

金属の中の鉄(2)

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。

今号では、鉄のつくり込みについて、変幻自在な特性を解説しながら、鉄鋼材料開発の今後の可能性を展望する。

結晶格子の変化が「鉄」の変幻自在な特性を生む

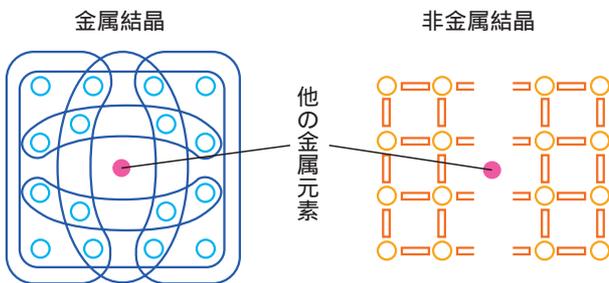
セラミックスなどの非金属は、結晶格子間に異なる原子が混ざると、原子の結合がすぐに切れてしまう。しかし、金属の結合では原子が動きやすく、異なる原子の入り込みによる不規則状態を結晶全体で緩和するので、異なる原子が混入しても破断しにくい(図1)。鉄は、こうした金属ならではの特徴に加えて、前号で説明した特殊な「変態」(格子の組みかえ)により、化学元素の取り込み方に他の金属とは異なる特徴を持つ。鉄の“変幻自在”な性質はこの特徴を利用することで生まれる。

金属に炭素などの化学元素を混ぜたとき、一見、原子の充填率が低く原子間のすき間が多い「体心立方格子」(充填率68%)の方が混ざりやすく思えるが、実は「面心立方格子」(充填率74%)の方が混ざりやすい性質を持つ。「面心立方格子」はすき間の総量は少ないものの、形状的に原子間の空間が広く等方的で、原子の直径の約40%までの大きさの球(原子)を入れることができる。一方、「体心立方格子」はすき間の総量は多いものの、原子間のすき間は極端に潰れた円盤状にならざるを得ず、その厚さは原子直径の約15%にすぎないため、炭素などの小さな他原子でも均等に入れるのが難しい(図2)。

常温で「体心立方格子」の結晶構造を持つ金属元素の中で、温度を上げると「面心立方格子」になる物質は「鉄」のほかにはない。鉄は、912以上の温度で「面心立方格子」(鉄、オーステナイト鋼)であるときに炭素を多く取り込む。その後冷えて「体心立方格子」に変化すると、原子間のすき間が偏って小さくなる。その結果、入り込んだ球状の炭素原子を無理やり鉄原子間に収容しようとする、炭素原子は圧縮されたコインのように潰れた状態にならざるを得ない。そして、炭素原子が元の形に戻ろうとする反発力で結晶格子に歪みがかかり、結晶組織全体が硬くなる(マルテンサイト変態)(図2)。

この鉄特有の現象があるからこそ、他の化学元素などの異物(歪み)を入れて、原子間のすき間を埋めて材質を硬くすることができる。例えば、日本刀は、炭素が少なく軟らかい鉄を間に挟み、炭素の多い硬い鉄を外側に張っているが、高温の鉄を水で冷やす「焼入れ」によって炭素の多い外側の鉄の結晶組織をマルテンサイトにして、硬いが折れにくい品質をつくり込んでいる。こうした材質のつくり込みは鉄ならではの妙技だ。面心立方格子だけを結晶構造とする金属(銅など)では、焼入れのような硬度を高める手法は使えない。

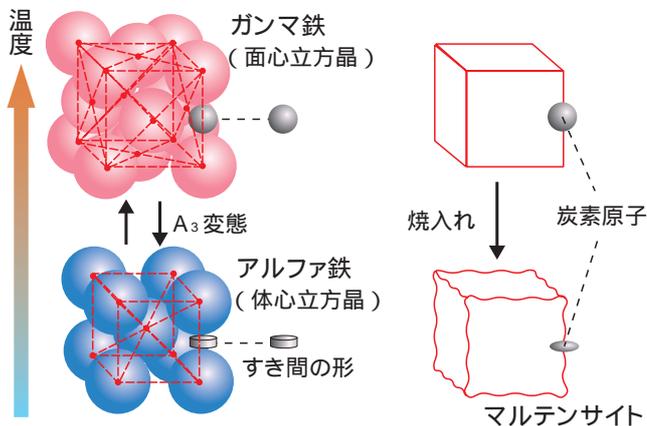
金属と非金属の原子結合の模式図 図1



金属結合は結晶中に不規則なところができるので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。

面心立方と体心立方のすき間比較と、炭素が入ると硬くなる鉄の結晶メカニズム 図2



ガンマ鉄では鉄原子のすき間に炭素原子が入りやすい。しかし、アルファ鉄ではすき間の形がつぶれていて、炭素原子が入りにくい。

鉄の焼入れ
炭素原子を無理に収容した状態となり、著しく硬くなる。

元素との「親和力」が高い鉄

金属元素の外殻電子軌道を示す化学式は、銅は「 $3d^{10}4s^1$ 」、鉄は「 $3d^64s^2$ 」と表す。「 d^0 」は、遷移金属の中でも銅(Cu)や亜鉛(Zn)のように5種類のd軌道の全てが埋まっている(電子10個)ことを示し、s軌道の影響が大きくなる。すると遷移金属でありながらpメタルの性質に近くなる(図4 B、Bの2列)。「 d^6 」とは5種類のうち1種が埋まり、他はまだ1個ずつの充填率(電子6個)の電子軌道だ(図3)。このような状態では、3種類のd軌道の影響が大きく、「体心立方格子」になりやすい。

遷移金属の中でも周期表の右に行けば行くほどその傾向が強くなる(図4)。こうした解釈をすべての遷移金属に当てはめることはできないが、金属の性質や位置付けを仮定する上での一つの指針となる。

また、d軌道に空きがある金属元素は空いた場所に電子を埋めようとしてd軌道の性質が表れるため、鉄は原子の結合力が強く、強度が高い(図5)。一方、d軌道が埋まっている銅や亜鉛は鉄に比べ強度が低くなる。さらに鉄は、地球上の金属元素の中で最も多く存在し、他の化学元素と融和する「親和力」を持つが、酸素や硫黄などと結び付いた化合物として地表に多く存在していることがそのことを裏付けている。

このように鉄は、他の化学元素との結合力は強く、また簡単に合金化でき、材料の特性を自在に操ることができる。例えば、鉄に「面心立方格子」であるニッケル(Ni)を溶かして温度を下げていくと、鋼材自体が「面心立方格子」になりやすい状態になり、「体心立方格子」となる変態温度が下がる。そうすることで、常温でも磁性がない「面心立方格子」の鋼材(ニッケル系ステンレス鋼)を作ることができる。

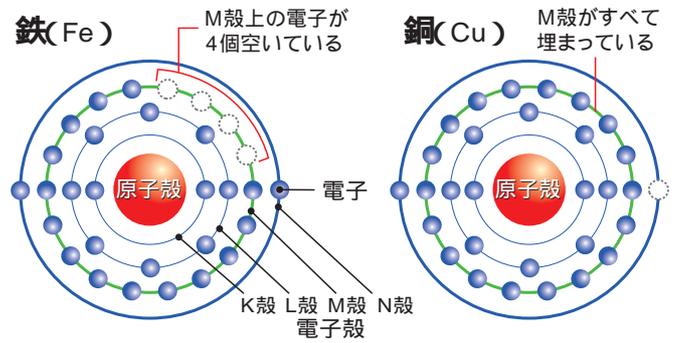
逆に、「体心立方格子」のクロム(Cr)を入れると、変態温度が上昇し、温度が上がっても「面心立方格子」になりにくくなる。鉄は合金化と温度のコントロールによって「体心立方格子」と「面心立方格子」を自在に発現させ、多様な特性を持たせることができる唯一の金属材料だ。

微量元素を組み合わせ 特性をつくり込む

これまで説明した通り、比較的に変形しやすい「金属結合」の中でも、鉄は図5のように原子間距離とエネルギーの相関を表すグラフの谷が深いため、原子同士の結合が強く、変形時の抵抗力(弾性)もある程度持

鉄と銅の電子配置

図3



M殻(3番目の電子殻)のs軌道に2個、p軌道に6個、d軌道に6個、全14個入っていて、4個空きがある状態。

M殻のs軌道に2個、p軌道に6個、d軌道に10個、全18個すべてが埋まって、N殻のs軌道に1個空きがある状態。

主な元素の周期表

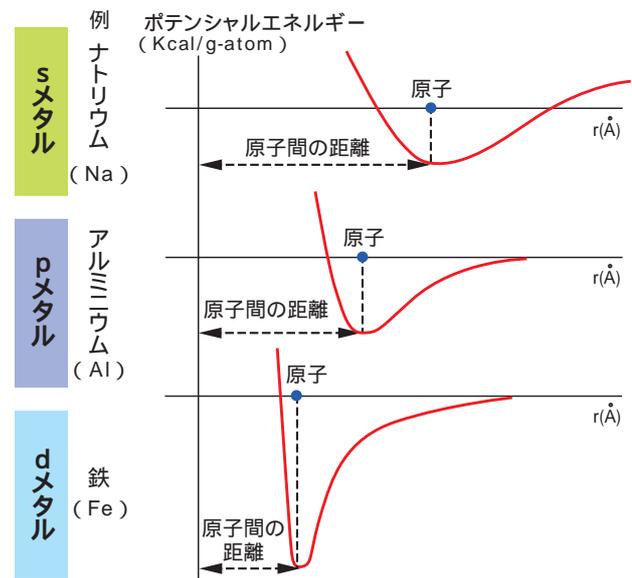
図4

A																		B										He							
1	H																											2							
3		4																5		6		7		8		9		10							
Li		Be																B		C		N		O		F		Ne							
11		12		A										B		B		13		14		15		16		17		18							
Na		Mg												Al		Si		P		S		Cl		Ar											
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
55		56		57		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs		Ba		~71		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
87		88		89		~103																													
Fr		Ra																																	

■ アルカリ金属 (sメタル) ■ 遷移金属 (dメタル) ■ (pメタル)

s、p、dメタルのエネルギー図

図5



dメタルはポテンシャルエネルギーが深く、結合が強く、硬い金属となる。sメタルはポテンシャルエネルギーが浅く、結合力が弱く、軟らかい金属となる。pメタルはその中間。

っている。それは微量の固溶する化学元素を混ぜるだけで、さらに材質が硬く強くなりやすいことを意味している。アルミニウム（Al）は原子同士の結合が弱くもともと変形しやすいため、少々の化学元素を加えても鉄ほどには硬くなりにくい。

実用材料として金属の強度を高める場合、微細な化合物を析出させて結晶の変形と滑りを止めて強度を高める手法（析出強化）がある。アルミニウムは、アルミ・マンガン化合物のような金属間化合物を作らなければ、変形のもととなるアルミ原子の動き（滑り）を止めて材質を強化することができないので他の化学元素の添加量が多くなる。

鉄では、チタンなどの微量な金属元素の「酸化物（析出物）」を鉄結晶内に生成させることで、高強度材料をつくり込むことができる。また一方、その化合物の量や大きさ、組成をコントロールすることで強さとは反対に、加工しやすくすることもできる。例えば、自動車鋼板に使われる「IF（Interstitial Free）鋼（極低炭素鋼）」のような軟らかい（加工性が高い）特性を目指す場合でも、チタンをわずか0.01%加えるだけで変形の邪魔となる炭素や窒素を化合物として固定化（無害化）して、高純な母材の鉄原子を滑り変形しやすくすることもできる（図6）。

このように鉄は、自由度の高い金属結合特有の性質により、変形しやすい特性を持ちながら、特殊な結晶組織の変態現象と、ごく微量の元素による固溶や析出強化などの化学的手法によって、強度や粘り、軟らかさを自在にコントロールできる特殊な金属だ。見方を変えれば、その独特な変態現象や結合特性を発見し、それを活用した人間の知恵が、鉄を利用価値の高い「ハイテク素材」に進化させたと言える。

金属全体から見ると夢が広がる 「鉄」の世界

金属結合の世界では、現在でも原理・理論として解明されていない多くの現象がある。材料研究の歴史が長い鉄でも、まだその技術的進歩は「経験先行型」だ。

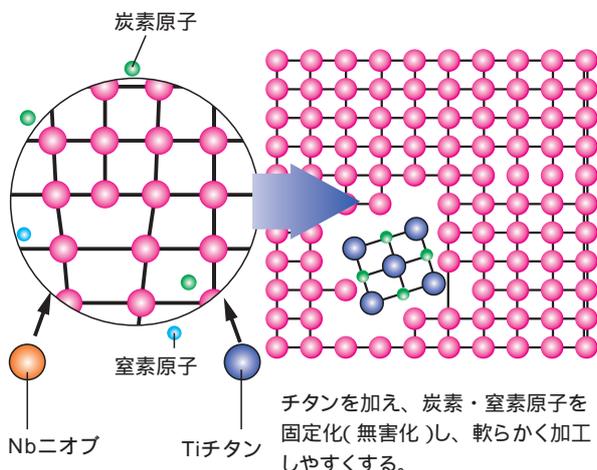
もともと鉄は、4～5世紀に中国・韓国から鉄錠などの原材料として日本に伝わるとともに、砂鉄精錬（たたら製鉄）が始まったと言われている。現在でも世界的に品質が高く評価されている「日本刀」は、高温で鉄を溶かすことができなかったため、不要な化学元素や不純物を叩いて取り除き、木炭と酸素による加熱で炭素の出し入れを行い、特性をつくり込んでいた。鍛冶屋が刃紋の模様で材質を見極めるように、長年の歴史で経験として培われてきた技術だ。現在、鉄の世界で頻繁に使われている「状態図」（図7）を見ると、そうした経験で培われた工程の必然性と合理性を裏付けることができる。

また、19世紀に活躍したイギリスの物理化学者ファラデー（Michael Faraday）は、銀なども含めあらゆる金属と鉄を混ぜた。現在では、鉄と銀が溶け合わないことは周知の事実だが、こうした挑戦の積み重ねによって現在の鉄鋼技術の知識が蓄積されてきた。例えば、錆びにくい鉄（ステンレス）は開発当初、錆を防ぐ性質を持つクロムを大量に加えたがすぐに錆びてしまった。その後、原因が炭素にあることを発見して炭素を除去する技術開発を進め、現在では約0.01%以下まで炭素を減らし、クロムの薄い表面皮膜で錆を防ぐことができるようになった。

こうした経験に基づく金属材料研究を通して、鉄の特異性や他金属との親和性、特性変化のメカニズムが理解され、現在では常識となっているクロムやニッケルとの合金化な

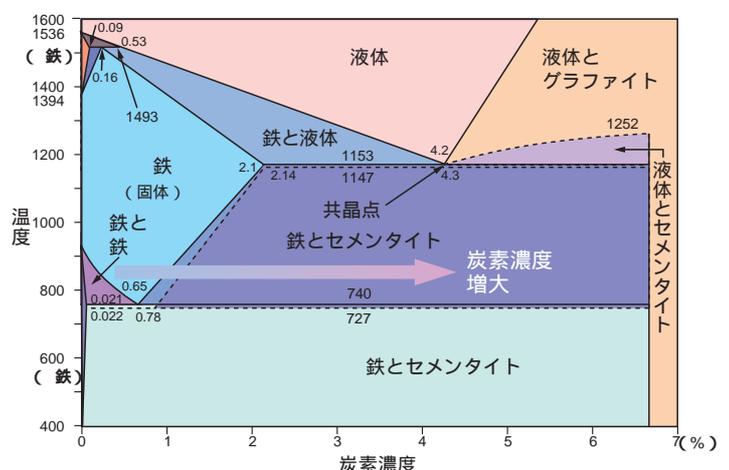
IF鋼の炭素・窒素無害化のメカニズム

図6



鉄と炭素の状態図

図7



ど、鉄鋼の新たな知恵が生み出されてきた。

橋梁用鋼線では、450 で溶融亜鉛めっきを施す際の強度低下をおさえることが重要だ。450 の熱が加わることで、伸線加工後に層状組織のセメンタイトが球状化して太くなり、破壊されて、強度低下の要因になる。

それを抑制するには、シリコン(Si)とクロムの添加が有効だ。例えば、「アトムプローブ」によるナノオーダーでの組織解析によると、シリコンは、セメンタイトとフェライトの界面(境界)に集まる性質がある(濃化)そして球状化の抵抗となり、溶融めっき時の強度低下を防ぐことができる(図8)。

明石海峡大橋では、線径5mm、Si0.9%、1,800Mpa級の鋼線を127本束ねたストランドを290本束ねてメインケーブル(直径約1.2m)が作られた(図9)。

この1本1本の内部には、図8に示すナノメートルサイズのSiで強化されたセメンタイト層状構造が作り込まれ、

4kmもの長さとなっている。そして、総計5万tのケーブル重量を構成している。

こうした金属結合などの「ナノ」の世界を制御する匠の技術を、高度かつ巨大な設備技術、いわば「トンのモノづくり」に置き換えていく。それが鉄の技術に他ならない。

鉄材料の世界を考える時、化学結合や金属結合の知識をベースに「現象」に対する感覚的なイメージが理解の一助となる。極端に言えば、自分が「鉄原子になったつもり」で現象を想像し、さまざまな物質と対話して考えることで金属材料研究の本質に迫ることもできる。

今後も、鉄鋼材料開発は、不純物を微細除去した純度の高い鉄の世界、他元素を微量もしくは大量に利用して特性を引き出す鉄の世界、そしてこれらを大量に精緻につくり込むことにより、実用材料としての新たな領域・可能性を広げ続けていく。

鉄 さらなる大きな飛躍の可能性

以前、金属、セラミックス、ポリマーという3大素材を比較しつつ、金属の特徴を解説してきました。今回は金属の中でも、とりわけ鉄の特徴を物理化学的に考察することを試みました。鉄は最も安定した原子核を持つ元素で、地球の歴史の中でも第一世代の星の創造の行き着く先でした。

ところが、その性質を周期律表に従ってみていくと結晶変態などかなり変わり者の所がありました。しかしこの性質の故にこれまで多様な特質を編み出してくることができたものと考えられます。これほど多量に使われ、多様な特性を持ちうる金属はないでしょう。

鉄の化学結合は約10,000MPa以上の理論強度を持ちますが、実用鋼としてはまだその半分も示していません。鉄の飽和磁化は $Fe_{16}N_2$ のような化合物にすると、さらに倍にできる可能性があり、モーターの大きさもかなり小さくでき

るはずですが、安定化合物の製造に成功していません。

このように鉄はまだ大きく飛躍できる性質を内包しています。今後のチャレンジに期待されるところが大きいと考えています。

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2006年3月まで、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

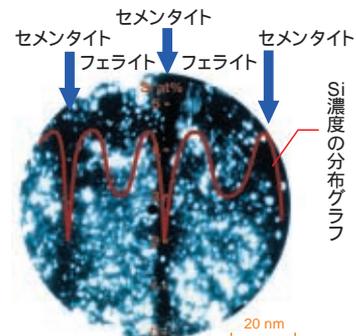
1998年：鉄鋼協会 西山記念賞受賞

2001年：文部科学大臣賞 科学技術功労者賞受賞



セメンタイトの球状化抑制メカニズム

図8

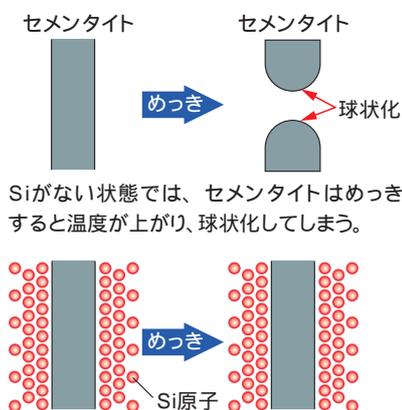


Si濃度の分布グラフ

20 nm

アトムプローブで観察されるナノオーダー1個1個の組織にSiの濃度分布グラフ(赤線)を重ね合わせた図。Si原子はセメンタイト/フェライト界面に偏析している。Si濃度分布、組織はアトムプローブの結果を元に作成した。

Siがセメンタイトの球状化を抑制する模式図

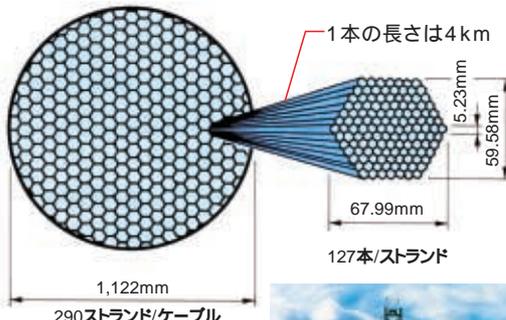


Siがない状態では、セメンタイトはめっきすると温度が上がり、球状化してしまう。

Siがあると、バリアの役割を果たし、めっきの際セメンタイトの球状化を防ぐ。

明石海峡大橋 メインケーブルの断面

図9



明石海峡大橋

