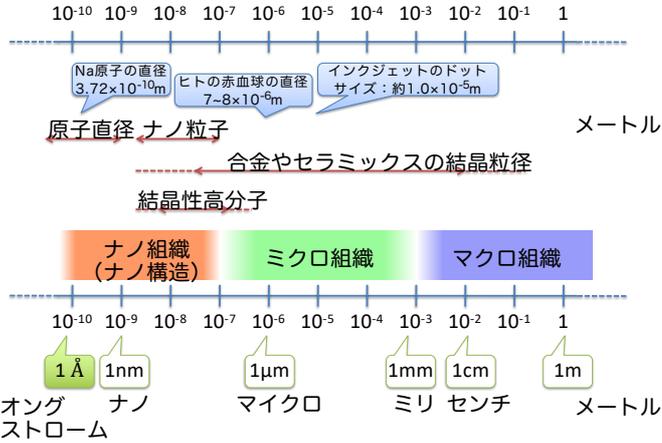


物質・材料の基礎

- 0) はじめに、
- 1) 固体の化学結合と電子配置
- 2) 金属の結晶構造と多結晶組織
- 3) 主に金属材料の分類と用途

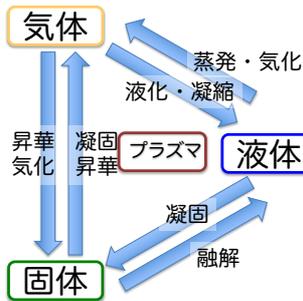
0) はじめに、

物質とスケール



物質の三態 (四態)

固体、液体、気体の3つの状態で三態 (プラズマ状態を入れて四態)



材料の性質、特性

- 構造的要因：  
機械的強度 (延性、展性、韌性、硬度など)、密度など
- 機能的要因：  
熱伝導率、電気伝導性、半導性、磁性・超伝導、誘電性・光学特性、その他エネルギー変換能など

クラーク数 (Clarke Number)

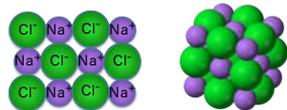
地球上の地表付近に存在する元素の割合を重量パーセントで表したもの

順位	元素	クラーク数	13	リン	0.08
1	酸素	49.5	14	炭素	0.08
2	ケイ素	25.8	15	硫黄	0.06
3	アルミニウム	7.56	16	窒素	0.03
4	鉄	4.70	17	フッ素	0.03
5	カルシウム	3.39	18	ルビジウム	0.03
6	ナトリウム	2.63	19	バリウム	0.023
7	カリウム	2.40	20	ジルコニウム	0.02
8	マグネシウム	1.93	21	クロム	0.02
9	水素	0.83	22	ストロンチウム	0.02
10	チタン	0.46	23	バナジウム	0.015
11	塩素	0.19	24	ニッケル	0.01
12	マンガン	0.09	25	銅	0.01

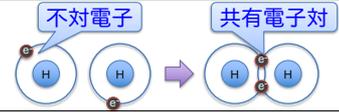
1) 固体の化学結合と電子配置

固体における化学結合

イオン結合 (ionic bond) :  
陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)の間の静電引力による化学結合  
例) NaCl, CsCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



共有結合 (covalent bond) :  
原子同士で互いの電子を共有することによって生じる化学結合  
例) Si, Ge, GaAs, ダイヤモンド

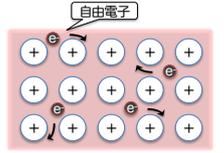


ファンデルワールス結合 :  
電荷を持たない中性の原子、分子間などで主となって働く van der Waals力によって原子・分子間に形成される化学結合  
例) Ne, Ar, CH<sub>4</sub>



金属結合 (Metallic bond) : 金属原子はいくつかの電子を出して陽イオンと、自由電子となる。規則正しく配列した陽イオンの間を自由電子が自由に動き回り、これらの間に働くクーロン力 (静電気力、静電引力) で結び付けられている

- ・金属においては原子同士が接近して、外殻の電子は互いに重なり合い、膨大な数の分子軌道を形成する。
- ・電子は、それらの分子軌道を自由に行き来し、もとの電子軌道から離れて結晶全体に広がる。(非局在化)
- ・正の原子核と負の非局在電子の間には強い引力が働き、金属の凝集が起きる。



自由電子  
電子の海 (自由電子ガス) に正の原子核が浮かんでいると表現される。

自由電子 (自由電子ガス) → 金属の電気伝導性や熱伝導度  
金属特有の反射率や金属光沢  
金属の展性や延性

元素の周期律

希ガス

アルカリ金属    その他非金属    ハロゲン

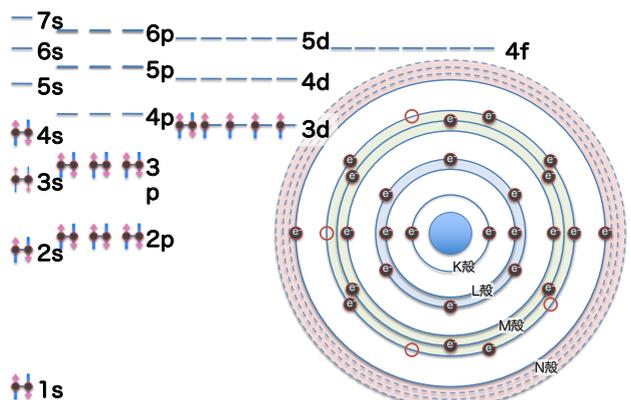
アルカリ土類金属    遷移金属    その他金属

希土類金属

周期律と電子配置

- ・ H 1s<sup>1</sup>
- ・ He 1s<sup>2</sup> → 閉殻 [He]と記述
- ・ Li [He] 2s<sup>1</sup>
- ・ Be [He] 2s<sup>2</sup>
- ・ B [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>
- ・ C [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>
- ・ N [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>
- ・ . . . . .
- ・ Ne [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> → [Ne]

電子エネルギー順位の詰まり方



### 原子における電子配置

- ・ 軌道の広がり的大小を決めるのが**主量子数 $n$**
- ・ 軌道の空間的な形状を決めるのが**方位量子数(軌道角運動量指数) $l$** と**磁気量子数 $m$**

$$n \text{ は } 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$l \text{ は } 0, 1, \dots, n-1$$

$$m \text{ は } -l, -l+1, \dots, l$$

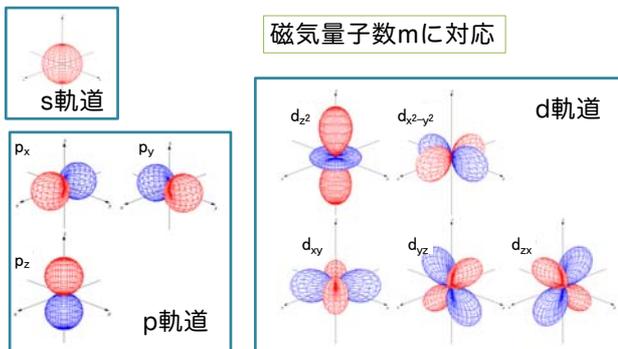
このほかに**スピン量子数 $s$** :  $+1/2, -1/2$

### 主量子数と軌道角運動量子数

- ・ 主量子数  $n$
- ・ 軌道角運動量子数  $l = n-1, \dots, 0$

$n$	$l$	$m$			軌道	縮重度
1	0		0		1s	2
2	0		0		2s	2
	1	1	0	-1	2p	6
3	0		0		3s	2
	1	1	0	-1	3p	6
	2	2	1	0	-1	3d

### s, p, d軌道



## 2) 金属の結晶構造と多結晶組織

### 固体の結晶構造の例

**体心立方格子構造**  
Body Centered Cubic (BCC) Structure

$\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe, Mn, Cr, Mo, W, Nb,  $\beta$ -Ti (>880°C)

**面心立方格子構造**  
Face Centered Cubic (FCC) Structure

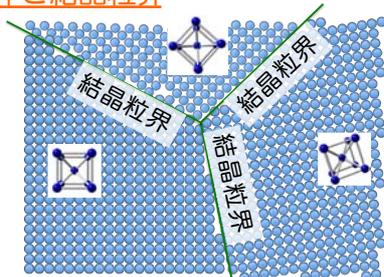
$\gamma$ -Fe <同素体>, Ni, Cu, Au, Pt, Al, Ag, Si

**六方晶最密充填構造**  
Hexagonal Close-Packed (HCP) Structure

Co, Zn, Zr,  $\alpha$ -Ti (<880°C), Mg

立方、六方など7つの結晶系がある

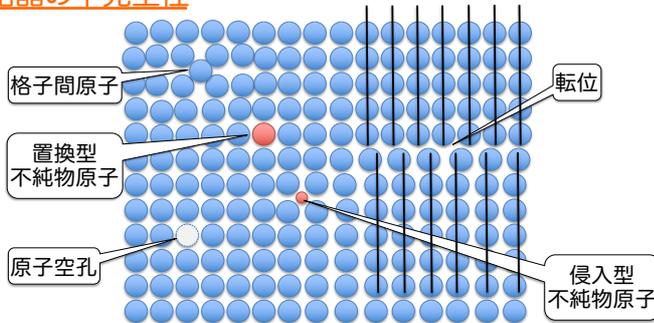
### 多結晶体と結晶粒界



多くの金属は、微細な単結晶で構成される**多結晶体**である。

- ・ 実用材の多くは数 $\mu\text{m}$ ~数cm程度の結晶粒径
- ・ ナノオーダー(nm)や数10cm以上の結晶粒を持つ多結晶材料もある

### 結晶の不完全性



## 3) 主に金属材料の分類と用途

### 本講義 (材料学入門) における材料とは?

原則として、固体状態の化学物質・素材や固体のデバイスに用いられる物質を指し、一般に**構造材料(機械材料)**と**機能性材料**に分類される。

### 構造材料(強度材料)と機能性材料

#### 構造材料(強度材料)

- ◆ 鉄骨・鉄筋
- ◆ 電車・自動車のボディー など...

#### 機能性材料

- ◆ 磁石、磁心材料
- ◆ 導電体、半導体、絶縁体 など...

材料の形状、強度など力学的特性を利用する

力学的特性以外の機能的特性(磁気、光学、電気、誘電、半導性など)

### 様々な鉄材料の強度

鉄と一口にいえど、化学組成、ナノオーダー、マイクロオーダーの微細組織、結晶の完全性(欠陥、転位など)結晶内の歪などによって強度は様々。

強度	鉄・鋼の種類	強化機構
200MPa	極低炭素鋼	炭素固溶強化
300MPa	低炭素鋼	炭素固溶強化 + 結晶粒径微細化
500MPa	フェライトパーライト鋼	組織強化(パーライト)
1GPa (=1000MPa)	高張力鋼	固溶強化、組織強化(マルテンサイト組織)
4GPa	冷間引抜鋼線	冷間加工歪
77GPa	鉄ホイスカー	無欠陥化(鉄の理想強度)

### ベースメタルとレアメタル

#### ベースメタル(コモンメタル)

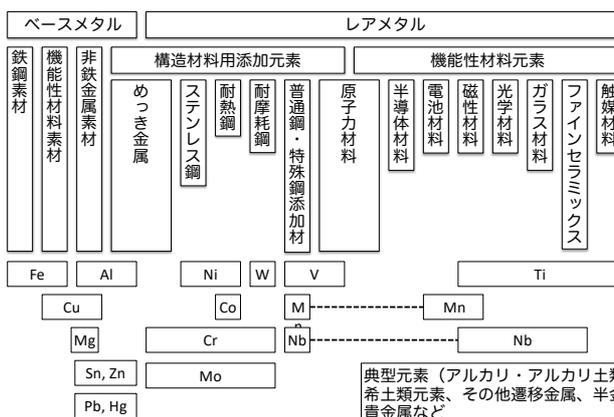
地殻に多く埋蔵され、人類が長年にわたって使用してきた金属。鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、すず(Sn)、鉛(Pb)、水銀(Hg)、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)

#### レアメタル

ベースメタルや金、銀等の貴金属以外で、産業に利用されている非鉄金属チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、プラチナ(Pt)、軽希土類(ランタノイド)など、

注意) レアアース(希土類)とレアメタルが混用されているケースが散見されるが、定義が全く異なる

### 金属元素の用途例



非鉄金属の用途と精錬

- 1) 金属資源と鉱石の化学状態
- 2) 精錬の基礎
- 3) 銅、アルミニウムの精錬
- 4) 金属の用途

1) 金属資源と鉱石の化学状態

金属の原料となる鉱石の化学状態

- Fe : 鉄鉱石 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)
- Cu : 硫化銅 (CuFeS<sub>2</sub>)
- Al : ボーキサイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など)
- Sn : 錫石 (SnO<sub>2</sub>)
- Pb : 鉛鉱石/方鉛鉱 (PbS)
- Zn : 亜鉛鉱石/閃亜鉛鉱 (ZnS)
- Hg : 自然水銀 (Hg)、辰砂 (HgS)
- Au : 自然金 (Au)
- Ag : 自然銀 (Ag)、輝銀鉱 (Ag<sub>2</sub>S) など

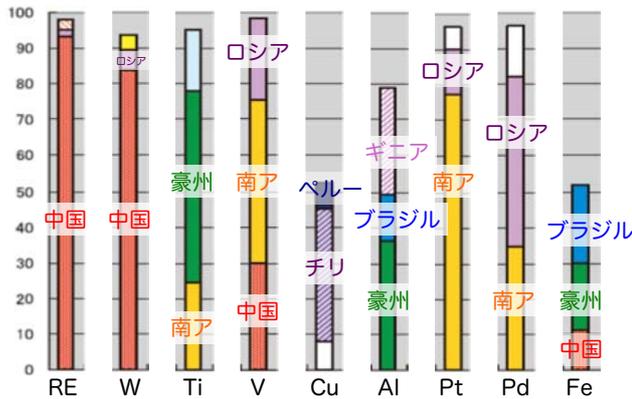
鉱石は、おもに自然金属、酸化物、硫化物、炭酸塩の状態で産出されるが、このほかに、塩化物、フッ化物、リン酸化合物鉱石などにも有用金属が含まれる。

そのほかに…

- Cr : クロム鉄鉱 (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)
- Ni : 硫鉄ニッケル鉱 ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)
- Mg : 菱苦土石 (MgCO<sub>3</sub>)、苦灰石 (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- Ca : 方解石・霰石 (CaCO<sub>3</sub>)

特定地域(国)に資源偏在する元素は多い。  
例) レアアース(中国)、Pt(南アフリカ)など

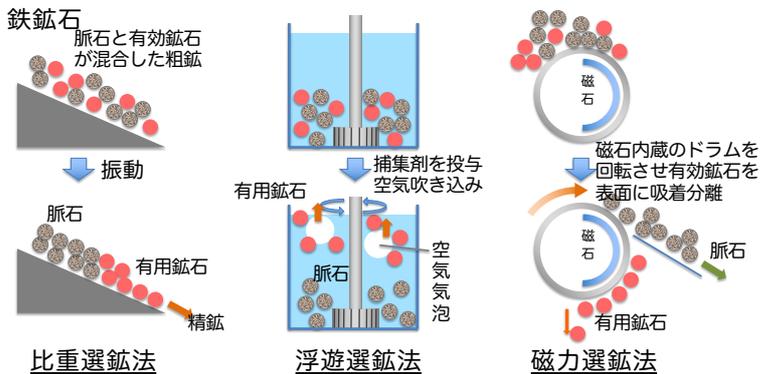
資源の偏在度



資源の多くが中国、南アフリカ、オーストラリア、ロシア、ブラジルに偏在

選鉱

**選鉱**：目的鉱石と脈石を分離する操作  
天然に存在する鉱石は、有用な金属を含む鉱物だけであることは希で、多くは目的以外の鉱物や岩石を含む(脈石)。

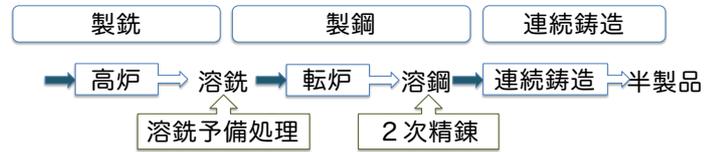


2) 精錬の基礎

製錬(smelting)と精錬(refining)

**製錬** 狭義：鉱石(精鉱)から金属を取出す過程  
広義：鉱石(精鉱)から金属半製品まで取出す過程  
鉄鋼プロセスでは、高炉プロセスが該当

**精錬** 不純物の多い金属から純度の高い金属を取り出す過程  
溶銑予備処理、転炉(1次精錬)、2次精錬



鉄鋼製錬：鉄鉱石から銑鉄に製錬し、鋼に精錬する工程  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe(C) → Fe(less C)

資源から金属を得る方法(製錬・精錬)

**酸化・還元反応の利用(自由エネルギーの概念)**  
還元：Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C = 2Fe + 3CO  
酸化：Cu<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub> = 2Cu + SO<sub>2</sub>

**化学親和力差の利用(自由エネルギーの概念)**  
TiO<sub>2</sub>(s) + 2C(s) = Ti(s) + 2CO(g)  
TiCl<sub>4</sub>(g) + 2Mg(l) = Ti(s) + 2MgCl<sub>2</sub>(l)

**蒸気圧差の利用(活量の概念)**  
原油の精製、亜鉛と鉛の製錬

**溶解度・分配率の利用(活量の概念)**  
溶媒抽出

**電気化学の利用(自由エネルギーの概念)**  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C = 2Al + 3CO  
Al<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> = Al

**物性値の違いの利用**  
磁気分離、静電分離、比重分離

金属製錬の基礎方式

- 乾式法(高温・非水溶液系) : Pyro-metallurgical process**
  - 酸化：oxidation 銅マットからの製銅、製鋼
  - 還元：reduction 鉄鉱石の還元(製銑)
  - 電解：electrolysis アルミ、マグネシウム等活性金属
  - 蒸留：distillation 亜鉛、カドミウム
- 湿式法(低温・水溶液系) : Hydro-metallurgical process**
  - 電解：electrolysis 亜鉛、銅、鉛
  - 浸出：leaching 銅、ニッケル、貴金属

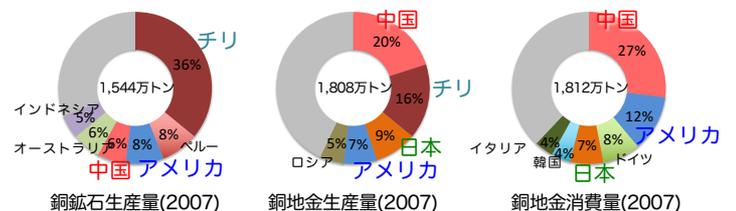
資源メジャー

企業名	国	種類	売上高
Anglo American	英、南ア	総合資源	20,858
Rio Tinto	英、オーストラリア	総合資源	41,825
BHP Billiton	英、オーストラリア	総合資源	44,143
Vale	ブラジル、カナダ	多種金属	23,939
XSTRATA	スイス、カナダ	多種金属	22,732
中国五鉱集团公司	中国	多種金属	24,996
FCX	米	銅専門	15,040
CODELCO	チリ	銅専門	12,148
Norilsk Nickel	ロシア	ニッケル	10,155
Chinalco	中国	アルミニウム	10,291

(2009年,百万ドル)

3) 銅、アルミニウムの精錬

銅鉱石の生産量および銅地金の生産量と消費量



### 銅の製錬工程と各過程の銅濃度



### ボーキサイトとアルミニウム地金の各国における生産量

世界のボーキサイト生産量と埋蔵量 (2008年)

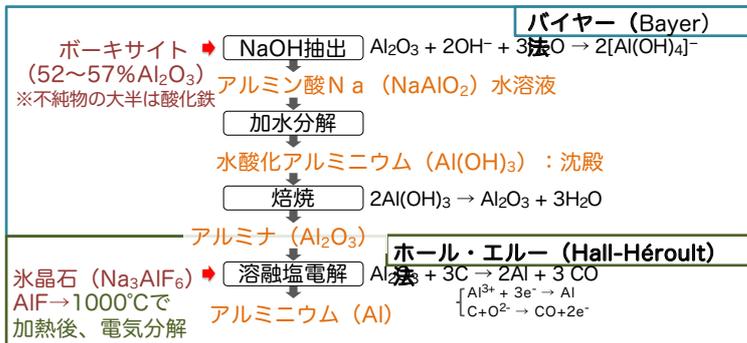


1tのアルミニウム地金には4tのボーキサイトが必要

毎年200万トン以上の新地金が輸入  
その多くが水力発電によって得られた電力で製錬されている



### アルミニウムの製錬・精錬

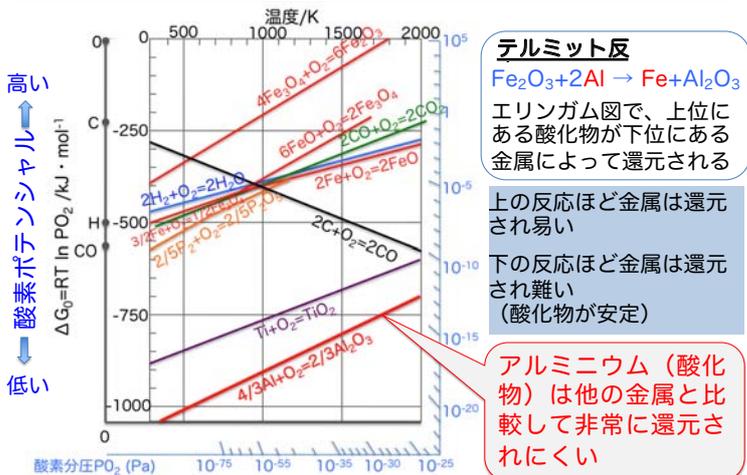


アルミニウムの塊である地金には2種類  
1) ボーキサイトから作る新地金  
2) スクラップアルミから作る再生地金

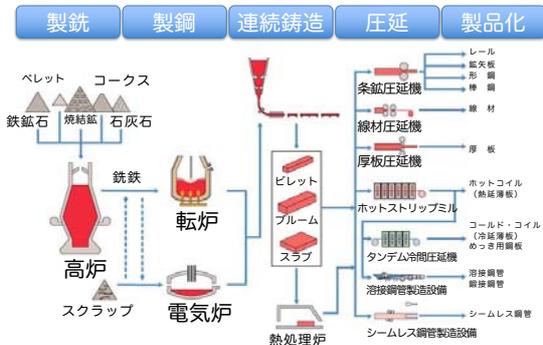
日本で1年間の供給地金は約400万トン、うち250万トン占める新地金の大半は輸入

### Ellingham diagram(エリンガム図)

金属酸化物を金属に還元するために、どのような還元剤をどの程度の温度で作用させればよいかを知ることができる。また、ある酸素分圧下において金属が酸化されずに存在できるかを知ることができる。



### 4) 鉄鋼製造プロセス



### 鉄鉱石 (Iron ore)、コークス (Coke)、石灰 (Lime)

**鉄鉱石** 鉄鉱石の主成分は酸化鉄

ヘマタイト (赤鉄鉱:  $Fe_2O_3$ )  
マグネタイト (磁鉄鉱:  $Fe_3O_4$ )  
リモナイト (褐鉄鉱:  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ )

1トンの鉄を作るには約1.6トンの鉄鉱石が必要

産出量: ブラジル (22.3%), オーストラリア (19.6%), 中国 (16.6%), インド (10.9%), ロシア (6.8%)

輸出国: 1. オーストラリア, 2. ブラジル, 3. インド

輸出シェア: 鉄鋼三大資源メジャー (全貿易量の約80%)  
BHPビルトン (英・豪)、リオティント (多国籍・英)、ヴァーレ (ブラジル)

**コークス** 原料: 炭素含有量83~90%の石炭  
役割: 酸化鉄を還元する還元剤

**石灰、石灰石** 石灰 (生石灰) の主成分: 酸化カルシウム ( $CaO$ )  
役割: 鉄の中の S, P 等の不純物と反応してスラグとなって鉄から不純物を除去

1トンの鉄を作るには約0.4トンのコークスと約0.2トンの石灰石が必要

### 各製錬・精錬工程の役割

**高炉 (Blast furnace)** 高炉の役割: 鉄鉱石を還元し、鉄鉄を取り出す。

$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$   
 $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$   
 $CO_2 + C = 2CO$

不純物の除去: スラグとして取り出す  
 $SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$   
 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$   
 $SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$

鉄鉄 (Pig iron): 高濃度の炭素 (約4%) を含有する鉄  
高炉で得られた鉄鉄には、さらに S, P, S などの不純物が含まれる。

**溶鉄予備処理 (Hot metal pretreatment process)**

役割: 高炉から取り出された溶鉄の脱珪、脱燐、脱硫  
高純度鋼を得るため転炉反応を効率化するため

**転炉 (BOF, LD-converter)**

転炉操業の役割: 脱炭、不純物 (Si, Mn, P, S) の除去  
転炉内の鉄鉄に空気や酸素を主体とするガスを吹き付け、酸化反応により、炭素のほか不純物を取り除く

**2次精錬 (Secondary Steelmaking)**

役割: 溶鋼の最終成分調整  
1) 溶鋼の脱硫、脱ガス (酸素、窒素、水素)、介在物除去、最終脱炭  
2) 成分元素を添加

### 各製錬・精錬工程の役割 (まとめ)

