

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう 第三回 ニッケル

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

ニッケルは原子番号が 28 で、地球上で 24 番目に存在量が多い元素 (0.007%) です。その美しい金属光沢は、光沢ニッケルメッキとして身の回りの品物の表面を着飾ってくれます。密度は 8.91g/cm^3 で鉄より 12% 重く、融点は 1455°C で鉄よりも 85°C 低温です。耐食性、加工性に優れ、強磁性を示し、実用合金の添加元素に利用されます。用途は、ステンレス鋼や特殊鋼、メッキ、磁性材、電池、触媒等があげられます。



Axel Fredrik Cronstedt
(1722-1765)

ニッケルの名前はドイツ語の「銅の悪魔」という意味の **Kupfernickel** (クップフェルニッケル) に由来するそうです。その昔、存在自体が知られていなかったニッケルを含む鉱石を銅鉱石と思い、技術者たちは銅を精錬しようとしたそうです。当然、銅の精錬に失敗し、その理由を山の悪霊ニッケルの仕業と妄信し、この鉱石を **Kupfernickel** と命名しました。1751 年にスウェーデンの化学者 **Axel Fredrik Cronstedt** がこの鉱石から **Cu** とは異なる元素を単体分離し、**Kupfernickel** にちなんで **Nickel** と名付けました。余談ですが **Cronstedt** は、コバルトを発見した **Uppsala** 大学の **Georg Brandt** 教授の教え子だそうです。

ニッケルの起源を知るうえで欠かせないのが隕石の一部である隕鉄の存在です。隕鉄は **Ni** を 6~20% と多量に含み、クラーク数の 0.007% をはるかに超えることから、地殻には **Ni** が多量に存在すると推測されています。隕鉄の組織は **Ni** の多いテーナイト相と **Ni** の少ないカマサイト相からなる幾何学的な筋模様 (ウイドマンシュテッテン組織) を呈します (図 1)。この組織は液相の **Fe-(6-20)Ni** 合金 (オクタヘドライト) を、無重力下で 100 万年に数 **K**~数百 **K** という非常に遅い速度で冷却されることにより形成され、地球上では人工的に形成できない組織です。

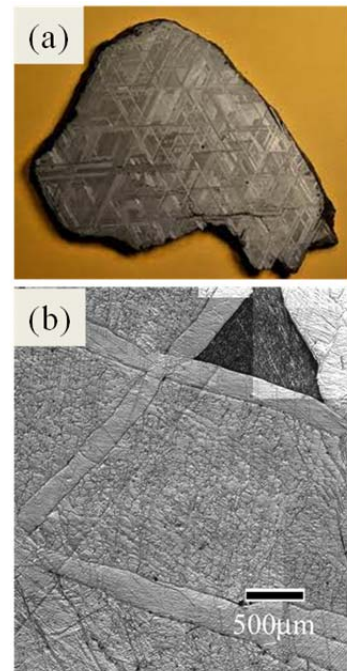


図1 隕鉄(a)とその組織 (b)
(a)は<http://sites.google.com/site/fluordoublet/elements/iron>

ニッケル鉱石はロシア、インドネシア、カナダなど世界各国で採掘されますが、地金の生産国はロシア、中国、日本、カナダ、オーストラリアで総量の70%近くを占有しています。またその消費は中国が日本の4倍弱の40%近くを占めています。価格は一頃の暴騰は落ち着き、世界的な景気後退で2008年以降は下降に転じましたが、今なお価格が高いことから、ニッケル量を低減した合金の開発ニーズが高いようです。

2. 耐熱材料に使用されるニッケル

金属は使用温度の上昇に伴い、原子の拡散による軟化がおこるため、耐熱材料は如何に原子拡散を抑制するかが重要です。図2は耐熱金属の耐用温度とメカニズムをまとめたものです。650°CまではFeをベースとした金属が使用されますが、その基本は拡散を抑制すべく、転位の固着です。転位とは金属の内部にある格子欠陥を称し、原子の配列が乱れている領域です。この転位が運動することで塑性変形が可能となりますが、逆に転位の運動を抑制すると強度が上がります。温度の上昇は原子の拡散、すなわち転位の運動を助長しますが、添加元素により転位を固着するのが一般的な対処方法です。低い温度では炭素や窒素などの侵入型元素とよばれる原子半径の小さな原子による転位の固着（コットレル効果）が利用されます。温度が上昇すると、コットレル効果では対処できなくなり、侵入型元素の下に置換型元素を配置して転位の運動への抵抗力を高めま（IS効果）。更なる温度上昇では、転位間に溶質元素を固溶させた鈴木効果により転位の固着を行います。耐熱鋼やステンレス鋼はこうしたメカニズムで耐熱材料に供されますが、さらに温度が高くなると、Feベースの合金では拡散が速くなりすぎて転位の

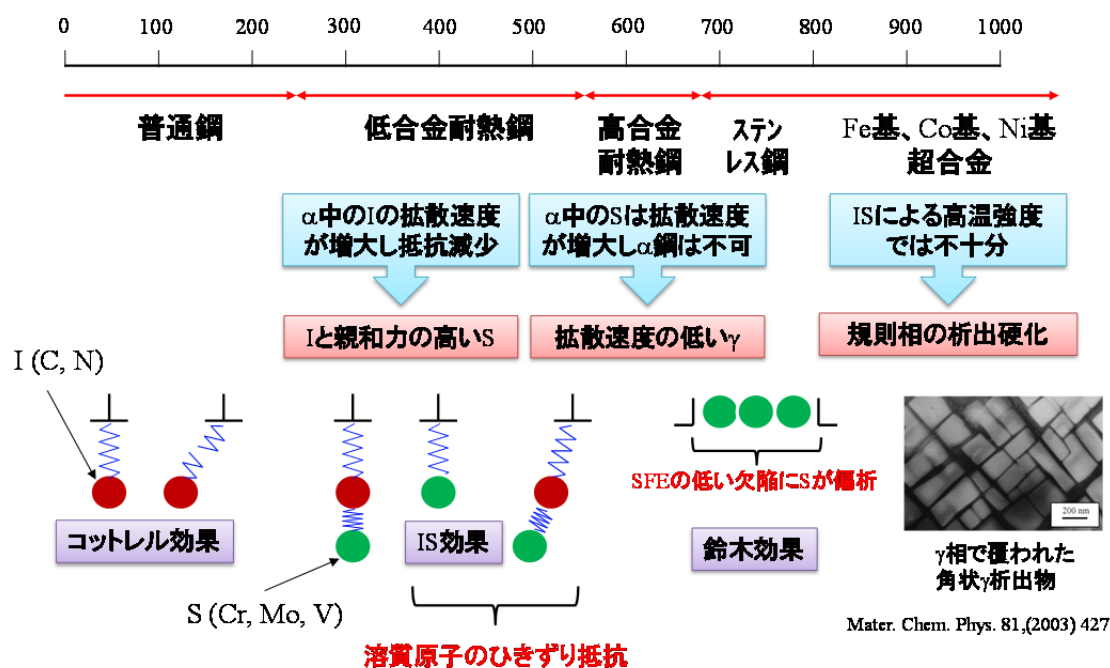


図2 耐熱金属の耐用温度とメカニズム

固着ができないため、Fe 以外の元素が主要元素となる Ni 基や Co 基の超合金と称する合金が使用されます。このような合金では拡散が遅い規則相（金属間化合物）をマトリックス中に析出させます。Ni 基の超合金では、マトリックスと規則相が格子定数および方位が整合（両相が構造的に近い形態）であるため、強度と加工性の双方を兼備するため、高温耐熱材料に供されます。

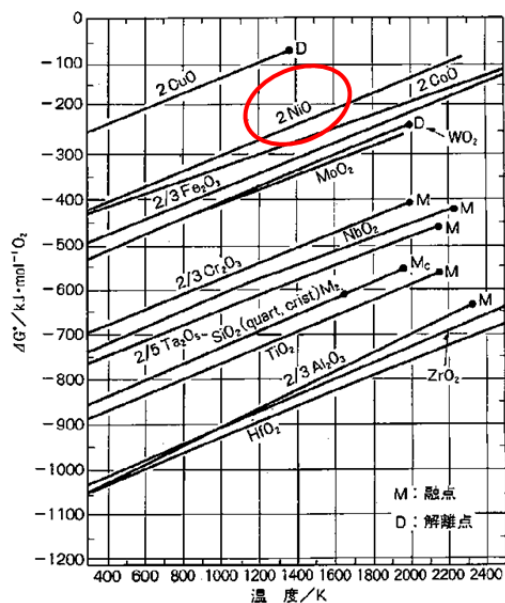


図3 酸化物の標準生成自由エネルギーの温度依存性

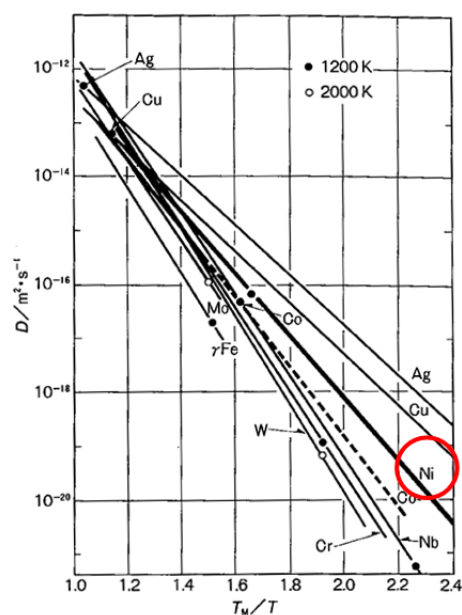


図4 自己拡散係数の温度依存性

図3および4は共に日本金属学会 講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料より

ではなぜ Ni が使用されるのでしょうか？理由は二つあります。第一は Ni が高温下でも酸化され難い、すなわち Ni そのものの特性を活かせる点です。特性とは上述のマトリックス（Ni 固溶体）に整合析出させた規則相の組織に由来する機械的性質です。図3は金属の酸化物の標準生成自由エネルギーの温度依存性ですが、図中で直線が上にあるほど酸化が起こりにくく、下にあるほど酸化しやすいことを意味します。赤丸で囲った Ni は標準自由エネルギーが高く、金属の中では酸化され難いことが判ります。第二は Ni の拡散が遅いことです。図4は金属の自己拡散定数の温度依存性を示した図ですが、横軸は各元素の融点で規格化してプロットしてあります。この図で直線の傾きが小さく、直線が右上にあるほど拡散が遅い元素になります。この図から bcc（体心立方構造）の Fe や W に比べ、fcc（面心立方構造）の Ni は拡散が遅いことが判ります。即ち、Ni は化学的にも物理的にも高温で安定な金属と言えます。

3. ニッケルの耐食性

金属の腐食は、金属が溶解したり、錆などの腐食生成物を生成する場合におこります。腐食は金属が電子を失って陽イオンになることで進みますが、イオンの成り易さをイオン化傾向と称します。陽イオンに成り易い金属ほど、イオン化傾向が大きいといえます。図5に金属と水素のイオン化傾向の序列を記載します。NiはFeやCrよりもイオン化傾向が小さく、AgやCuよりも大きい元素ですので、NiとFeが同じ腐食環境下にあるとFeが溶けてイオンになります。逆にCuとNiが共存すると、Niが先にイオンになります。水素よりイオン化傾向の大きな金属は、水素に電子を与えてイオン化し、水素が発生します。逆に水素よりイオン化傾向の小さい金属はイオンになりません。構造用金属材料の多くは鉄鋼材料ですから、Niを被覆することでFeの腐食を抑制できますが、ピンホールなどの欠陥が存在すると、そこから腐食液が浸透しFeが溶けだします。



図5 金属のイオン化傾向(右に行くほど安定で溶けにくく、左に行くほど溶けやすい)

Niを大気中に放置すると、表面は大気中の水分と反応して、NiOやNi(OH)₂などの薄い膜を生成します。これらの膜の成長は遅く、基材に対して特別な耐食機能を持つわけではありません。むしろ実用のNi基超合金では、CrやMoを添加し、表面に耐食性に優れた薄い酸化膜を形成させます。この酸化膜は不動態膜と称しますが、耐食ステンレスやCo-Cr合金でも生成します。

図6は、ちょっと難しいですが、不動態を生成する場合の分極曲線です。「分極」とは異なる物質間で反応電流が流れることによって生じる電位が、平衡電位からどの程度ずれているかを言います。そして「分極曲線」とは、電位と電流との関係を示す曲線で、この曲線を調べることで、その金属の電気化学的な安定性が判ります。

人工的に金属(アノード)と別の材料(カソード)間に電位をかけて電気を流すと、図6のように金属の電流は電位とともに増加しますが、このような状態を「活性態」と称します。しかしある電位以上では上述の酸化膜を生成し、電流は著しく低下します。電流が低下するという事は電子のやり取りが少なくなることですから、腐食反応が抑えられ、このような状態を「不動態」と称します。さらに電位を上げると水溶液中の水

酸イオンに由来した酸素が発生し、このような状態を「過不動態」と称します。

図6から、さまざまな腐食環境下に金属を置いた時に流れる電流、すなわち腐食挙動を知ることができます。弱酸化性環境であるC1の場合、腐食電位 E_{cor}^1 は活性態域にあり、酸化性増加（青い線が右側に進むほど）により、電流が増加し腐食は進行します。中酸化性環境であるC2の場合、腐食電位 E_{cor}^{2P} は不動態域に E_{cor}^2 は活性態域にあるため、不動態皮膜が破壊すると腐食電位は E_{cor}^2 に移行してしまいます。さらに、強酸化性環境であるC3の場合、腐食電位 E_{cor}^3 は不動態域にあり、かりに皮膜が破壊しても被膜は自己修復して基材を保護します。このように、耐食性を保つには弱酸化性環境にするか強酸化性環境にして不動態を保つことが必要です。

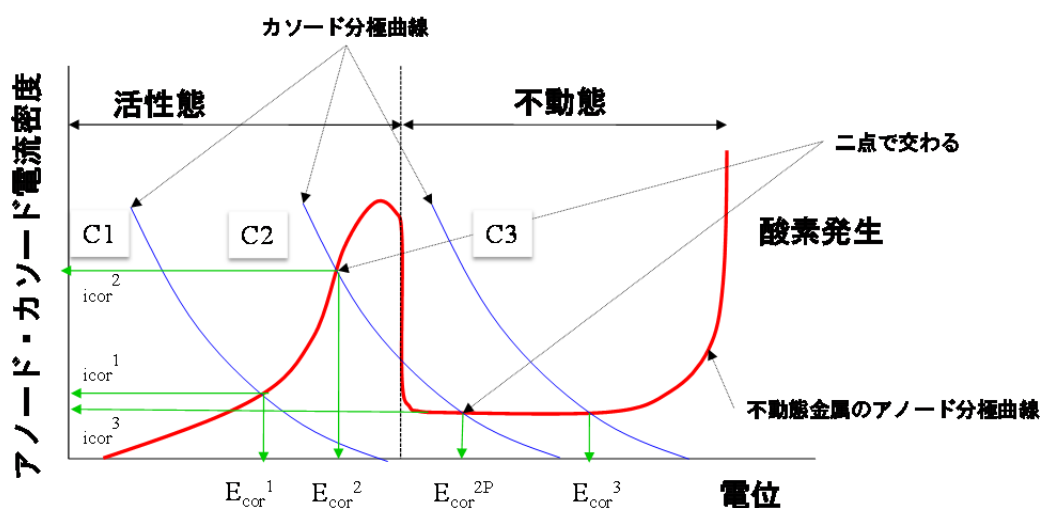


図6 不動態を生成する場合の分極曲線

このような不動態膜も塩素などのハロゲンイオンに対しては、ピット（食孔）を生じます。ピットの定義は、その深さが口径よりも大きい場合を称しますが、表面の大部分は健全でもピットを生じる腐食を孔食と言います。ピットはある電位以上で、微小ピットの発生と不動態膜の再形成に起因して電流の微小振動が発生し、ピット内は高塩素イオン・低 pH となり、電流の急激増加を伴います。この時の電位を孔食電位と言ひ、孔食電位が低いほどピットが発生しやすくなることから、この電位を上げるような元素である Mo が Ni に添加され、米国のヘインズ社（Haynes International, Inc）によりハステロイ（Hastelloy）合金が開発されました。ハステロイはその後、酸化性酸雰囲気での耐食性を向上させるために Cr が添加され、耐熱・耐食超合金として広く活用されるようになりました。

4. ニッケルの磁性

Ni は Fe と Co と共に強磁性体の元素です。強磁性では隣り合うスピンの同じ方向を向いて整列した状態で、外部から磁場をかけなくても、自ら磁化しています。強磁性のメカニズムは不対電子と交換相互作用によって理解されています。電子は2つずつ対になって電子軌道を占有しますが、その状態では互いのスピンの逆方向で磁化は生じません。しかし、不対電子を生ずるような原子では、各電子は同じ方向のスピンの持つため強い磁性が生じます。3d 電子軌道は 10 個の電子で満杯ですが、不対電子の数は Fe は 5 個、Co は 3 個、Ni は 2 個で、強磁性を示します。一方、電子の固有エネルギーは電子の座標交換に起因する項の寄与が最も大きく、「交換積分」として知られています。交換積分の正負は結晶中の原子間隙と電子軌道の大きさに依存し、原子核同志および電子同志の斥力が電子と隣の原子核の引力より大きいと正になります。電子同志の距離を小さくし、電子の隣の原子核から離すと正になりますが、離しすぎると相互作用はゼロになりますので、適切な距離が存在します。すなわち、磁性は不対電子と交換積分の両方によって分析でき、その結果 Fe、Ni、Co が強磁性を示します (図 7)

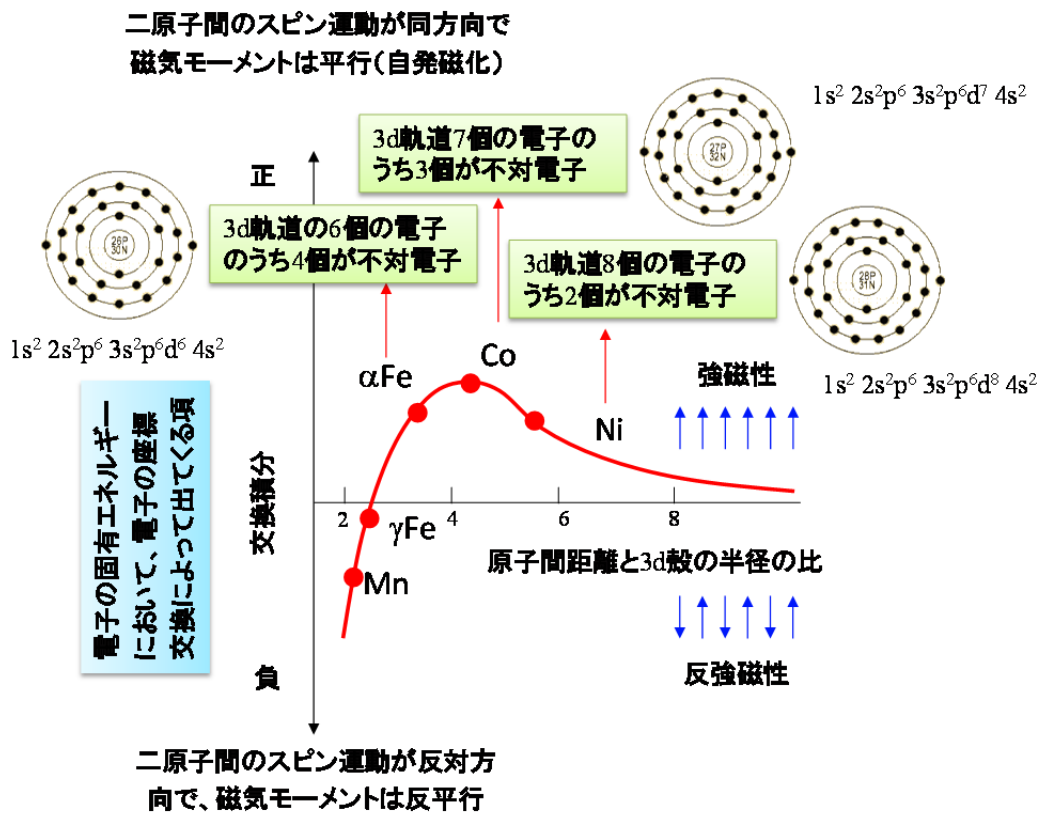
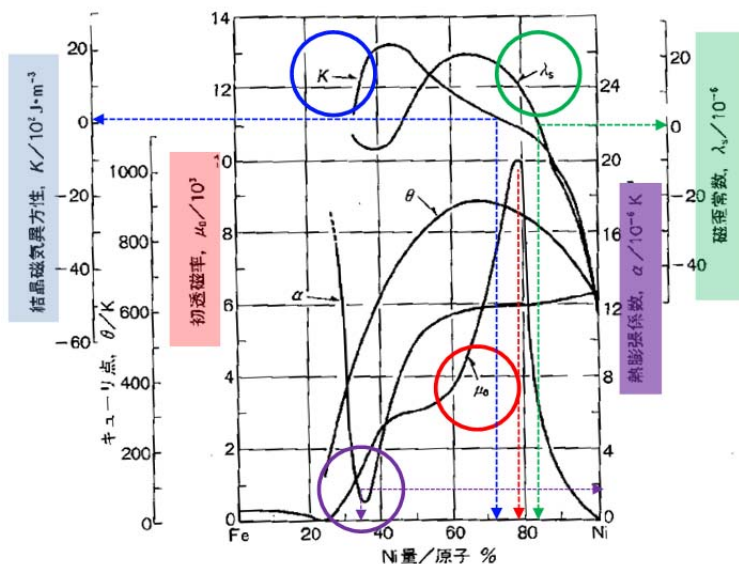


図7 交換積分の原子間距離と3d殻の半径の比の関係

Ni は 111 方向に磁化され易く、これを「磁化容易軸方向」と言い、結晶方位によって磁化のされ方が異なることを「磁気異方性」と言います。強磁性体は磁場印加により

長さが変化し、これを「磁歪」と呼びます。磁歪の大きさは、約 0.01 ~ 0.0001 % と小さいのですが、センサーや計測器などの精密機器では無視できない大きさです。磁場をかけた時の磁化のされ易さは、その勾配で評価し「透磁率」と言います。また磁化された材料から磁化されていない状態に戻すために、逆方向の磁場をかけますが、その時の磁場を「保磁力」と言います。磁化され易い材料（高い透磁率）を軟磁性材料、保磁力の高い材料を高磁性材料と言ひ、前者はトランスに後者は永久磁石として使用されます。Ni-Fe 合金は Ni が 78.5% 組成近くで磁気異方性と磁歪定数が 0 に近くなると同時に初透磁率が最大となり、パーマロイという合金で知られています。一方、Ni が減少すると、透磁率は小さくなりますが、飽和磁束密度が大きくなり、Ni 含有量が 36% の合金をインバー合金と称します。図 8 は Ni-Fe 合金の各磁気物性の Fe の濃度依存性です。



Ni-Fe 固溶体のキュリー点 θ 、初透磁率 μ_0 、熱膨張係数 α 、磁歪定数 λ_s 、磁気異方性 K

図8 Ni-Fe合金の各磁気物性のFeの濃度依存性
(日本金属学会 講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料より)

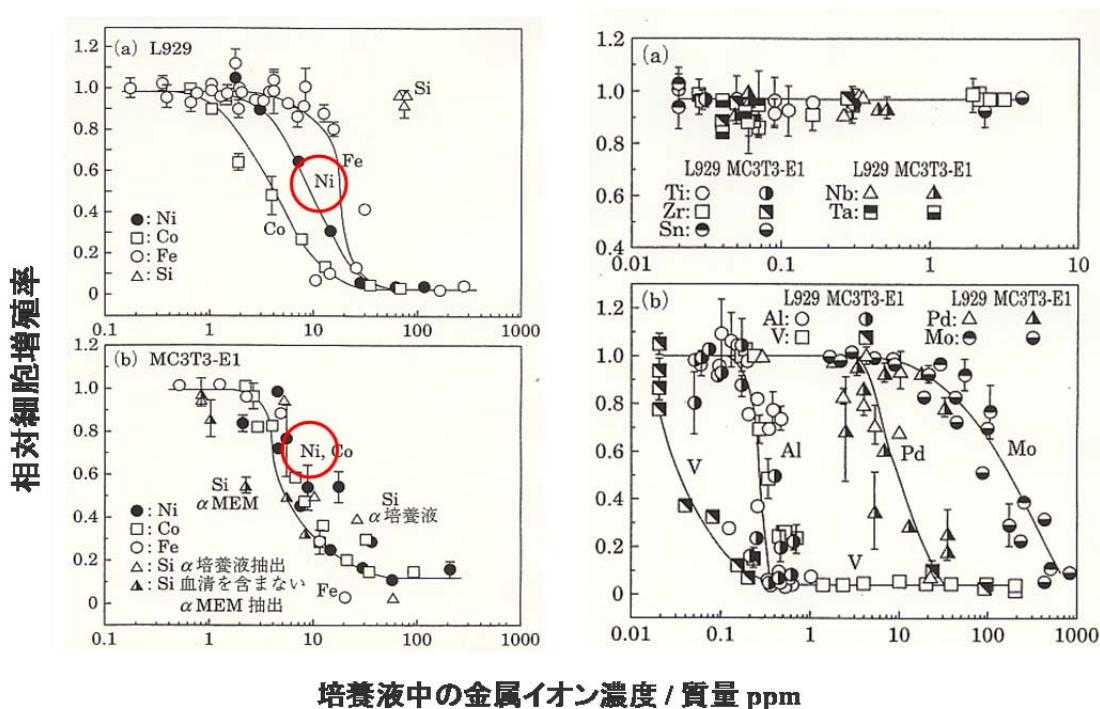
5. 生体への影響

Ni の生体への影響について紹介します。まず、生理作用に対してですが、Ni は Fe の吸収を促進し、各種酵素を活性化させ、色素代謝やグリコーゲン代謝を促進する働きがあります。70kg の成人では体内に 10mg の Ni が存在し、食物を通して一日約 0.5mg の Ni を摂取するそうです。こうした効果がある一方、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer :IARC) は、Ni はヒトに対して発癌性が認められる物質に指定しています。その理由として、体内に入った Ni イオンは細胞核に侵入して活性酸素を作り、DNA の障害や癌を引き起こすことを指摘しています。また、Ni 含有合金から作られたり、Ni メッキを施した装飾品を皮膚と接触させると、汗によって Ni イオン

が溶けだし、生体物質と結合し強い抗原性をおこします。その結果、接触性皮膚炎やアレルギー症として病状が現れます。Ni が溶けだすのは汗に含まれる塩素イオンが原因と考えられており、3 章の孔食とも関係します。ヨーロッパでの Ni に対する規制は、The European Directive restricting the use of Nickel として制定されており、以下が記載されています（抜粋）。

- (1) ピアス穴開通後の皮膚が完成するまでに挿入しておく部材には、Ni を使用しないものとする。ただし均一材質で作られていること、全質量中の Ni 組成が 0.05% 以下の場合を除く。
- (2) 皮膚に直接かつ長時間接する可能性のある以下に示す製品において、Ni 溶出量が $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ を超えてはならない。

図9は、細胞培養液中の様々な金属を添加した時の、金属イオン濃度と相対細胞増殖率の関係をまとめたものです。図の縦軸の1は細胞増殖に対して無影響、低下するにつれて細胞の増殖に影響を及ぼすことを意味します。この図から Al と V が細胞に対し影響が大きく、Ti、Zr、Nb、Ta、Sn などは影響が小さいことが判ります。Ni は濃度が増



培養液中の金属イオン濃度 / 質量 ppm

図9 細胞増殖率の金属イオン濃度依存性
(Materia, 36(1997)1092, 37(1998)838.より)

加することで、Al や V ほどではないにしても細胞の増殖が抑えられます。このことはインプラント金属材料に Ni を含有する合金を使用する上での注意を促すこととなり、近年は Ni フリーのインプラント(体内埋込医療材料)用の金属材料の研究が盛んです。

6. 最後に

Ni はメッキを除いてその多くが合金の添加元素に使用され、全体の7割はステンレスに使用されています。身の回りには Ni を含有する合金としては、本稿で紹介した合金以外に、100 円等のコインに使用される白銅 (Cu-(10-30)%Ni)、食器や楽器に使用される洋銀 (Cu-(10-20)%Ni-(20-30)%Zn)、発熱体ニクロム (Ni-10-20)%Cr-(1-2)%Mn)、形状記憶合金 Ni-(~45%)Ti、装飾合金のホワイトゴールド (Au-25%(Ni, Cu, Zn) or (Pd, Ag, Cu))、Ni-H 電池等々、枚挙にいとまがありません。

レアメタルであるニッケルは高価な金属であるにもかかわらず、このように多くの材料に供せられる理由は、Ni の電子構造が Fe と近く (図 7)、結晶構造が成型加工の容易な面心立方構造を示し、化学的に安定な元素であるからと考えます。図 10 は 2003 年にニューカレドニアで発行された Ni 箔の切手ですが、加工性が高く、表面が変質しにくいことから、特定の金銭的価値を有する金券である切手に採用されました。



図10 2003年ニューカレドニアから発行されたニッケル箔を使用した切手

Ni 鉱石は、情勢が比較的安定な国々に散逸するため、資源ナショナリズムの影響を受け難いことも使用する側にとっては好都合です。直近の LME (London Metal Exchange) の価格推移をみると、2012 年 4 月時点で最安値圏の 17,500 US\$ / ton 前後まで下がっているようです。とは言え、Ni 資源の安定需給の確保は、我が国の産業発展を後押し、中長期的な戦略が必要な元素であることには変わりありません。リサイクル回収による、資源の有効活用の推進が望まれる元素と考えます。