

ニッケルの基礎

ものづくり基礎講座（第29回技術セミナー）

『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

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2012. May 11 14:00~16:00

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



東北大学

ニッケルとは

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



ウィキペディアより



Axel Fredrik Cronstedt
が銅鉱石に似ていた
NiAsから単体分離に
成功し、「悪魔の
銅」という意味のド
イツ語kupfernickel と
命名。

原子量:58.69

密度:8.908g/cm³ → 鉄より 12% 重い

融点:1455°C → 鉄より 85°C 低い

クラーク数:24(0.007%) → 鉄の 1/470

結晶構造:面心立方格子 (FCC)

磁性:強磁性体

キュリー点:350°C → 鉄属中で最低

ヤング率:200GPa → 鉄とほぼ同じ

特徴:

- ① 乾燥空気中では錆び難いが、微粒子状のものは空気中で自然発火する。
- ② 塩酸や希硝酸に溶けるが反応は遅い。希硝酸に溶け、濃硝酸では不動態を形成。アルカリには強い。
- ③ 多様な合金の構成(添加)元素に使用される。



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

Kansai Center

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Niの用途

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



① ステンレス鋼、特殊鋼

オーステナイト系ステンレス、高抗張力鋼、機械構造用合金鋼、耐熱鋼、合金工具鋼等の特殊鋼や、ニッケル基耐熱合金に使用。

② メッキ

装飾などを目的に NiSO_4 や NiCl_2 からなるメッキ浴(Watts浴)を使用し、滑らかな鏡面光沢の光沢ニッケルめっきを施す。

③ 磁性材料

アルニコ磁石(Al-Ni-Co)としてOAモーター、自動車ドアロック、スピーカー等に使用。

④ 電池

Ni-Cd及びNi-H電池に使用するが、リチウムイオン電池への移行期。Ni-H電池の今後はハイブリッド電気自動車の動向に依存する。

⑤ 触媒

石油精製水素化处理用、石油化学品製造用、油脂加工用に使用され、消費量は生産量に比例して増加傾向にある。



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

Kansai Center

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Niを含む多様な合金

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



東北大学

- ステンレス鋼：Fe-8%Ni-18%Cr（18-8ステンレス） →耐食
- 白銅：Cu-(10-30)%Ni（キュプロニッケル） →貨幣
- 洋銀：Cu-(10-20)%Ni-(20-30)%Zn →食器・楽器
- ニクロム：Ni-(10-20)%Cr-(1-2)%Mn →発熱体
- ニチノール：Ni-(~45%)Ti合金 →形状記憶
- パーマロイ：Ni-21.5%Fe →磁性
- Ni基超合金：Ni-28%(Fe-Cr-Nb-Mo)（インコネル） →耐熱
- ホワイトゴールド：Au-25%(Ni, Cu, Zn) or (Pd, Ag, Cu) →装飾



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター
KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

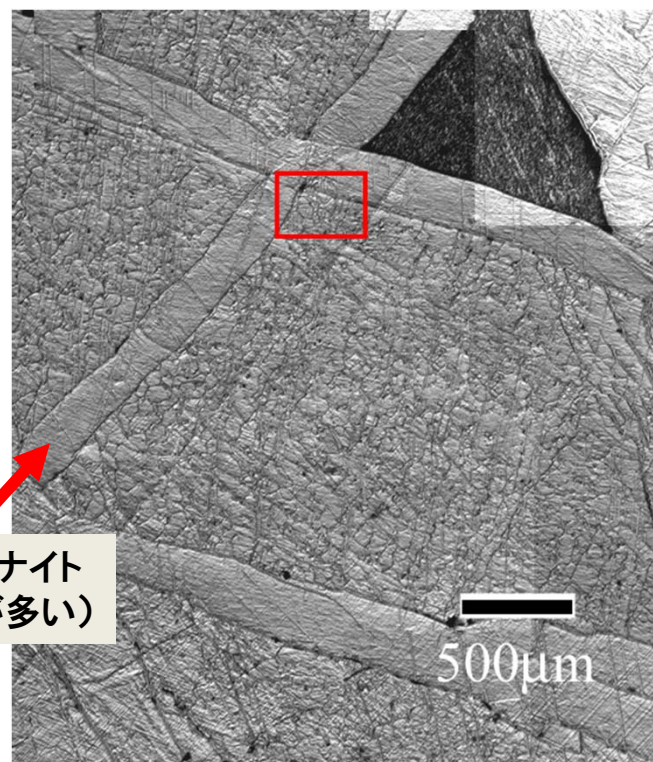
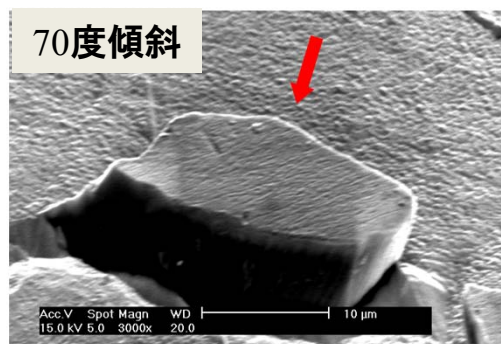
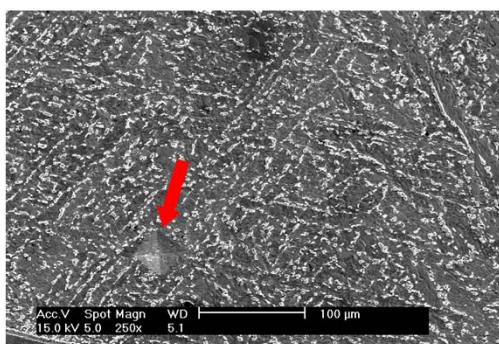
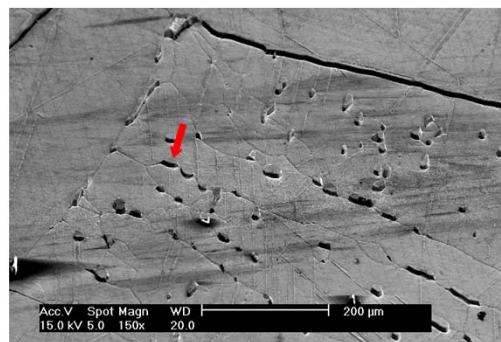
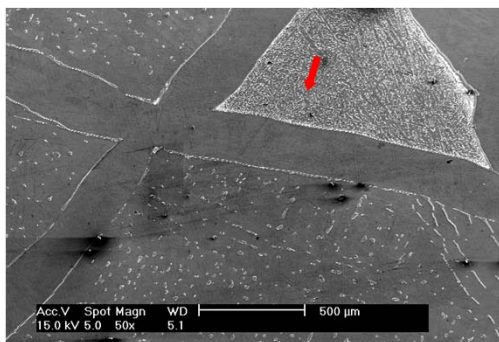


隕鉄Fe-Ni合金

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



液相のFe-(6-20)Ni合金(オクタヘドライト)が無重力で100万年に数K~数百Kで冷却されると、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となる(ウイドマンシュテッテン組織)。



テーナイト+カマサイト

テーナイト
(Niが多い)

地球のコアの構造に近い?

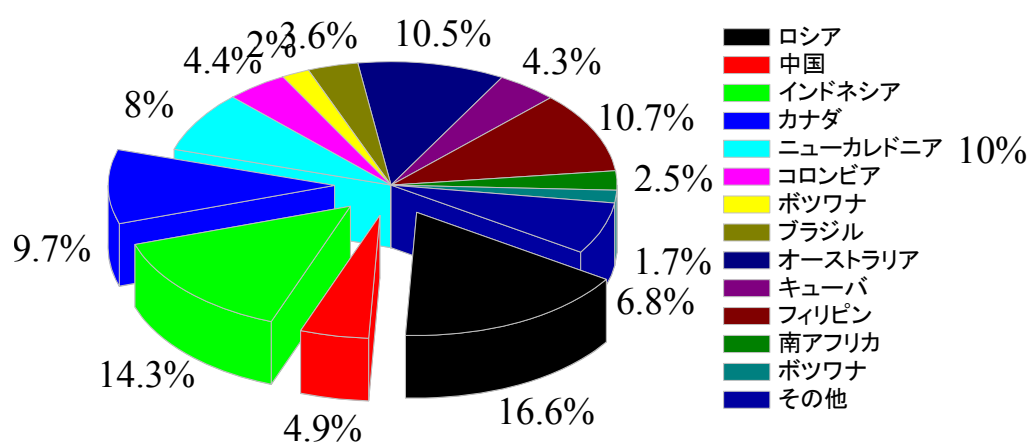


東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

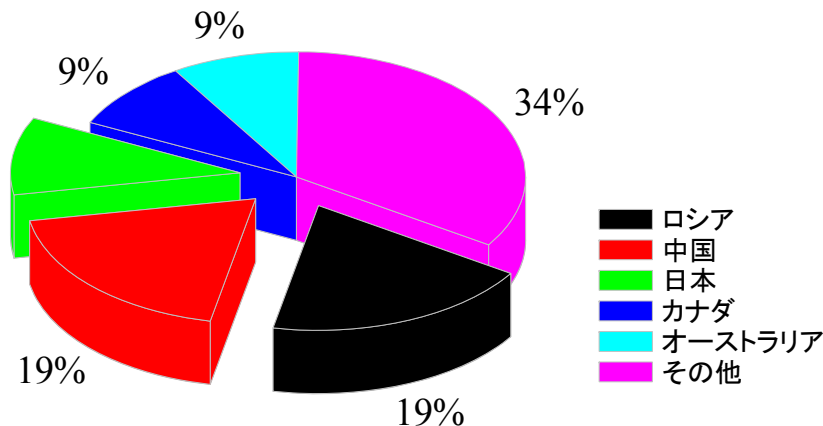
KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Kansai Center

Niの需給

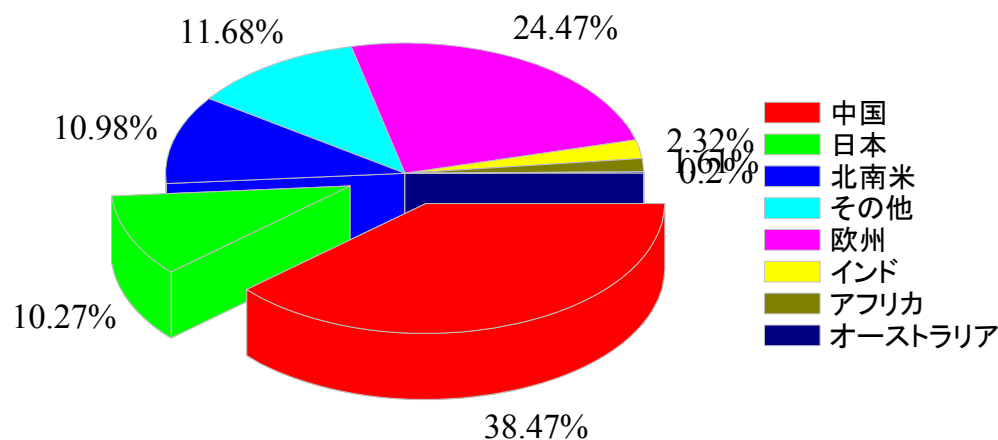


ニッケル鉱石生産国(2010年)



ニッケル地金生産国(2010年)

鉱石の生産は、フィリピン、インドネシア、中国、コロンビア等の伸びが顕著である。地金消費はアジアが最大で年々増加し、2010年は63%を占める。



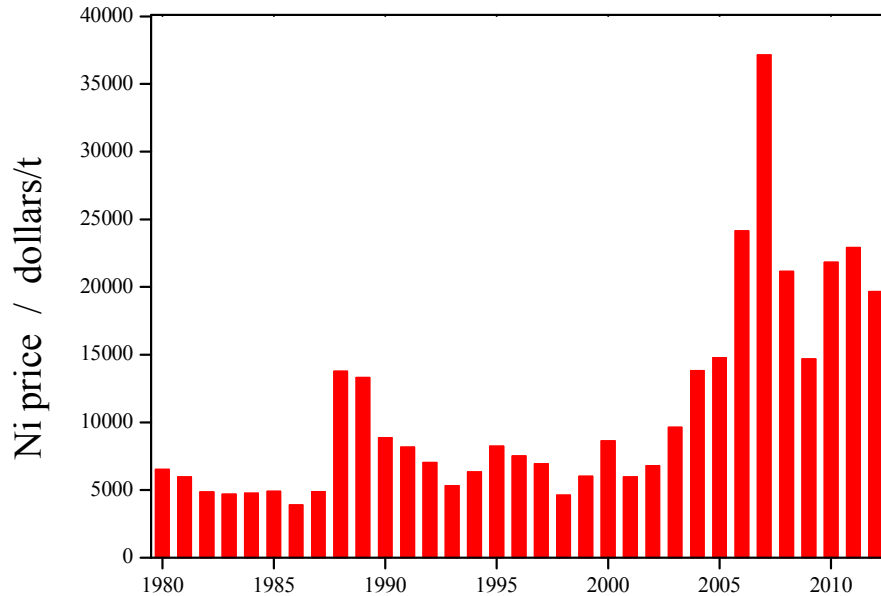
ニッケル地金消費国(2010年)

Niの価格とリサイクリング

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Niの価格推移



出典: IMF - Primary Commodity Prices

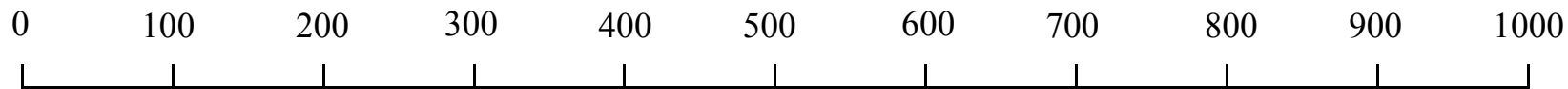
世界的な景気後退で2008年以降は下降に転じ、その後上昇するも2012年は再び下降

Niのリサイクリング

- ① ステンレス鋼、特殊鋼
スクラップは100%回収→ステンレス鋼原料
- ② メッキ
・使用済Niは、スクラップとなり再生されない
・廃液・スラッジは産業廃棄物として埋立処分
- ③ 蓄電池
Ni-H電池とNi-Cd電池は回収(70%程度)
- ④ 磁性材料
アルニコ磁石(Al-Ni-Co)は70%がリサイクル
- ⑤ 触媒
・直接脱硫触媒は全量リサイクル
・他の触媒は全量リサイクル。

ハイブリッド電気自動車用Ni-H電池
は、原則全て回収される予定

Niの特徴:耐熱性



普通鋼

低合金耐熱鋼

高合金耐熱鋼

ステンレス鋼

Fe基、Co基、Ni基超合金

α中のIの拡散速度が増大し抵抗減少

α中のSは拡散速度が増大しα鋼は不可

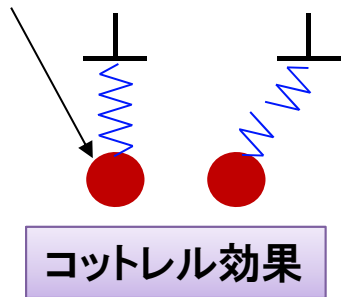
ISによる高温強度では不十分

Iと親和力の高いS

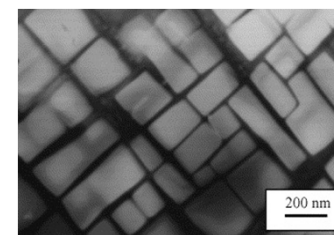
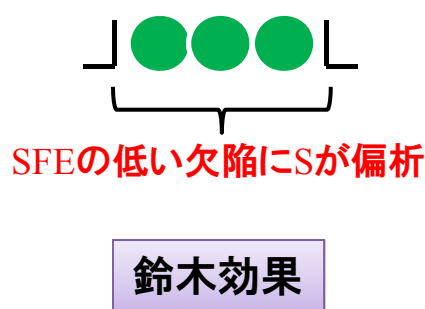
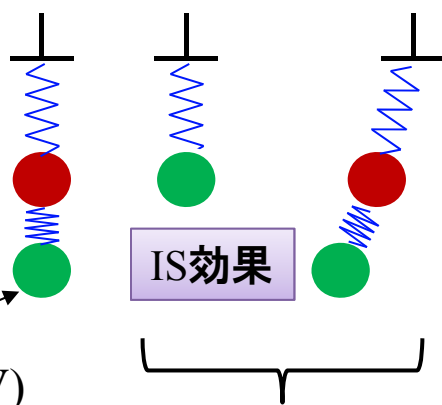
拡散速度の低いγ

規則相の析出硬化

I (C, N)



S (Cr, Mo, V)



γ相で覆われた角状γ析出物

Mater. Chem. Phys. 81,(2003) 427

溶質原子のひきずり抵抗

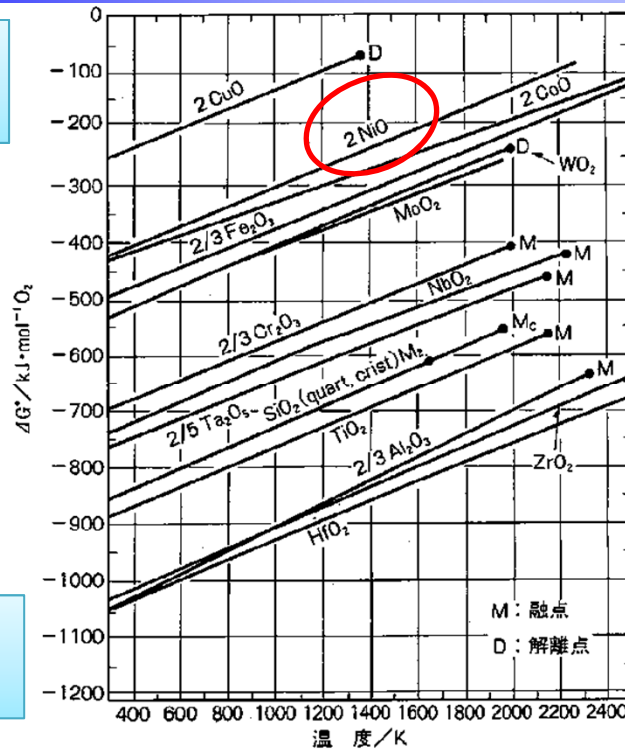
Niの特徴:耐熱性



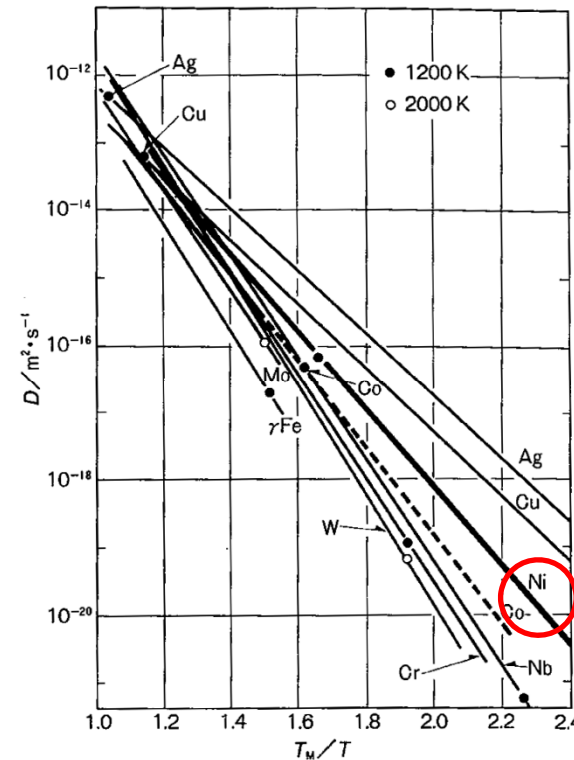
酸化され
難い



酸化され
易い



酸化物の標準生成自由エネルギーの温度依存性



自己拡散係数の温度依存性

拡散が速
い



拡散が遅
い

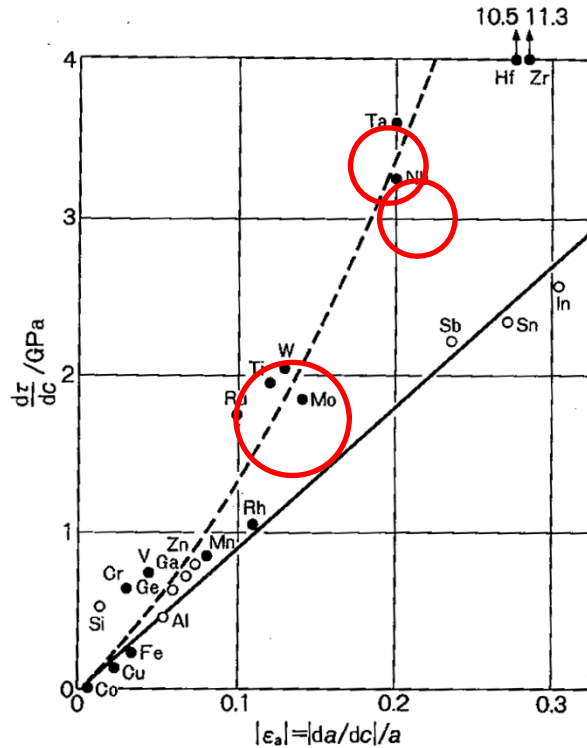


日本金属学会 講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料より

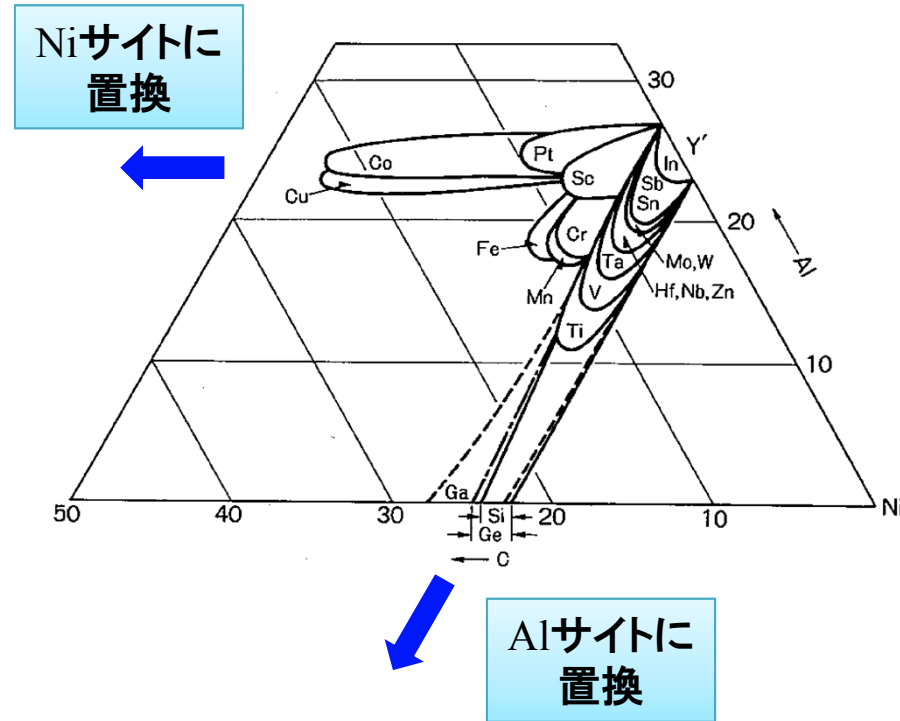
耐熱合金としてNi基合金が利用される理由

- ① Niは酸化されにくく、Cr, Al, Siなど緻密な酸化膜を形成する元素を固溶し易い
- ② 耐クリープ特性に優れ、整合性の高い金属間化合物の析出強化がocこり易い

Niの特徴:強度



Niの固溶体強化率と格子定数変化率の相関



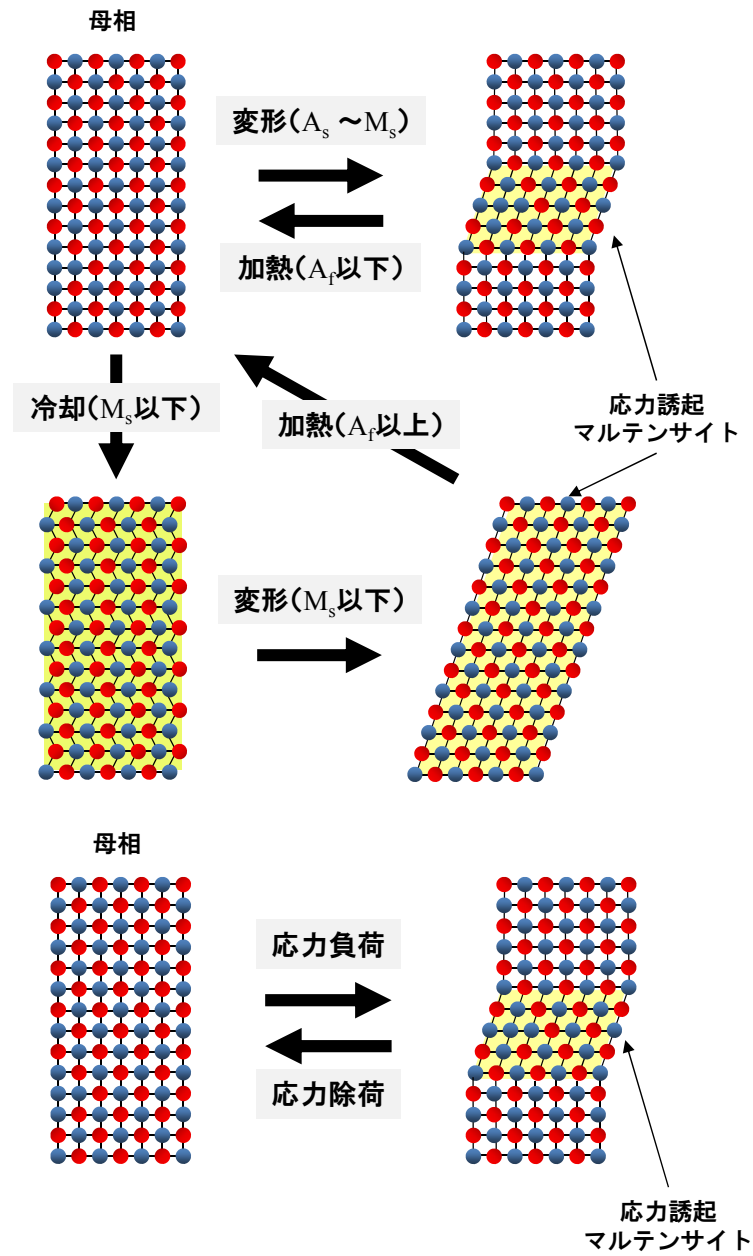
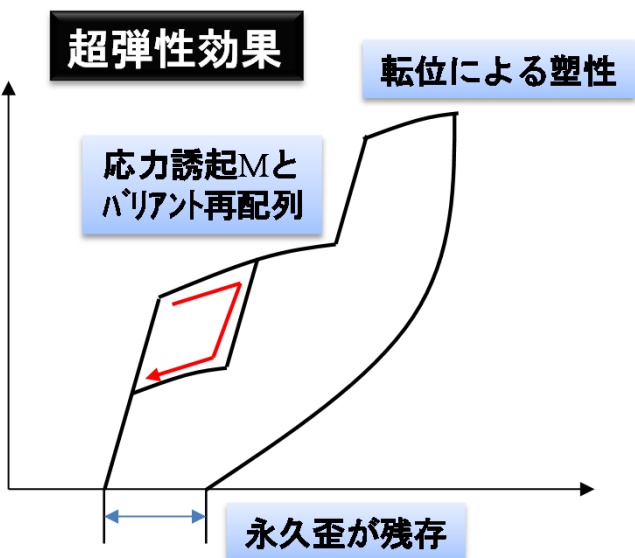
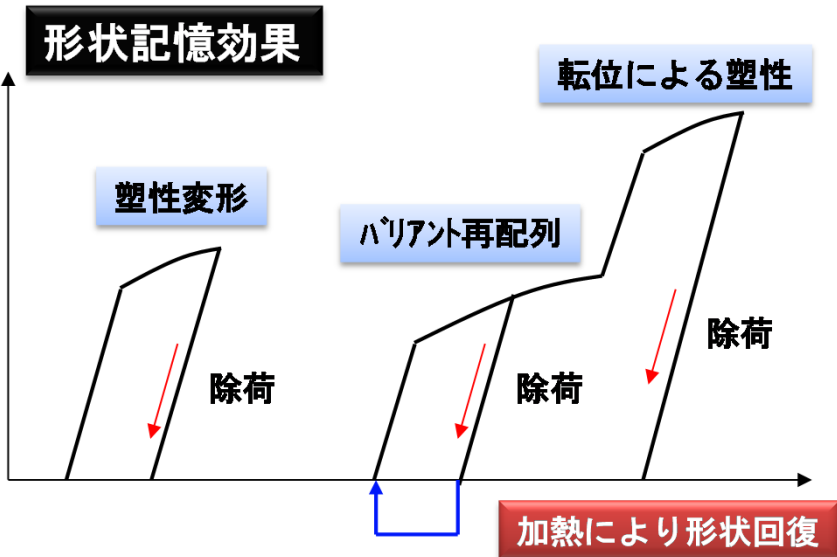
Ni₃Alに第三元素を添加した時の固溶挙動

日本金属学会 講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料より

- ① 拡散性の低い高融点元素(Ta, Nb, W, Mo)による固溶体強化率が高い
- ② 整合析出する金属間化合物Ni₃Alに①の元素がAlサイトに置換固溶する



形状記憶効果

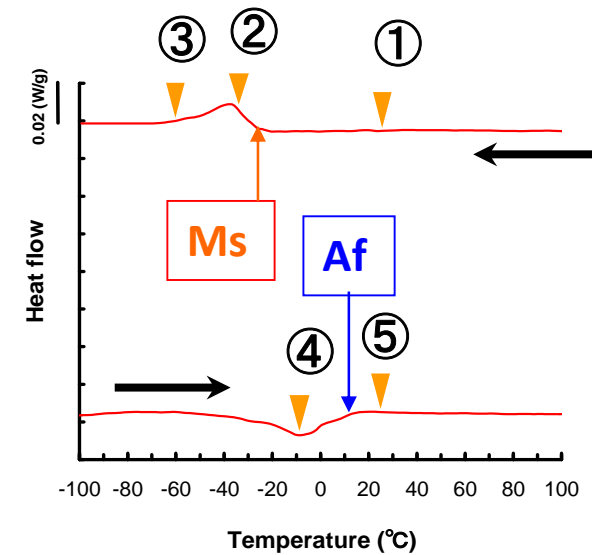
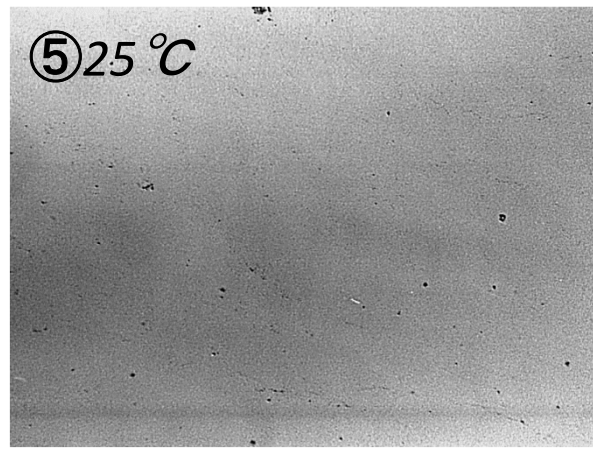
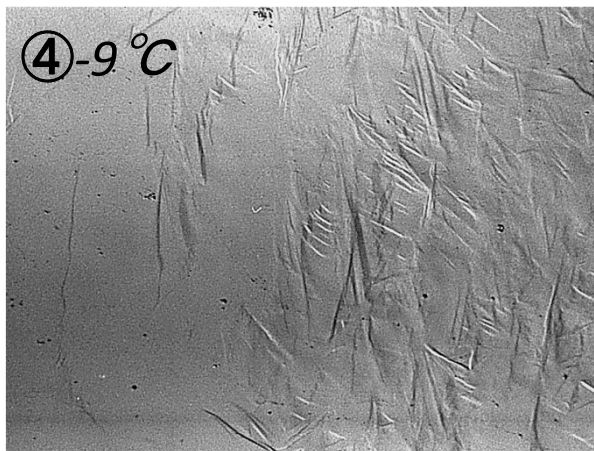
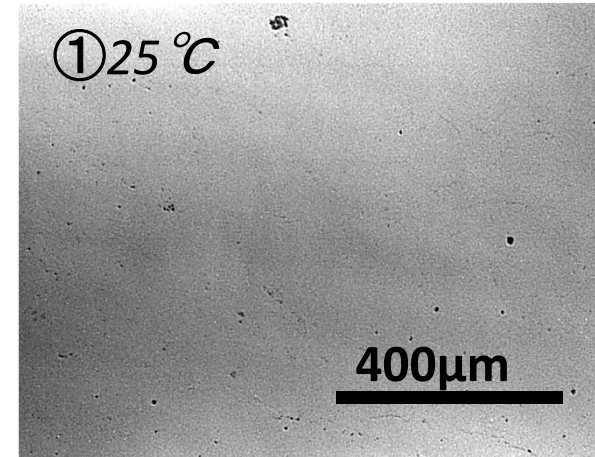
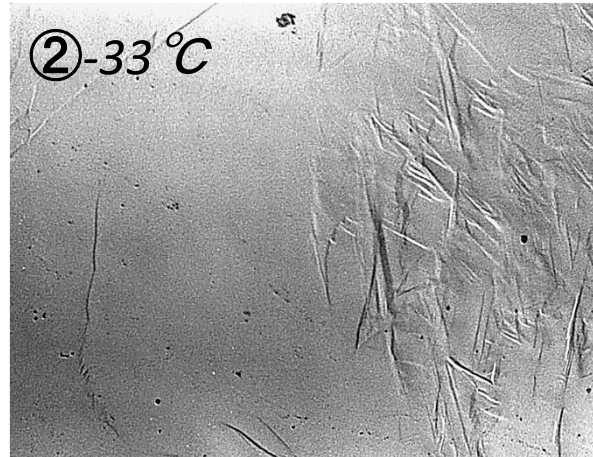
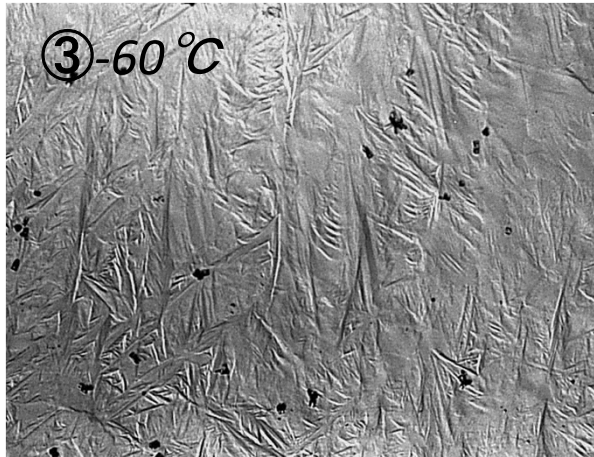


熱弾性マルテンサイト生成消滅

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



熱弾性マルテンサイト:熱ヒステリシスが小さく、母相/マルテンサイト界面が容易に動く



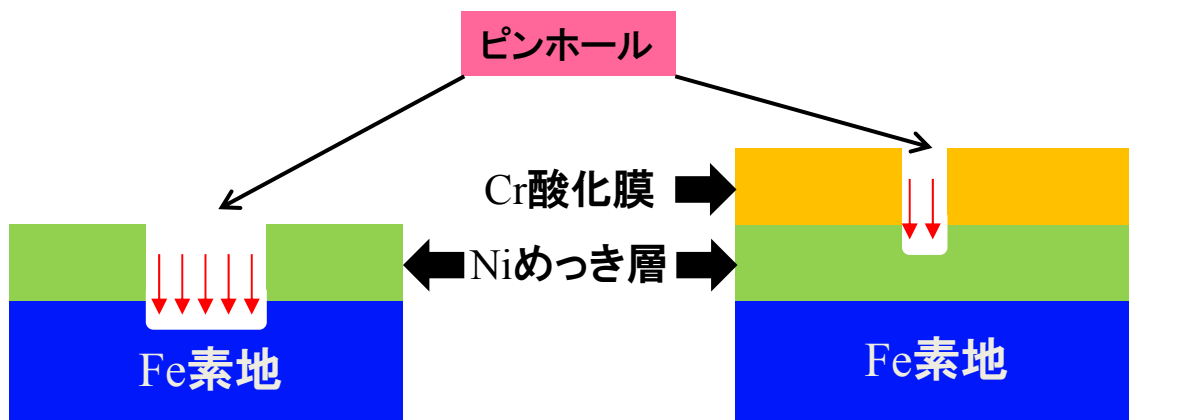
イオン化傾向

卑 ← K, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, (H), Cu, Ag, Pt, Au → 貴

腐食され
易い

FeやCrよりも腐食され難いが
Cr酸化膜は不動態化する

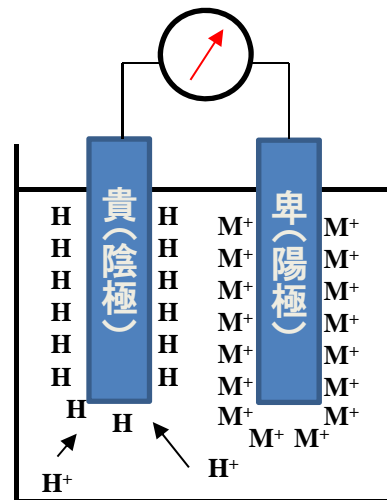
腐食され
難い



貴なNiより卑な
Feが腐食

Niが腐食され素地が露出
するまで、腐食を防止

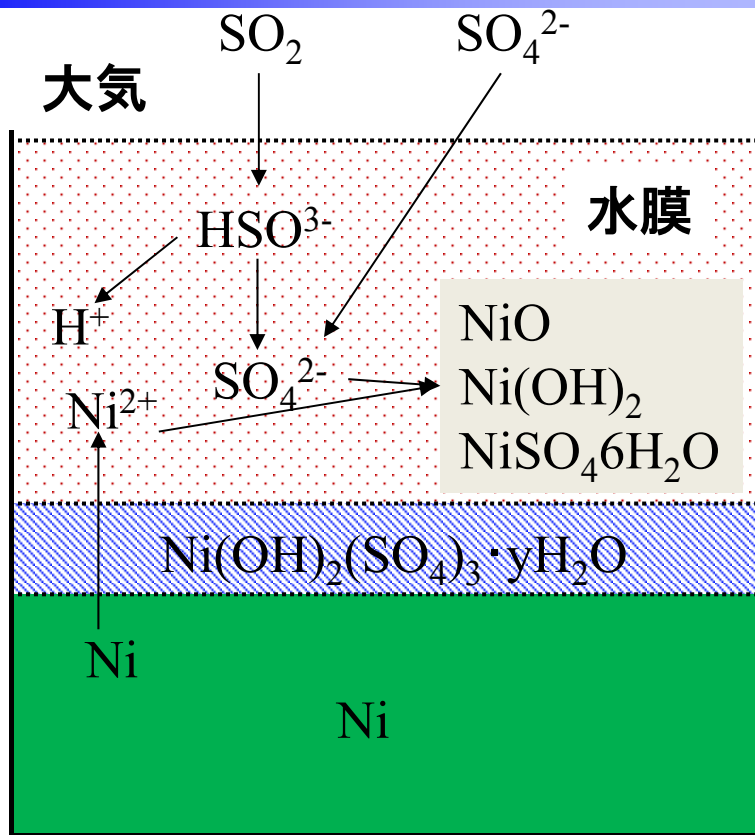
Cr酸化膜を形成する環境下(酸化性溶液)での腐食模式図



陽極から溶出したM⁺
が陽極近傍に堆積

陽極分極の模式図

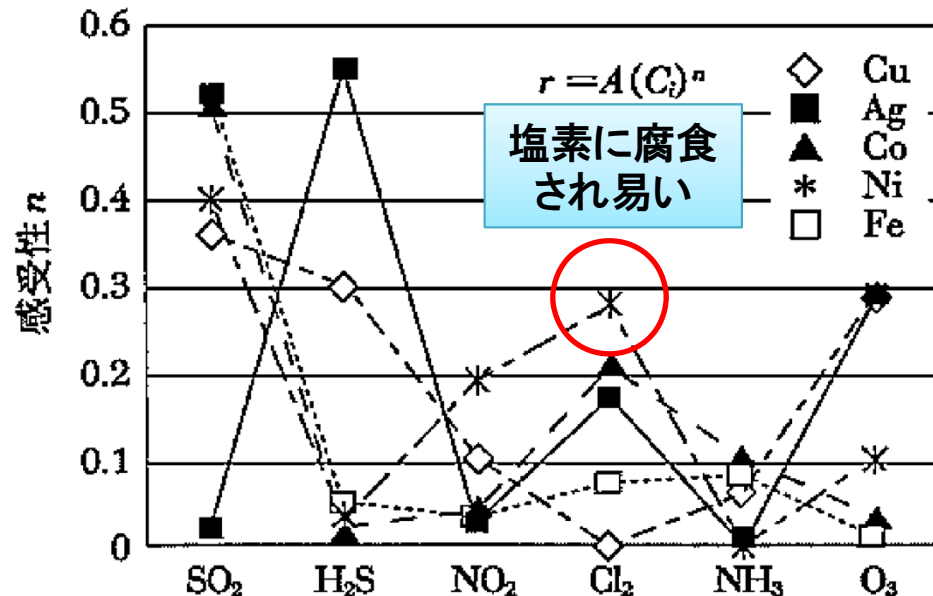
Niの特徴：腐食挙動



Niの水膜下での模式的腐食機構図

●大気環境下

：NiO薄膜を形成し成長は放物線則



電子材料の腐食性ガスに対する感受性の違い

最新腐食事例解析と腐食診断法 テクノシステム社

●SO₂とNO₂の共存湿潤雰囲気

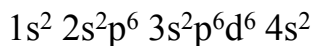
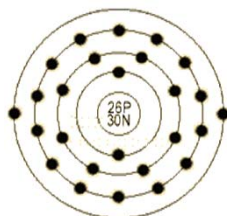
：NiSO₄やNi(OH)₂からなる被膜を形成し成長は直線則に従う



Niの特徴:磁性

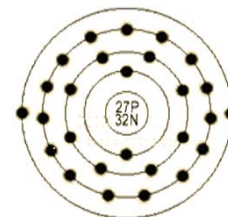


二原子間のスピン運動が同方向で
磁気モーメントは平行(自発磁化)

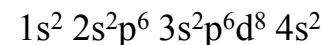
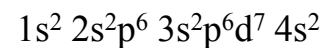
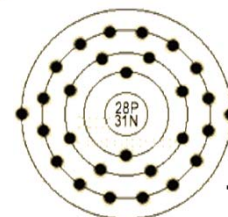


3d軌道の6個の電子のうち4個が不対電子

3d軌道7個の電子のうち3個が不対電子



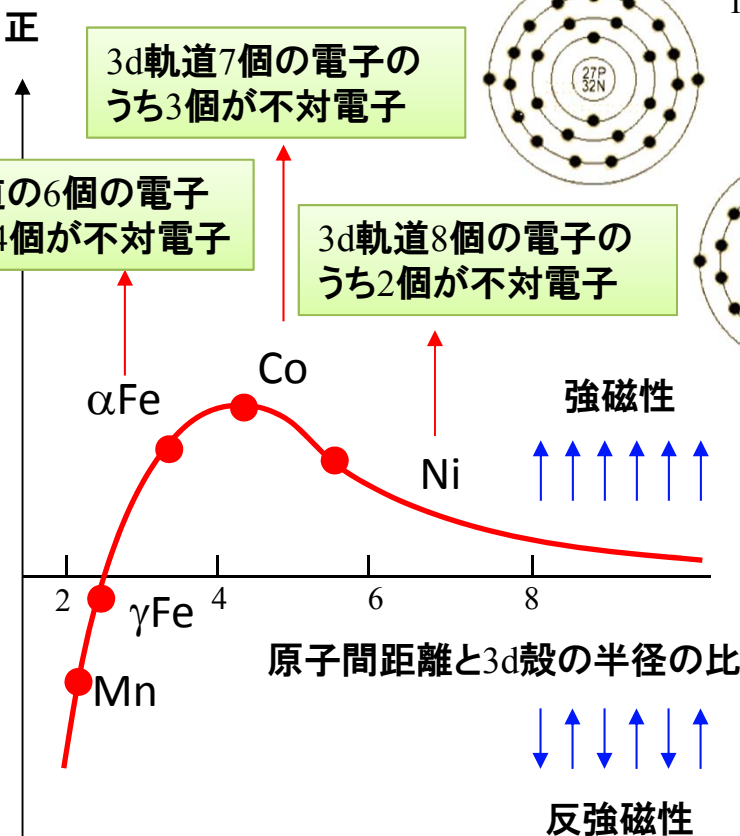
3d軌道8個の電子のうち2個が不対電子



電子スピンによる磁性

電子の固有エネルギーにおいて、電子の座標交換によって出てくる項

交換積分



二原子間のスピン運動が反対方向で、磁気モーメントは反平行

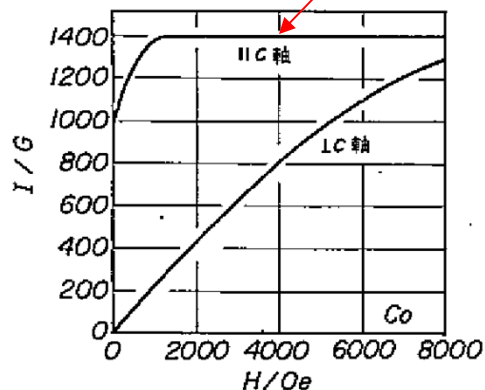
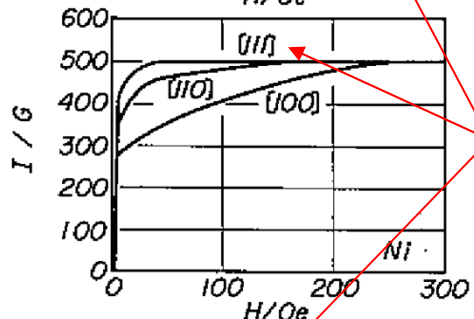
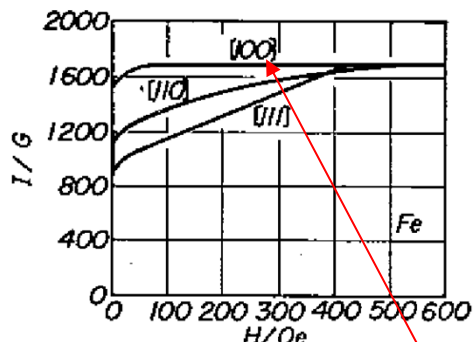
交換積分の正負は結晶中の原子間隙と電子軌道の大きさに依存し、原子核同志および電子同志の斥力が電子と隣の原子核の引力より大きいと正

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るが、離しすぎると相互作用はゼロになる

交換相互作用



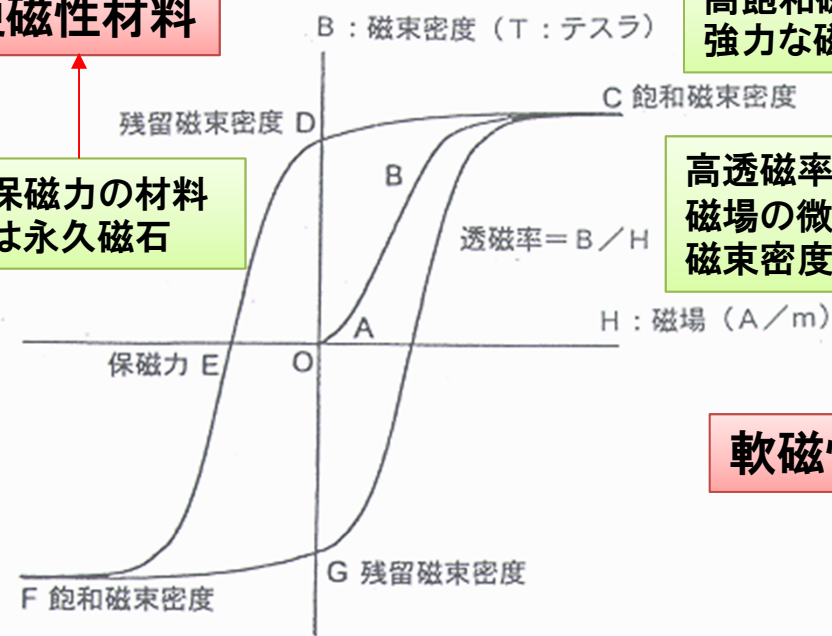
Niの特徴:異方性



磁化され易い
↓
磁化容易軸

硬磁性材料

高保磁力の材料
は永久磁石



高飽和磁束密度:
強力な磁石

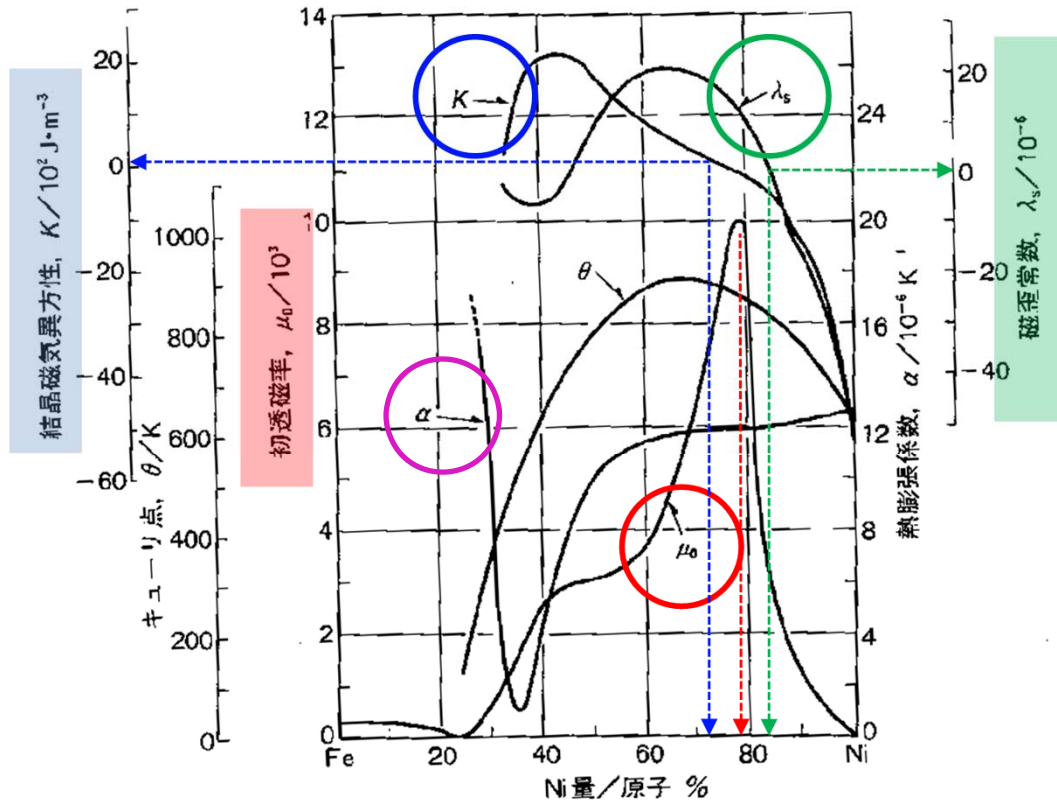
高透磁率合金:
磁場の微少増加で高
磁束密度が得られる

軟磁性材料

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に近くなり、初透磁率が最大となる(パーマロイ)。Niが減少すると、透磁率は小さくなるが飽和磁束密度が大きくなり、Ni含有量が36%の合金をインバーと称する。

ニッケルの特徴:磁気特性

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



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 、磁気異方性 K

日本金属学会 講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料より

パーマロイ

Ni-78.5%組成近くで、磁気異方性と磁歪定数が0に近くなり、初透磁率が最大となり、磁化されやすくなる。

→トランスの磁心や磁極に利用

インバー

Niが減少すると透磁率は小さくなるが、Ni-36%合金では熱膨張係数が最少となる。

→時計、LNGタンク、ブラウン管シャドーマスク等に利用



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

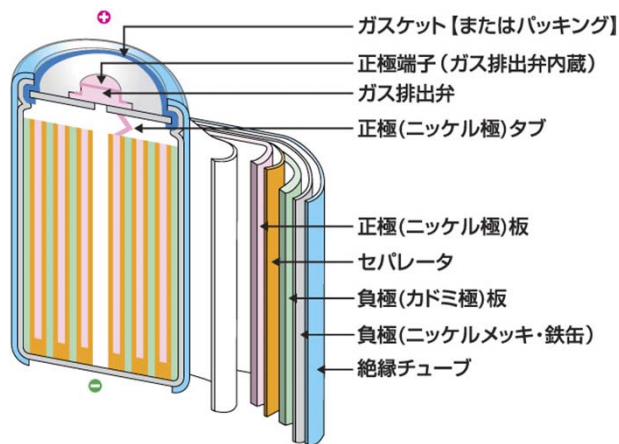
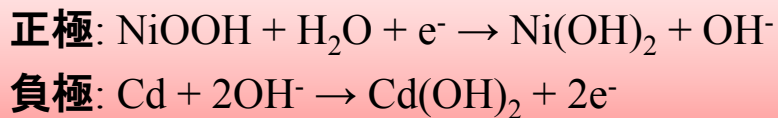
KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Niを活用した電池

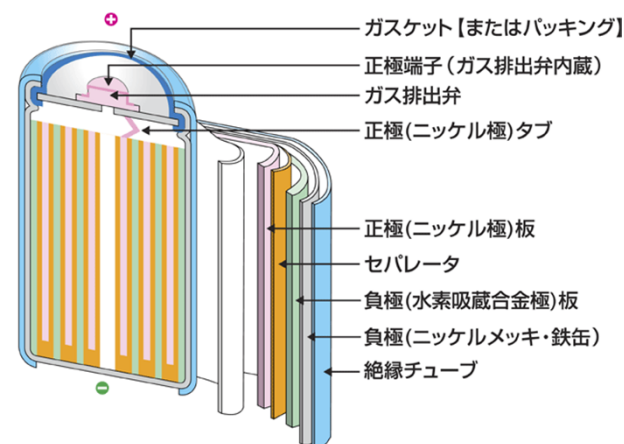
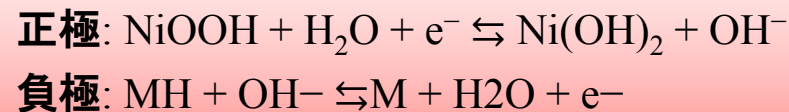


Niの特徴: ① 容量密度が高い、② 充放電での金属溶出が少ない

ニカド電池 (Ni-Cd)



ニッケル水素電池 (Ni-MH)



<http://www.kpt.co.jp/index.aspx>より

正極にオキシ水酸化ニッケル (NiOOH)、負極にCd、電解液にアルカリ溶液を用いる。過放電、長期間放置しても性能低下が小。コードレス電話・電動工具・シェーバー等に使用。

ニカド電池の負極を水素吸蔵合金に置換。小型電子機器に普及。毎年10%の容量アップでデジカメ等の性能向上に寄与。量産ハイブリッド電気自動車に使用され、需要拡大が期待される。

Niの人体への影響

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



- ・ 生理作用：鉄吸収促進、各種酵素の活性化、色素代謝促進、グリコーゲン代謝促進等。
(70kgの成人には10mgのNiが存在し、食物を通して一日約0.5mg摂取)
- ・ 国際がん研究機関 (IARC) では、グループ1 (ヒトに対して発癌性が認められる) と指定
(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障害や癌を引き起こす)
- ・ 接触性皮膚炎・アレルギー症：Niを含む装飾品が皮膚と接触し汗や血液によってイオンが溶け、
生体物質と結合すると強い抗原性をおこす。



医療法人社団聖和会のホームページ

The European Directive restricting the use of Nickel

- (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 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{wk}$ を超えてはならない。

①イヤリング

②ネックレス、ブレスレット、チェーン、アンクレット、指輪

③腕時計 (本体、バンド、留具)

④リベット (ボタン、留具、ジッパー)、その他衣類に装着される金属製のもの

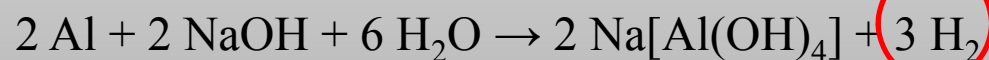
ラネーNi触媒

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』
2012. May.11 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



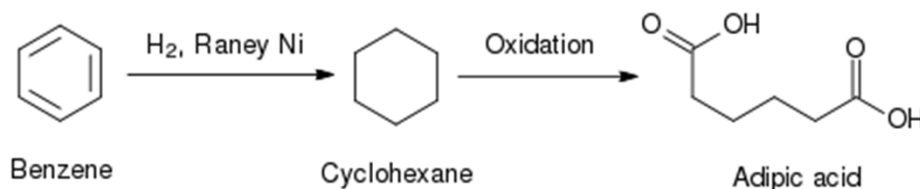
東北大学

ある反応に対し触媒活性を持つ金属と、その金属が溶解しない酸やアルカリで溶解除去される金属との合金。溶解により大表面積の多孔質となり、高い触媒活性を示す。NiとAlからなる合金をNaOH水溶液でAlのみを除去し作成する。Alを溶解したときに発生するHを吸着しているため、水素化が可能。

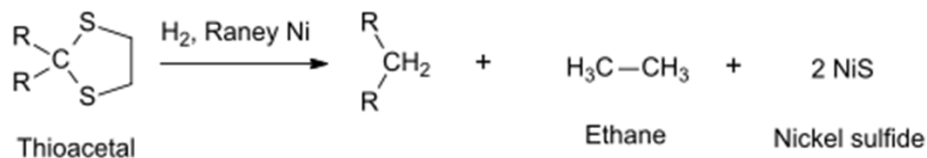


Murray Raney(1885 –1966)

ベンゼンを還元しシクロヘキサン、更に酸化しナイロン原料のアジピン酸を生成



チオアセタールを炭化水素に脱硫還元



Dry activated Raney nickel.

A nighttime photograph of a cityscape, likely Osaka, Japan, with numerous illuminated buildings and a prominent skyscraper on the right. The sky is a deep blue.

Thank you for attentions.

東北大学 金属材料研究所 関西センター
正橋 直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

072-254-5603 (大阪) 022-215-2117 (仙台)