遷移金属炭化物を強化相として加えた実用合金であり、これらは熱間加工のダイスや鍛造金型などに用いられている。

モリブデンの今後を見据える上で、超高温材料としての利用が注目されている。これまで、次世代超高温材料としてMo-Si-B基合金が長年にわたり研究されてきた。この合金は主にMo固溶体相とMo₅SiB₂(T₂)相から構成され、優れた高温強度を有しているが、低い室温破壊靱性が問題となっ

ている。例えば、溶解鋳造法によって作製されたMo-Si-B基合金の室温破壊靱性値は14 MPa(m)^{1/2}よりも低い⁽⁴⁾。この問題を解決するため開発されたのが、TiCを添加したMoSiBTiC合金である。図(b)に溶解鋳造法によって作製されたMoSiBTiC合金(Mo-5Si-10B-10Ti-10C(at %))のミクロ組織を示す。この合金の構成相は、延性相のMo相(明るいコントラスト)と強化相のT₂相(中間のグレーのコントラスト)およびTiC相(暗いコントラスト)である。本合金の室温破壊靱性値は15 MPa(m)^{1/2}を超えている⁽⁵⁾。さらに、本合金のクリープ強度はNi基超合金のみならず、Mo-Si-B基合金をも凌駕している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

室温破壊靱性向上の要因は、TiCの添加による組織変化やTiC相自体にあると考えられている⁽⁵⁾⁽⁷⁾。本合金では、延性相であるMo相が連続相となっている(図(b))。これは、共晶反応組成がTiCの添加によりMo相側にシフトし、凝固組織が変化したこと起因する。また、MoSiBTiC合金の破面ではMo相だけでなく、TiC相にもリバーパターン(破面に認められる川のような模様)が認められる。これは、Mo相だけでなく、TiC相も塑性変形し、破壊抵抗相として作用したことを示唆している。

現状のMoSiBTiC合金の耐酸化性は十分でないため、大気雰囲気下での使用は大きく制限されている。しかし、室温破壊靱性、高温(クリープ)強度、そして耐酸化性を兼ね備えた次世代MoSiBTiC合金の開発に成功すれば、熱機関や高温構造体のシステム等に大きなブレイクスルーを起こすことは間違い無い。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版：日本金属学会，丸善，(2004)。
- (2) R. L. Rundnick, *et al.*: "The Crust", Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
- (3) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation：鉱物マテリアルフロー2018.
- (4) J. A. Lemberg, *et al.*: Adv. Mater., **24**(2012), 3445-3480.
- (5) T. Moriyama, *et al.*: Intermetallics, **84**(2017), 92-102.
- (6) S. Y. Kamata, *et al.*: Sci. Rep., **8**(2018), 10487.
- (7) 吉見享祐，関戸信彰，井田駿太郎：まてりあ，**58**(2019)，363-370.

次号 金属なんでもランキング！ No. 14 中性子散乱長