

金属の中の鉄(1)

地球に存在する化学元素の4分の3は「金属」だ。鉄はその中で最も量が多い金属であり、合金化に見られるように他の化学元素と融和する優れた「親和力」を持っている。また、加熱・冷却によってさまざまな結晶組織に変化させることで、材料としての特性を変幻自在に操ることができる稀有な金属でもある。今号から2回にわたり、結晶構造や電子の動きによって異なる金属の特性を見ながら、鉄の特徴と可能性を紹介する。

電子の海で原子が自由に結合する「金属」

理科の授業で誰もが1度は目にしたことがある「周期表」(図1)。1869年にロシアの化学者D.メンデレーフ(Dmitrii Ivanovich Mendeleev)が考案した。これを見ると、化学元素の4分の3が「金属」であることがわかる。化学的性質のよく似た元素が縦の列に並び、原子番号順(重さの順番)に並ぶ横の列にそって化学的性質が周期的に変化している。例えば、例外はあるものの全般的に左に行くにつれ水に溶けて陽イオンになりやすい。

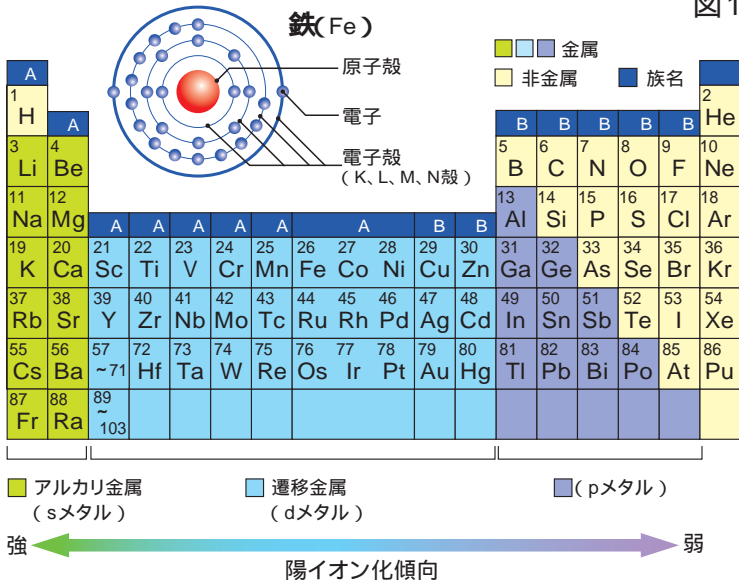
初めに、金属の特徴を原子の結合形態から見てみる。「金属結合」は、結晶全体を自由に動き回っている電子(自由電子)によって原子同士が結び付けられ、全原子が全電子を共有している強い結合だ。ばらばらの金属原子が互いに引力により近づき集まってくると、あるとき、原子の表面が軟らかくのりようになり、それによって原子同士がくっつき、原子群全体がそののりに覆われる。いわば「電子の海」の中に原子(イオン)が浮いているような状態だ(図2)。

さらに詳しく説明する。原子の周りには電子は、単一の原子であればその周りだけにあり、電子もきちんとした軌道でその原子の周りを回る。しかし、複数の原子が近づいてくると、最も外側の電子は他の電子の影響を受けどれが自分の軌道なのかわからなくなり、隣の原子の範囲まで回ってしまうような現象が起こる。その結果、電子の海がのりのように一体化して、その中に数多くの原子(イオン)が存在する状態になり、電子は広がった海の中を自由に動くことができるようになる。

その電子の海の中で、金属は結晶としてきちんと並んで結合している。これが鉄を含めた金属結合の特徴だ。プラスの性質を持つ原子(イオン)同士はあまり近づき過ぎると反発し合うが、周りののりが緩衝材となってきちんと結合している。原子同士を吸着させるこののり(電子の海)がまんべんなくあれば、各原子は他の原子の全てと結び付くことができ、特定の方向性を持たずに自然に最も体積が小さくなるように結合する。

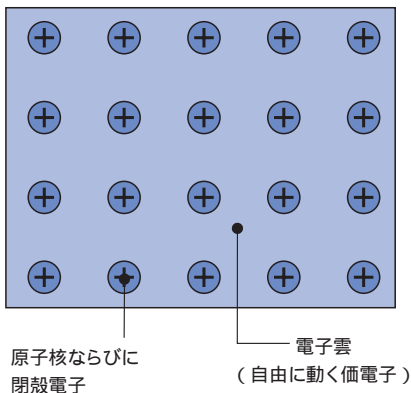
主な元素の周期表

図1



金属の化学結合形態

図2



金属結晶は規則的に並んだ陽イオン(原子核+閉殻電子)の間をこれとつりあう負の電荷の自由電子(電子雲)が自由に動き回っている。

「箱の中のピンポン玉」 3つの結合形態

金属結合は原子同士が特に方向性を持たず自由につながりやすい傾向をもつため、一つの箱(体積)の中に無駄なく効率的にピンポン玉(原子)を詰め込むようなことになる。こうした結合には、「面心立方格子(金や銅など)」「六方最密充填格子(亜鉛やマグネシウムなど)」「体心立方格子(鉄やナトリウムなど)」の3つの形態がある。

「面心立方格子」と「六方最密充填格子」は、単に原子の積みあがり方が異なるだけだ。底辺となる最初の原子数と配列は同じで、その後、2種類の配列パター

ンを繰り返して積層するのが「六方最密充填格子」で、3種類の配列パターンで積み上がっていくのが「面心立方格子」だ。また、「体心立方格子」は、サイコロの「4の目」のような直角格子が積層して形作られている。こうした原子の積み上がり方の違いは、主に原子の周りを回る電子の軌道の差から生まれるが、同じ体積の中で効率的かつ幾何学的に積層して結合していることに変わりはない(図3)。

図3の上から見た図のように、「面心立方格子」はしっかり安定した位置に上の原子が積み重なる。「体心立方格子」は、積層したときに不安定な位置に収まる原子があるため、原子間の隙間も大きくなる。同じ大きさの空間に充填できる原子の体積率は、「体心立方格子」は約68%で、「面心立方格子」は74%、「六方最密充填格子」では約74%(結晶格子の軸比でやや異なる)になる。

一方、化学元素の中の非金属、特に周期表で金属との境目に位置する元素は、結晶同士の結び付きに特定の方向性があるため、幾何学的に珍しく非効率な充填度合いの結晶構造ばかりだ。例えばリン(P)の単斜格子、シリコン(Si)のダイヤモンド格子などがその典型だ。

金属は、電子の海を持つ柔軟な原子の集合体のため、力が加わったときに原子が自由に「すべる」ことができ(転位)、延びて変形する(塑性変形)。また、他の金属元素を入れてもりのりを介して混ざり合うことで比較的容易に合金化できる。さらには、一度高温で溶融し、原子がばらばらになっても再び固まれば同じような結晶状態に戻るため溶接もしやすい。一方、原子同士に特定の結び付きがある高分子などの非金属は、原子の移動は難しく、結合は切れやすい上、一度切れたら元に戻りにくいので溶接することも難しい(図4)。

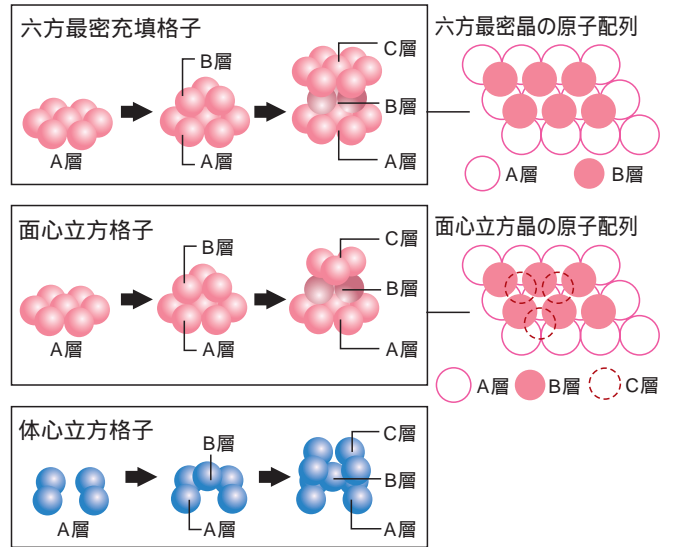
金属の「性質」を決める 電子の動き

もう一度「周期表」を見ながら、さらに詳細に金属の中身を見てみよう。金属元素の中で左側2列に位置するものが、陽イオンになりやすく軟らかく、普段はあまり金属として目にするのがないナトリウム(Na)やカルシウム(Ca)などの「アルカリ金属(s金属)」で、その右に位置する10列が、鉄(Fe)やマンガン(Mn)、クロム(Cr)などの「遷移金属(d金属)」と呼ばれるものだ。そして、その右の非金属との境目にはアルミニウム(Al)や鉛(Pb)、錫(Sn)などがある(特に総称はないがp金属と呼ばれることもある)(図1)。「遷移」とは、周期表での左右の金属グループの間にあり、中間的性質を持つという意味合いから名付けられた。

それらの特徴は、原子の結合形態を左右する電子軌道の違いにある。金属の主な電子軌道には「s軌道」「p軌道」「d軌道」の3種類(図5)があり、最も外側(外殻)の電子軌道が原子の化学結合形態と物質としての

3種類の金属結合の仕組み

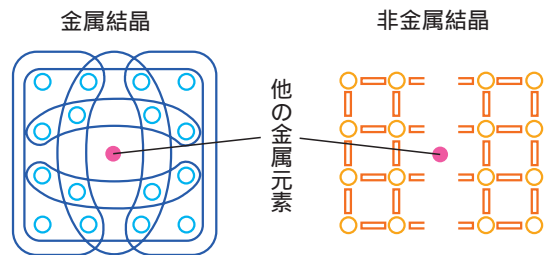
図3



立方最密充填格子も面心立方格子も同じ最密充填(74%)だ。ただし層の積みあがり方が異なる。体心立方格子は空間が大きく充填度が低い(68%)。

金属と非金属の原子結合の模式図

図4

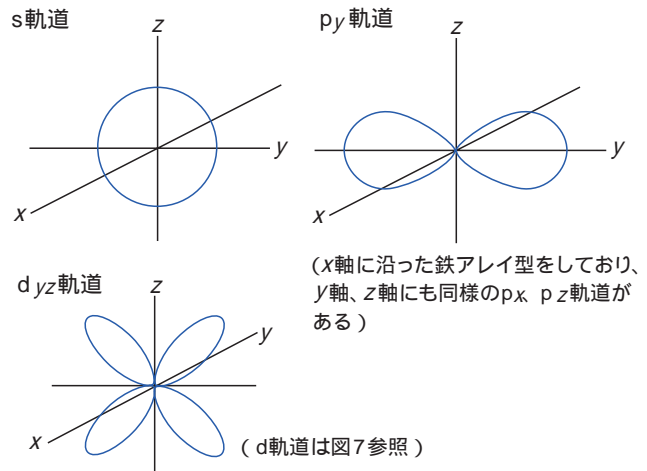


金属結合は結晶中に不規則なところがあると原子が自由にすべり、不規則さを結合全体で緩和する柔軟性を持つ。

非金属結晶中では結合に関わる電子が局在化している。不規則さの影響は一部に限られ、そのため結合が切れやすい。

金属の性質を特徴づける 3つの外殻電子軌道

図5



性質を決定付けている。それは、他の原子と結合する際、最外殻電子が最も反応性に富む電子だからである。「アルカリ金属」の外殻電子は「s軌道」を動き、「遷移金属」は「d軌道」を、非金属との境界に近い金属では「p軌道」に存在する。また、「遷移金属」の中でも銅や亜鉛が位置する右の2列では、外殻電子がd軌道を先に全て埋め、あらためて最外殻のs軌道に配置されるため、化学結合や性質がよりsメタル(もしくはpメタル)に近くなり、中間的な性質を持つ。

一例として、「pメタル」と「dメタル(遷移金属)」の代表的元素である「鉛(pメタル)」「ニッケル(dメタル)」「銅(dメタルの右2列の元素で鉛とニッケルの中間)」のエネルギーと原子間距離の関係から、その化学的性質の違いを検証する。この中では、鉄はニッケルに最も類似する。

一般的に物質は温度が上昇するとポテンシャルエネルギーが増し各原子の振動は大きくなる。まず融点の低い鉛(Pb)は、温度上昇による原子の振動幅が大きく原子間距離が長くなる。固体として存在する温度領域が狭い(グラフ曲線の谷が深くない)ため、原子同士の結合が弱く軟らかい。原子の振動が大きいと熱膨張率も高くなる。一方、ニッケル(Ni)は、原子間の距離が短く固体の温度領域も広い(グラフ曲線の谷が深い)ため、原子の結び付きが強く硬い。弾性(原子が元の位置に戻ろうとする力)も高くなる(図6)。そして銅(Cu)はその中間的性質を持つ。また、原子間距離が短いほど原子のサイズは小さくなり、温

度が上がっても溶けにくい(鉛328、銅1,085、ニッケル約1,455)。

原子はグラフの谷から山を超えると、新たな原子と結び付いて変形することができる。従って谷の深さは変形するときの抵抗力を表している。例えば、ピンポン球をバウンドさせて、谷の壁を越えて移動するために必要な力を考えるとわかりやすい。このように、図6は金属のさまざまな性質の違いを端的に表している。

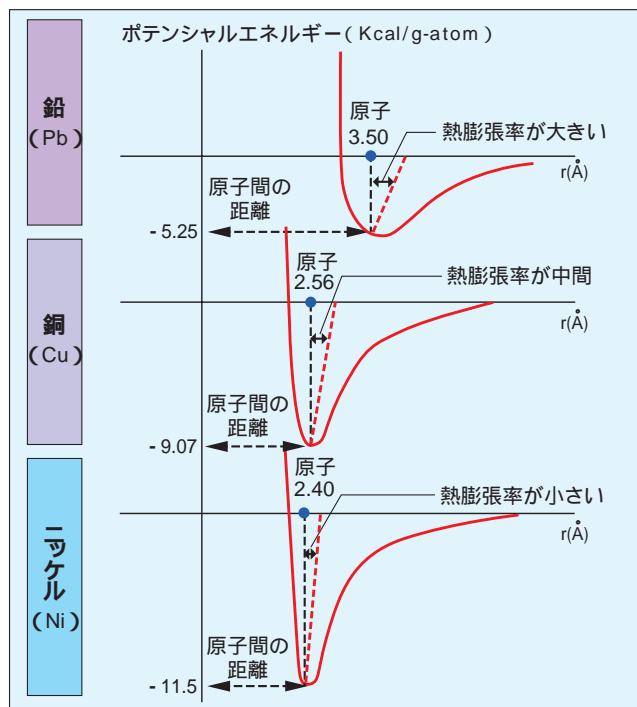
結晶格子がさまざまに変化する 珍しい金属「鉄」

次に、金属の中でも、「遷移金属」と「鉄」の特徴を見てみる。先述したように、「六方最密充填格子」と「面心立方格子」は結晶の成り立ちが似ており、原子の充填率も変わらない。鉄の結晶構造でもある「体心立方格子」は隙間が多く、結晶構造に大きな違いがある。

なぜ特殊な原子の結び付きとも思える「体心立方格子」が生まれるのだろうか。周期表の中間に位置する遷移金属の「体心立方格子」では電子が回る「d軌道」の影響によって結晶構造が決まる。「d軌道」は5種類あり、それぞれの軌道には2個ずつ電子が回っている。

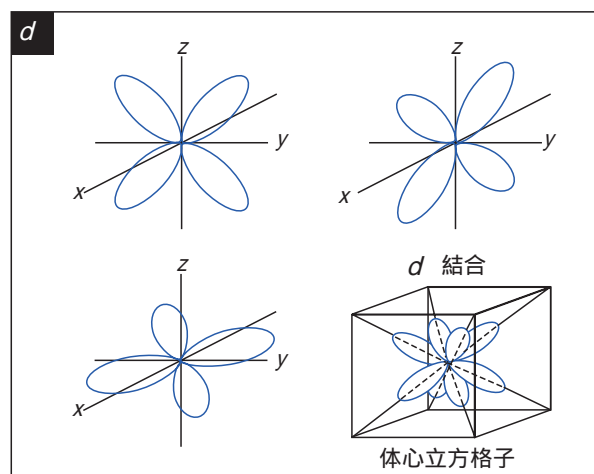
その5つのd軌道のうち、3種類が「体心立方格子」の原子結合を促す性質を持つ。例えば、鉄の近くのバナジウ

原子間の結合とそのエネルギー (ニッケル、銅、鉛の例) 図6

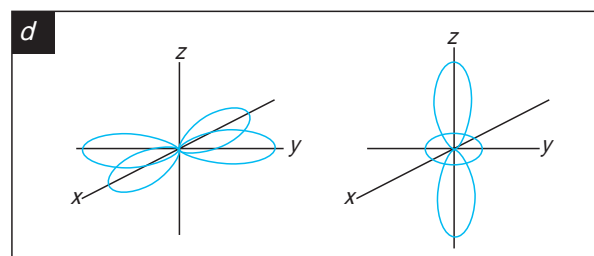


原子が原点にあるとき、もう一つの原子が接近すると、引力により低エネルギー(安定化)になるが、接近しすぎると反発により不安定になる。その結果、最もエネルギーの低いところで安定となる。

5種類のd軌道 体心立方格子を作る3つのd軌道 図7



その他の2つのd軌道



ムはその3つのd軌道だけを持つため、結晶構造が「体心立方格子」となる。電子の海に浮かぶ金属原子（イオン）は基本的に他のどの原子とも結び付くことができるが、電子軌道の方向性によって原子が結び付く「場所」が決まるため、このような特殊な結晶格子が生まれる（図7）。3つのd軌道の影響力が強い「体心立方格子」は、原子の位置を特定する力と原子同士を結び付ける力が大きい結果、原子同士が結び付く方向性が限定されるとともに、材質も硬くなる。一般に、「体心立方格子」を持つバナジウム、モリブデン、タングステンの原子間距離は短く曲線の谷が深い。これは原子同士を引き離すための力（凝集エネルギー）が高く、硬いことを意味している（図8）。

遷移金属の結晶構造を「周期表」で見ると、Yなどが始まる5周期目、6周期目3族より左から、「六方最密充填格子」「体心立方格子」「六方最密充填格子」「面心立方格子」の順番に並んでおり、これが遷移金属の一つの特徴だと考えられている（図9）。この流れで考えると、4周期目にある「鉄」は本来、「六方最密充填格子」や「面心立方格子」であってもいいはずだ。

しかし鉄は、常温から912 までは「体心立方格子」（鉄）で、それを超えると「面心立方格子」（ γ -鉄）になり、さらに1,394 まで温度が上がると再び「体心立方格子」になる特殊な結晶格子を持つ。固体状態での温度変化で結晶格子を変える（固相変態）金属はもともと少ないが、結晶格子が2度も変化する金属はさらに稀有だ。

その変態の流れを詳しく説明する。鉄は温度上昇に伴って原子の振動が大きくなり膨張していく。912 の段階で結合が硬く特定方向に突っ張っていた体心立方格子が解放され、原子の充填率が高い面心立方格子になるため、変態の瞬間に一時的に体積が減少する。氷が水になると体積が減る現象と原理は同じだ。そして1,394 まで上がると、結晶格子の熱運動が激しくなり、原子間の隙間が必要になるため再び体心立方格子に戻る（図10）。

また、鉄は電子が回る向き（スピン）が揃っているため磁石になりやすい（強磁性）が、温度が770 まで上がるとその向きがバラバラになり磁石ではなくなる。鉄の特殊な変態は、このような原子間の磁氣的結合力的変化によっても誘発されると考えられている。

次号では、こうした特殊な結晶格子と珍しい変態現象が生み出す、鉄の多彩な化学的性質を検証しよう。

監修 新日本製鉄(株)フェロー 伊藤 叡 (いとう・さとし)

プロフィール

1946年生まれ、福岡県出身。

1974年入社。2001年よりフェロー。

2003年 4月より、先端技術研究所長。

1991年：米国ASTM (American Society for Testing and Materials) SAM TOUR Award受賞

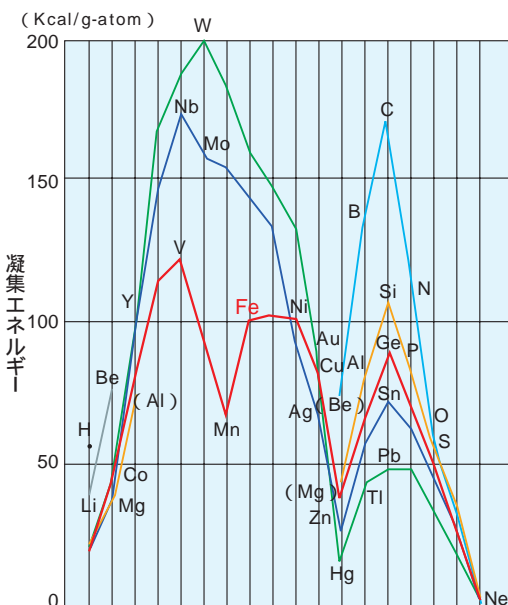
1992年：新技術開発財団 市村賞 貢献賞受賞

1998年：鉄鋼協会 西山記念賞受賞

2001年：文部科学大臣賞 科学技術功労者賞受賞



原子の凝集エネルギー 図8

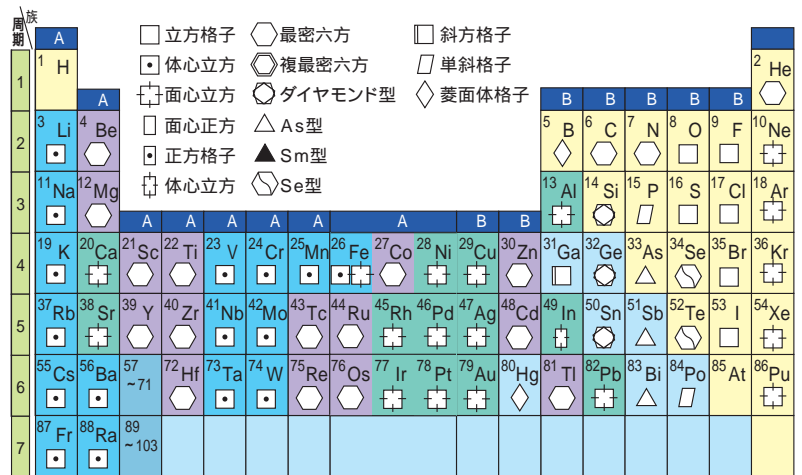


一般に体心立方格子を持つ遷移金属（図9 参照）は、大きな凝集エネルギーを持つ。鉄はこうした中では変わりものだ。

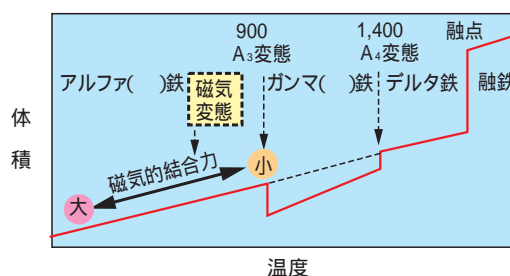
また、鉄やマンガンは本来の六方最密充填格子や面心立方格子と異なるため、5周期目、6周期目のような山を描かない。

— 4周期目 — 5周期目 — 6周期目

周期表に見る遷移金属の結晶格子 図9



温度変化による鉄の変態と体積の推移 図10



鉄は温度とともにアルファ鉄、ガンマ鉄、デルタ鉄と2回固相変態する。A₃変態のように加熱に際して体積収縮する例は珍しい。