

随 想

鉄の七不思議

増 子 昇*

われわれは現在、文明史上の区分で言うところ鉄器時代に生きている。鉄が文明を支える材料として長い間さまざまな用途に使われてきたのは、通常の自然科学の常識とは異なる、いわば“不思議な”性質をもっていることに由来しているからであると私は考えている。私が“非鉄”を専門とするがゆえに、気になるにすぎないのかもしれないが、このような視点に立つと、材料の王者である鉄とその他の材料との差が改めて認識される。

ここで拾いあげた特異な性質は、七不思議という語呂合わせに引きずられてはいるが、次の七項目である。中には、あるいは鉄の方が“正しい”ので他の材料が不思議なのだ、というのものもあるかもしれないが、広く鉄を理解していただくための話題提供と、鉄の専門家の方々にも、いささか常識を持つていただこうというのが意図である。

以下思いつくままに、どんなところが不思議で、それが鉄のどんな特徴のもとになっているかを述べる。図表や出典を明記せずに、あるいは思い違いがあることを恐れずに書かせていただくことを、お許しいただきたい。

I 鉄は原子番号が高いにもかかわらず多量に賦存する。

鉄は宇宙全体での元素の存在比で8番目の元素である。(原子番号14番以内に7番目までが入り、少し跳んで26番の鉄となる。鉄より原子番号の高いもので鉄より存在比の大きいものはない)。また地球全体の32%は鉄で酸素の30%を抑えて1位であり、地球は鉄の星と言つて良い。地殻での存在量(クラーク数)は5%が鉄で酸素、シリコン、アルミニウムに次いで4位である。

原子核の質量欠損を調べると、核子当たりの核の結合エネルギーを知ることができるが、質量数に対するプロットは、鉄の辺りで最大となっており、鉄よりも軽い元素では核融合で、重い元素では核分裂で、それぞれエネルギーを放出することがわかる。鉄がこのような、安定な元素であることが一つの原因ではあろうが、一般の常識は、原子番号の低い偶数元素が多く存在するということにある。

地球に多量にある元素を毒とするような生物は地球上に発生しえないということを考えると、鉄はどんな生物

とも共存できる。この点では鉄は、環境の重金属汚染といった問題とは無縁である。現在さまざまな新機能材料が話題になっているが、幸いなことに、たいいていの機能は鉄合金でも賄える。環境との共存と広範な賦存の観点からみても、材料における鉄の王座は将来とも揺るがないものと期待している。

II 鉄の製錬では、酸素を大量に使つて還元反応を行っている。

鉄は鉄鉱石を還元して製造する。しかし現実の鉄の製錬では、大量の酸素を消費して、酸化反応を行っている。現在鉄鉱石から銑鉄1tを作るには、炭素が0.45t必要である。この炭素は、COとCO₂の比で約1:1組成のガスを生ずるとすると、酸素の必要量は、

$$0.45 \times (16/12) \times 1.5 = 0.9 \text{ t}$$

となる。これは630 Nm³の酸素、3000 Nm³の空気に相当する。

製鉄の歴史は、風の技術の歴史である。鉄の熔鉱炉は、Blast Furnaceであり、まさに風炉である。明治17年に、日本で初めて出版された冶金の教科書である涅氏冶金学には、《噴気直立窯》と訳されている。古く13世紀には、ライン河の流域で、粉屋の組合と鉄屋の組合とが、水利権を巡つて争つたという記録も残っている。当時は水車で送風することが、最新技術であつた。

太陽炉を建設して、その焦点に純粋な酸化鉄を置くと、3500 K以上で酸化鉄は金属鉄(気体原子)と酸素とに解離する。ここで生成したガスを再結合させずに分離凝縮させることができれば、太陽エネルギーで鉄と酸素を製ることができる。何も鉄を作るのに酸素を消費しなければならぬわけではない。

しかしこの方法は、理学的には意味があつても、工学的にはナンセンスである。鉄ができて10⁻⁶gでは工学的でない、どうしても10⁶gないと問題にならない。量、時間、資源、といった有限の境界条件のもとで解を見付けるのが技術である。還元反応を行わせるのに、酸素を大量に使うという一見矛盾した技術は、幸いにも鉄では成立するが、アルミニウムでは絶対に成立しない。

製鉄のみならず、製鋼でも酸素、それもわざわざ電気エネルギーをつかつて分離した純酸素が使われる。昔は、製鋼ではFe₂O₃の酸素をうまく利用していた時代もあつたが、近年はすべて酸素製鋼である。これも技術が時間、量、製品純度といった外的条件に束縛されている結果といえる。

III 鉄の二価酸化物(ウスタイト)は自然には産出しない。

本来自然界に産出しない鉱物は名前を貰えないことになっているが、ウスタイト(FeO)は、例えばLANGEの

* 東京大学生産技術研究所 教授 工博

Handbook of Chemistry の鉱物の表の中にはとりあげられていない。ウスタイトは 560 °C より高温で安定であるが、低温ではマグネタイト (Fe_3O_4) と α 鉄 (Fe) とに分解する。金属と酸素の二元系では、このような共析変態は他にあまり例が無い。

これはどうやら、マグネタイトが異常に安定であるということによるものらしい。このことは、酸化物フェライトという一群の三価の鉄と二価の遷移金属との化合物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ を生み出し、特色のある磁性材料として大量に生産されている。磁性流体もマグネタイトの 5 ナノメートル程度の超微粉末の分散系である。

IV 鉄は低温で再び体心立方構造をとる。

この項は、最も重要であるから、きちんと引用しておきたい。「一つの元素が一つ以上の結晶形をとることができる場合、体心立方構造が高温で安定であるという一般的な傾向がある。これは体心立方のようにどちらかといえば稠密でない構造では原子の熱的振動の振幅がある方向で比較的大きいということを考えれば理解できる。振動のエントロピーが大きくなると、自由エネルギーの TS の項が高温で大きくなるため G の値を下げるのである。ルテニウムやオスミウムとは対照的に鉄が低温において再び体心立方となる理由については推論的な説明が提出されているが未だ定量的には解明されていない。」

【ヒュームロザリー：「鉄鋼物性工学入門」平野賢一訳】

このように $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態があるから、パーライトの共析変態が存在し、そのゆえに“鋼”が存在する。面心立方構造から、体心立方構造とセメンタイトへの共析変態が、鋼に特有の多彩な熱処理技術を生み出している。

V 鉄はマルテンサイト変態で硬くなる。

マルテンサイト変態という言葉は、鉄の技術から生まれたのであるが、“無拡散変態”という特徴を持つ固相変態は非鉄の材料にも多く発見されている。形状記憶効果の主役を勤める現象としても近年盛んに研究されているが、本来マルテンサイトは軟かいものであり、硬いマルテンサイトは鋼にだけ見られる特殊なものであるらしい。

もちろんこの不思議さのゆえに、鉄の刀は硬い刃を持つことができ、古代における民族の興亡の歴史の主役たりえたのである。ヨーロッパの十字軍の騎士たちに希求されたダマスク刀に見られるダマスク模様の再現 (Damascening) を求める鍛冶師たちの情熱と努力が、金相学を生み出し、材料学の基礎を築いたのである。

VI 鉄は自然環境で進行性のさびを生ずる。

普通の金属材料の使われ方の原則は、裸で使えない所

には使わないということであるが、鉄鋼材料だけは錆びると知りつつ使うということになる。あるSF作家は「月は技術者の天国である。なぜなら鉄が錆びない」と書いたが、水と酸素のどちらが欠けても鉄はさびないが、人間も生きていけない。人間の生存環境で使う鉄はさびる宿命を負っている。

常温の乾燥空気中での金属は数ナノメートルの厚みの酸化物の超薄膜を生成して酸化反応の進行が止まり、金属光沢を失わない。しかし水の存在下ではこの薄膜は不動態皮膜、塩基性塩皮膜、さび皮膜の3通りに変質するが、鋼だけが残念なことながら進行性さび皮膜に変質する。高アルカリ溶液や強酸化性の水溶液では鋼の不動態皮膜が安定となり、耐食性を獲得できるが、自然環境でさび発生を抑えるにはステンレス鋼まで合金化する必要がある。

三価の鉄の酸化物とアルミニウムの酸化物とはお互いに対応する同形の結晶を作ることが知られている。アルミニウムに比べて重要な差は三価の鉄の酸化物が水溶液中で還元溶解する性質をもっているということで、現象論的にはこの性質が進行性さびを造る原因である。

もつとも自然環境での裸の鋼の腐食速度はオーダーとしては1年間に0.1 mmの程度であり、レールやマンホールのように裸で使う例がないわけではない。ただし裸で使う場合には“鉄は錆で減らすより研いで減らせ”とか“働く鉄は錆びない”といった人間くさい教訓を生み出す。

VII 純金属の性質の解明に関しては鉄は最も後れている。

現在市販されている純鉄は高々 4-nine であり、水素処理といったことで侵入型元素の C, N, O を除いたとしてもせいぜい 5-nine 止まりである。これだけ大量に使われている金属でありながら 5-nine 純度のものが市販で入手できないということはやはり不思議なことである。体心立方構造と侵入型原子の複雑な挙動とで、純鉄の機械的挙動は一般常識と逆に、ある温度域では純度が高いほど降伏応力が高くなったり、固溶軟化と呼ばれる現象が生ずる。【木村 宏：金属 54, (1984) 3, p. 66】

大量生産プロセスから生まれる極低炭素鉄の系統ではインタースティシャル・フリー鋼とかマイクロ・アロイイング鋼とかいう耳新しい動きが現れて鉄基材料の機能の拡大に貢献している。純金属の性質はわからないが、次々に新しい工夫の材料が誕生してくるということは疑いもなくわが国の鉄鋼メーカーの技術水準の高さを示すものであるが、それを当然と考えるか不思議と考えるかは技術というものの考え方の差に委ねられることになる。