

地球史における鉄の元素機能：鉄の元素戦略

田村 元紀*

東京工業大学総合プロジェクト支援センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 1 (2011), pp. 1-4
Special Issue on Toward New Perspective for Realization of Functionality in Elements
© 2011 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Realization of Functionality of Element Iron from a View Point of Evolving Earth

Motonori Tamura*

The Research Project Support Center, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

Functionality of element iron is reviewed from a view point of evolving earth and life. Energy conversion of oxidation–reduction reaction of iron ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) is important for life of some bacteria and this has been continued for more than 10 billion years. Furthermore, iron has been saving life on earth by geomagnetic properties by positioning on earth's core. This most abundant metal element iron has a lot of unique properties that can be not substituted by other elements. We have been utilizing iron–carbon materials as many kinds of tools because of those widely–controllable mechanical properties. Some of magnetic, mechanical, chemical and electric properties are well known but there may be a lot of unknown properties of element iron and iron materials. Further interdisciplinary studies are suggested.

(Received August 6, 2010; Accepted September 8, 2010)

Keywords: iron, oxidation–reduction, bacteria, transformation–induced plasticity, geomagnetic properties, superconductivity

1. はじめに

文部科学省で平成17年に元素戦略プロジェクトを立案した際に、初めに頭に浮かんだのが「鉄の元素戦略」であった。希少金属資源を使わずに組織制御により様々な特性を造り込むのは日本鉄鋼業の先進技術である。結晶粒の微細化で高い性能を得ようとする国家プロジェクト(例えばスーパーメタルや超鉄鋼プロジェクト)も取り組まれてきた。希少金属の元素機能の研究は鉄のようなベースメタルの研究と一体で進めることでさらに新たな展開をするのではないだろうか。「鉄の元素戦略」と改めて研究領域を宣言しなくても鉄鋼研究者は少なからず関わっている。しかし組織制御一つとっても体系化するにはあまりに大きな課題である。

東京大学の鉄展¹⁾の企画に携わった際、生命と地球という大きなタイムスケールで鉄の機能を考える機会があった。地球史のなかでは鉄の様々な機能が刻印されているが未解明な部分も多い。鉄の機能の研究は、金属学や化学だけでなく、生物学、地球科学、物理学や社会科学といった多くの学問領域に関わることを痛感した。

鉄は地球生命と深い関わりを持ちどこにでもある元素で一般構造材料として多用されているが、他の金属元素と異なる特異な特性がある。宇宙や地球、生命、人類の歴史を考えると、様々な側面で鉄が重要な役割を果たしてきた。地球の重

量の1/3は鉄であり、鉄が磁場を形成し有害な宇宙からの放射線を退け、生物が地表面で暮らすことができる。血液中のヘモグロビンは鉄を中心とした構造であり、酸素を体の隅々に運ぶ。人類の経済や産業は鉄鋼の強度を活かした道具や建築物を利用することで発展してきた。

最近、超伝導や触媒の分野で鉄を含む化合物の新たな特性が報告され話題を呼んだ。大量に存在する鉄は希少金属資源確保の問題からは遠い存在に見られるかもしれないが、鉄の潜在機能を見出し有効に活用することで、希少資源の有効利用にも通じ、ひいては元素戦略の新展開が図れる可能性がある。

2. かけがえのない存在

鉄は地球生命の維持という側面で、かけがえのない存在である。地球の46億年の歴史で、磁場の形成や生命体の酸素呼吸エネルギー伝達に重要な役割を果たしている。

地球上の生命は鉄の磁性により宇宙からの有害な放射線から守られている。地球の内部構造は、内核(固体鉄)、外核(溶けた鉄)、マントル、地殻に分類されるが、地下2900mより深い外核が磁場を作り出している。溶けた鉄の流体が磁場のなかを運動すると起電力が発生し電流が流れる。その電流が新たに磁場を作りさらに磁場を強めるが、ローレンツ力などの反作用で一定の強さに維持される(ダイナモ理論)。太陽系では、磁場を持つ地球型惑星は水星だけで、体積で42%の鉄・ニッケルの核で構成されている。地球は17%で

* 現在：東京農工大学(Present address: Tokyo University of Agriculture and Technology)

あるので、水星は地球以上に「鉄の惑星」である。地質学的には過去何度となく地球磁場は逆転している。地球磁場の逆転や弱まりなどで高エネルギーの宇宙線や太陽からの高エネルギー粒子(太陽風)が増え紫外線量にも影響し生命を絶滅させるような危機的状況であったとも考えられるが、生物の大量絶滅とは同期していない。まだ完全に地球磁場の形成や維持の謎は解明されていない。

また、地球磁場は海洋と酸素の多い大気の形成に重要な役割を果たしている。太陽風プラズマを遮蔽することで、大気成分の宇宙空間への散逸を防いだ¹⁾。

ウェゲナーの大陸移動説の実証に重要な貢献をしたのも鉄である。鉄を含んだ磁性鉱物を使った古地磁気学により、海嶺を挟んで左右対称に磁場逆転の記録が残されていることがわかった。これにより、海洋地殻が形成され左右に拡大していることが実証できた。

生命がどのように誕生したかは、まだよくわかっていない。最初の生命体として特に可能性が高いと考えられるのは、海底における熱水循環を利用した好熱性細菌である。酸素がない嫌氣的な環境で、海水中に溶解する鉄イオンの酸化還元反応でエネルギーを獲得していたのであろう (Fig. 1)²⁾。40 億年前頃地球が冷えてきて海ができた。当時の海水は、原始大気に多量に含まれていた塩化水素のためかなり酸性であった。このため岩石中の鉄は海水中に溶け込んだ。鉄は、遊離の酸素が存在すると酸化されて不溶性になるが、その頃地表にはまだ遊離の酸素は存在していなかった。このため鉄は 2 価のイオンとして海水中に溶けたままでいることができた。このことが生命誕生や原始生命に有効に働いたと考えられる³⁾。

その後、酸素発生を行うシアノバクテリアが誕生した。シアノバクテリアの行う光合成反応によって発生した分子状の酸素は、海水中の鉄イオンと反応して酸化物として沈殿し縞状鉄鉱床が形成された。25 億年前から 19 億年前にかけての地層で大陸棚に堆積したとされるこの鉄鉱床が、現代社会での鉄鋼原料となっている。

人体の鉄の多くは血液中のヘモグロビンの中に存在している。体内に取り入れられた酸素の運搬、エネルギーを生成す

る上で電子の効率的な伝達を行うという意味において、鉄は極めて重要な役割を果たしている。酸素を受け取った細胞は、生物が栄養としてとった脂肪やでんぷんなどの炭水化物を燃やしてエネルギーを得る。この際、鉄を介して電子を受け取り、酸素でゆっくり燃料させる酸化還元反応を進めエネルギーを生み出している。このヘモグロビンによる酸素呼吸に人間を含む哺乳動物のみならず、ほとんどすべての動物が依存している。

人類による製鉄のはじまりは紀元前 1500~2000 年頃の西アジア地方における製鉄で、ヒッタイト人によるものが知られている。ヒッタイト帝国が、青銅の剣よりも切れ味の良い鉄剣と鉄製の戦車などを利用して強国エジプトを脅かしたことは有名である。その後紀元前 900 年頃にはアッシリア大帝国が鉄製農具を活用して農業生産力を増大させるとともに、鉄による武器を利用して勢力を広げていった。

鉄鋼を構造材として大量に製造し利用する高炉法や転炉法などの技術革新が産業革命を挟んで数多くなされ、20 世紀は鉄を制する者が国を制するとまで言われた。人類が鉄鋼材料を使い始めたあとで、コンクリートやアルミニウム、さらにはプラスチックや炭素繊維など、多くの新しい構造材料が使われるようになった。それにもかかわらず、先進国でも鉄鋼の消費量が低下することはない。現在も金属材料のなかで鉄の量は 95% を占める。これは、鉄に他の材料では置き換えることができない用途、機能があるからである。

3. 潜在機能

Fig. 2 に地球史における鉄の元素機能に関する代表事象を時間と長さの軸として模式的に示す。組織制御された構造材のみならず、地球磁場の形成から酸素呼吸を担う生命の維持など、鉄は、地球上の生命、人間の文明に密接に関わってきた。ナノスケールの現象の観察と理解が進んだのは最近である。「なぜ鉄なのか?」という疑問に答えるのが元素戦略の研究である。鉄は地球上に大量に存在し普及が最も進んでいる金属ではあるが、特異な元素機能を持っていることは明らかで、さらにその潜在機能についてはまだまだ解明が進んで

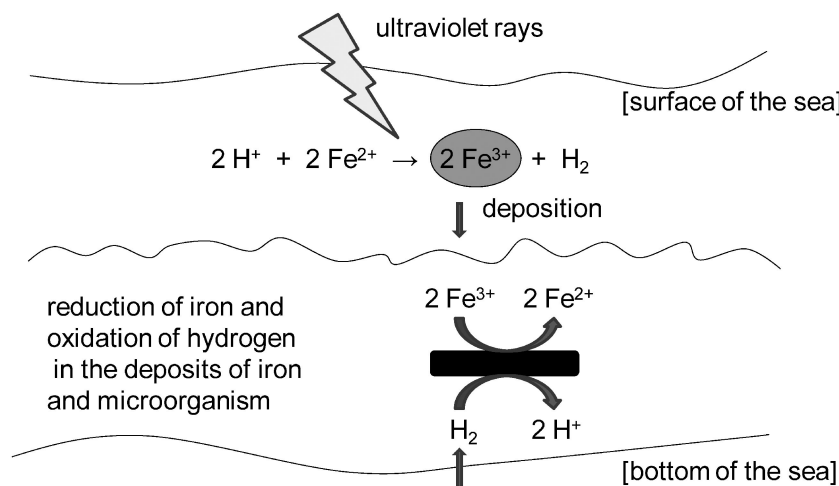


Fig. 1 Oxidation-reduction of iron by early microorganism.

いないと思われる。将来はさらに知識、技術が広がり、気候環境影響、マルチスケールで制御された構造材・機能材、ゼロエミッション製鉄技術、生物機能適合、鉄の潜在機能を利用した技術などが展開することが期待される。

鉄は宇宙で特異的に存在量が多い元素で、核融合の終端は鉄である。太陽系の元素の存在度を太陽スペクトルで調べると原子番号の大きな元素ほど存在度が小さい。この中で、鉄はその存在度が群を抜いて高い。原子番号の大きな元素ほど存在度が小さいという特徴は、恒星内部での元素合成が軽い核種を出発点として、重い核種がつくられていくためである。鉄が安定であるがゆえに、鉄ができた時点で恒星内部での元素合成は停止すると考えられている¹⁾。ただし、なぜ鉄がもっとも安定な原子核であるかについては、現代物理学では解明されていない。

鉄鋼にはフェライト、パーライト、ベイナイト、マルテンサイトといった様々な相変態があり、200 MPa~3 GPa という広範囲の強度レベルをカバーできる。延性が大きく安全な材料でヤング率も高く、降伏点や引張り強さを非常に高いレベルまで広い範囲で調節できる材料は鉄鋼のほかに見当たらない。他の金属構造材料は、鉄鋼のような変態が利用できず、鉄鋼における炭素のような便利な元素もないので、強度を高めるために他の合金元素を多量に加えなければならない。例えば、アルミニウムでは、用途により、銅、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などを添加した多種多様な合金が用いられる。

軟らかく加工しやすい鉄、薄くても強い鉄、一見相反する

機能を追求し実現してきたのが鉄鋼材料の組織制御の研究である⁴⁾。自動車車体を頑丈にしかも安全にするために高強度鋼板 TRIP (Transformation-induced Plasticity) 鋼が開発適用された。軟らかく変形しやすいフェライトのミクロ組織の中に残留オーステナイトやベイナイトといった硬い組織を分散させた。当初オーステナイトを室温で残留させるために Ni 等の合金が大量に添加されていたが、これを炭素で機能代替することが可能となり技術革新が進んだ。これは元素戦略のコンセプトが固まる半世紀も前に研究された「鉄の元素戦略」である。

鉄元素の電子軌道は、 $3d^64s^2$ で d 軌道に 4 個の電子の空きがあり、他の元素と親和しやすい。つまり、安定なエネルギーの状態が複数存在しうる。様々な元素と合金を形成し、その結果多様な性質を生み出している。ケイ素により耐熱性が高まり、ニッケル添加で粘りや強度が増す。クロムを添加すると耐磨耗性が高まり、チタンや銅の添加で耐食性が増すことは周知である。鉄が様々な元素と結び付き、様々な組織、結晶相を形成することで、これまで知られていない新たな機能を示す可能性がある。

ヘモグロビン中の鉄が機能するのは、鉄元素の特異な電子配列に起因している³⁾。鉄が 2 価でも 3 価でも配位化合物がほとんど同じ立体構造を持つことができる。両者の安定度の差は小さく、置かれた環境によって 2 価になったり 3 価になったりする酸化還元反応を無限に繰り返すことができる。呼吸や光合成に必要な電子の受け渡しに最も都合の良い元素であり、このような機能を有する元素はほかにない。コバル

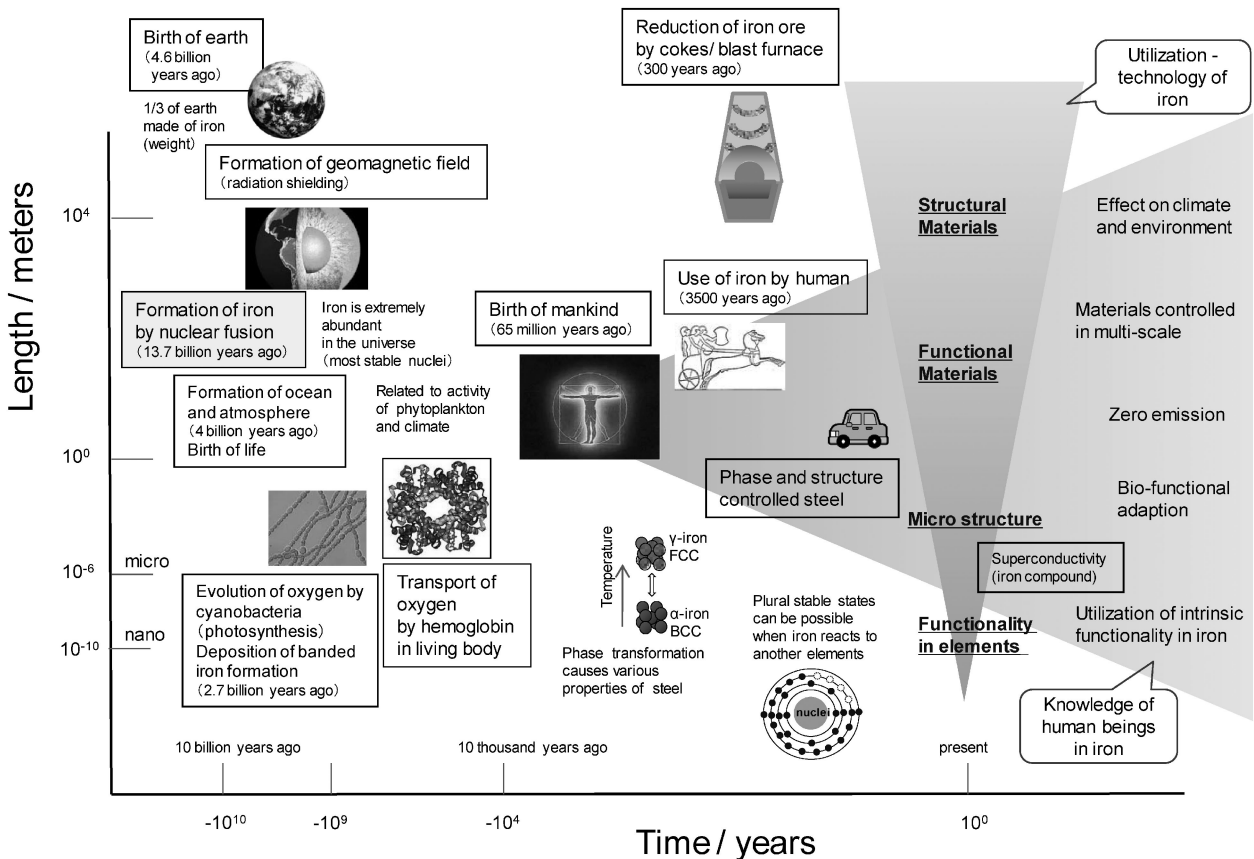


Fig. 2 Image of iron-planet.

トやニッケルは 2 価が安定であり、様々な原子価をとるバナジウム、クロム、マンガンなどは、不可逆反応であったり別の構造の化合物になったりしてしまう。銅の化合物も 1 価と 2 価で配位構造が大きく変わる。鉄の化合物は幅広い酸化還元電位を持ち環境の変化に応じて対応できるのが特徴である。

海洋鉄散布を使って二酸化炭素を削減しようとする研究がおこなわれている。これは、南極のアイスコアの分析から大気中の二酸化炭素濃度と鉄の供給量に負の相関が認められ、海水中の鉄濃度が低いと植物プランクトンの成長を制限するという仮説に基づく⁵⁾。鉄の供給によって海洋の植物プランクトンによる一次生産を促進し二酸化炭素を大気から吸収することをねらった。数々の実験で植物プランクトンに鉄散布の影響があることはわかったが応答性は実験によって異なり、二酸化炭素の吸収効果に関しては統一的な見解は得られていない。仮説の真偽やメカニズムは解明されておらず、今後の研究が期待される。

鉄には磁性がある。常温常圧で強磁性なのは、鉄、ニッケル、コバルトの 3 つしかないが、鉄は最も強く磁化されることが知られている。この現象はまだ完全に解明されていない。鉄原子の電子はある方向に回転しているものが多いために、鉄原子自体が小さな磁石のように振舞う。その結果、磁界の中では原子が同じ向きに揃い大きな磁石のように振舞う。この磁性は鉄の結晶構造に唯一無二の変化をもたらす。低温では結晶構造が密になるのが通常であるが、この磁性のために 911°C 以下では面心立方構造より体心立方構造が安定となり密度が下がる。

磁性を利用することで、人類は電気文明を築いてきた。発電機とモーターは人々の生活を一変させた。19 世紀は電気の世紀をいわれる。1800 年にヴォルタの電池が発明されてから多くの研究者が電気に熱中した。電磁誘導現象の発見は大きな役割を演じた。ファラデーが磁気から電気を取り出すのに使ったのが鉄心に巻いたコイルであった。

鉄には磁性があるため、超伝導にはならないといわれていたが、最近鉄系超伝導材料が報告され⁶⁾、その意外性からも話題となった。1986 年に銅の酸化物で絶対温度百度を超える高温超伝導が発見され大騒ぎになった。その後、なぜ高温超伝導は銅なのかという疑問が出されたまま 20 年以上超伝導を示す温度 T_c は停滞している。鉄ニクタイト系の超伝導体は、銅酸化物の超伝導体と同様の層状の結晶で低温では反強磁性を示すがこれが消失した時点で超伝導が出現する。銅系は絶縁体であるのに対して鉄系は金属という大きな違いがある。銅系では銅イオンの 3d 軌道のみだが、鉄系では 5 つの 3d 軌道全てが超伝導を担う電子と関係していると理解される。鉄系超伝導材料は銅系の T_c を超えたわけではない

が、新たな可能性を求めて高温超伝導フィーバーを生み出している。

その他、貴金属に変わる鉄触媒：鉄を用いた触媒反応研究なども精力的に取り組まれており見逃せない。鉄は現在の地球の酸化的雰囲気では 3 価の状態が安定に存在するが、環境によっては 0 価や 2 価の状態も取り得、電子を自由にやりとりする触媒作用を持たせるのに都合が良いと考えられる。新機能の開拓を期待したい。

4. おわりに

鉄に着目し地球生命の起源や鉄の新しい元素機能を解明する研究は、材料科学や生命科学をはじめ様々な先端分野の研究融合が必要で、今後ますます着目すべき研究領域である。

元素戦略のコンセプトを作る際、鈹理化学研究所の玉尾皓平基幹研究所所長、東京工業大学の細野秀雄教授、村井眞二奈良先端科学技術大学院大学理事、東北大学 岡田益男教授、馬越佑吉鈹物質材料研究機構特別顧問をはじめ多くの方々の熱い議論を聞かせていただいた。(鈹)日本金属学会、(鈹)日本鉄鋼協会、(鈹)日本化学会、(鈹)日本セラミックス協会などからも数多くの示唆に富む提案があり、材料研究のパラダイムシフトが感じられた。具体的な社会課題の解決に資することで元素戦略の有用性を示すことが可能なので、当時経済産業省が問題視していた希少資源確保の課題と連携し、以前なし得なかった文部科学省と経済産業省の省庁連携共同プロジェクトに仕立て上げ元素戦略のコンセプトの認知度向上を図った。そして鈹日本学術振興会科学研究費補助金の期限付き分科細目にもなり多くの研究者が取り組む領域となった。

しかし、元素戦略は、資源問題解決にとどまらず低炭素社会や安全安心社会の実現や、新機能の発見や生命起源の解明といった学術分野の発展にも貢献する。ナノテクノロジーをも含むさらに広く深い領域に展開する可能性がある。「鉄の元素戦略」研究は、それを予感できる内容とポテンシャルを備えている。

文 献

- 1) H. Miyamoto and S. Tachibana: Fe, the Core of Existence Through the History of 13.7 Billion Years, Material Reports, The University Museum, The University of Tokyo, (2009).
- 2) Ed. by D. R. Lovly: *Environmental Microbe-Metal Interactions*, (ASM Press, Washington, D. C., 2000).
- 3) H. Yada: *Tetsu-Riron = Chikyu-to-Seimei-no-Kiseki*, (Kodansha, 2005).
- 4) M. Maki: *Materia Japan* 48(2009) 206-211.
- 5) J. H. Martin and S. E. Fitzwater: *Nature* 331(1988) 341-343.
- 6) H. Hosono: *Butsuri* 64(2009) 807-817.