

## 金属材料の酸化膜の生成に関する研究

日大生産工 ○宮 靖淇  
日大生産工 永井香織

### 1. はじめに

一般的に金属材料は空気中の酸素と反応し錆を生じる。コンクリートの中酸化により、中の鉄筋は錆が発生する。錆が発生すると鉄筋の体積が大きくなり膨張する。その体積変化により、コンクリートのひび割れなどが発生する。コンクリートの表面の空隙等により、空気中の酸素や水が空隙を通してさらに内部への劣化を促進させることが報告されている<sup>1)</sup>その対策として建設現場で使用する金属材料は、従来工場防錆塗装や熱処理などの事前処理を行っている。

金属は暴露すると、空気中の酸素と反応し、酸化され、金属の表面に酸化膜が覆う。酸化膜の中でも不動態被膜を形成した金属材料は腐食しにくい<sup>2)</sup>ため、この不動態被膜 $Fe_3O_4$  (四酸化鉄)は鉄の腐食を予防する対策の1 つとして挙げられる<sup>2)</sup>。しかし、 $Fe_3O_4$ を生成するためには高温加熱が必要不可欠な条件である<sup>2)</sup>。現在は、 $Fe_3O_4$ を生成するためには、防錆剤等を塗布する、または熱処理を行うことが基本となっている。

本報告は、 $Fe_3O_4$ を生成するための加熱条件の提案を目的に、レーザーもしくは電気炉によって加熱した試験体を暴露し、加熱条件によって生成する酸化膜の状態の比較を行った結果について述べる。

表1 電気炉概要

商品名	小型電気炉
規格	NHK-170AF
使用電源	AC100V 50/60HZ
定格消費電力	1.3kW
制御方式	全自動プログラム制御
寸法	340×310×405mm
炉内寸法	170×170×150mm
質量	14kg
最高温度	1300度
使用最高温度	1250度
発熱体	鉄クロム線
炉材	アミナスファイバー

表2 照射条件

出力 (w)	スポット径 ( $\mu$ m)	モード	照射速度 (m/s)	照射方向	照射時間 (sec)
200	80	パルス	0.89	水平方向	30
			1.5		60
			3.0		90

### 2. 提案手法

実験手順を図1に示す。本提案は(1)式に基づき実施した。 $Fe_3O_4$ は赤錆を還元することによって作られる。本提案は、レーザーの特徴である急熱急冷により、酸化還元状態を作ることができる<sup>3)</sup>と予測し、赤錆を新たな酸化膜に変化させることとした。



また、酸化膜の生成を促進させるため、水を噴霧後、条件ごとに1回照射した。実験前後の光沢度を比較し、金属光沢の増減を確認した。さらに、レーザーと比較するため、電気炉実験も実施した。レーザーもしくは電気炉で加熱した試験体の防錆性能を確認するため、10日間の暴露実験を行った。一般的な $Fe_3O_4$ と比較するため、錆転換剤を使った試験体も一枚作成し、同様に暴露した。

### 3. 試験体概要

#### 3.1 試験体概要

試験体寸法は50×50×1(mm)の鉄板3枚を実際の自然環境下において暴露した。

#### 3.2 試験器具概要

使用した電気炉の概要を表1に示す。

#### 3.3 実験条件

照射条件を表2に示す。各条件につき1回照射を行った。またそれらに加え、水を噴霧した箇所を1回ずつ行った。

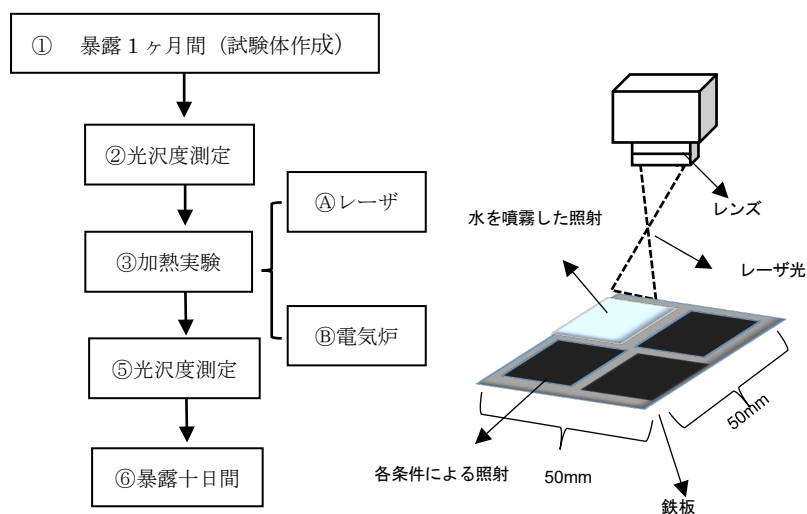


図1 実験手順

図2 照射の模式図

Research on the formation of oxide films on metallic materials

Seiki KYU, Kaori NAGAI

表3 温度条件

試験体個数 (個)	温度 (°C)	時間 (s)
2	900	90
2	1000	
2	1250	

表4 照射速度と色の関係

色	照射速度
薄い金色	0.89m/s
金色	
金～赤色	
赤～赤紫色	1.5m/s
青～銀色	3.0m/s
青色	

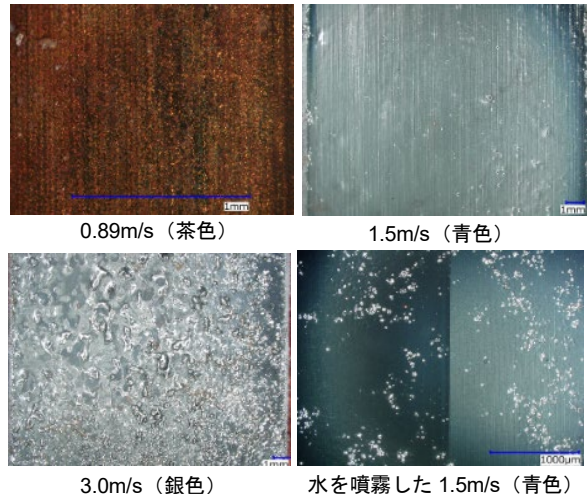


写真1 照射後の表面状況

## 4. 実験方法および測定方法

### 4.1 実験方法

#### 4.1.1 レーザ実験

照射の模式図を図1に示す。腐食させた試験体の光沢度と質量を記録して、照射条件を変化させながら実施した。1枚の鉄板に対してその設定した条件での照射を3箇所、比較として水を噴霧後の照射を1箇所に照射を行った。

#### 4.1.2 電気炉実験

電気炉の温度条件を表3に示す。暴露により腐食させた試験体と健全な試験体1枚ずつを使用した。実験は各温度に達した電気炉内に90秒静置し、直ぐに取り出した。

#### 4.1.2 暴露実験

3.5%の塩水100mlを作製し、照射後の試験体に噴霧後、10日間暴露した。本暴露実験では、レーザーの高熱照射から転換した酸化膜の安定性を確認するため、錆転換剤を使った試験体1枚を一緒に暴露した。

### 4.2 評価項目

#### 4.2.1 表面観察

表面観察は、デジタルマイクロスコープ(K社製 VHX-5000)を使用し、試験後の照射箇所 の状況および加熱後の様子を観察した。

#### 3.2.2 光沢度変化

実験前後の光沢度は光沢度計を用いて各試験体表面を測定した。

## 5. 実験結果および検討

### 5.1 表面観察

#### 5.1.1 照射実験の結果

レーザー照射後の表面状況を写真1に示す。照射速度と色の関係を表4に示す。

本実験において、レーザーを照射した試験体には全て変色を確認された。その中でも0.89m/sは茶色または金色、1.5m/sは青色、3.0m/sは銀と青色に変色した。水を噴霧した後に照射した場合は光沢が増加する傾向にあった。水を噴霧した試験後の色は0.89m/sが金色、1.5m/sは青色、3.0m/sは青色に変色した。

マイクロスコープで詳細観察を行った結果、全ての試験体の表面に金属の変態・融解が確認できた。一般的な金属材料は約700℃まで加熱すると加熱部分が赤くなり、結晶構造や性質の変化がはじまる。この性質変化を「変態」、その変化がはじまる温度を「変態温度」とよぶ。実験結果より、これらはレーザーを照射し続けると、鉄の表面が変態温度に達し、空気中の酸素が鉄板表面で金属原子と結合して酸化鉄ができると考えられる。また、この生成速度は温度の上昇に伴い加速すると考えられる。これにより、温度が高いほど酸化鉄の生成量が期待できると考えられる。しかし、30s以上の時間で照射すると、鉄板の表面温度は融点に達し、表面が熔融した。そしてレーザー照射により酸化還元反応で生成した酸化物イオンの結合は不安定となり、照射部の表面状況は変化した。よって、レーザーのエネルギー制御に関して今後も研究が必要であると考えられる。

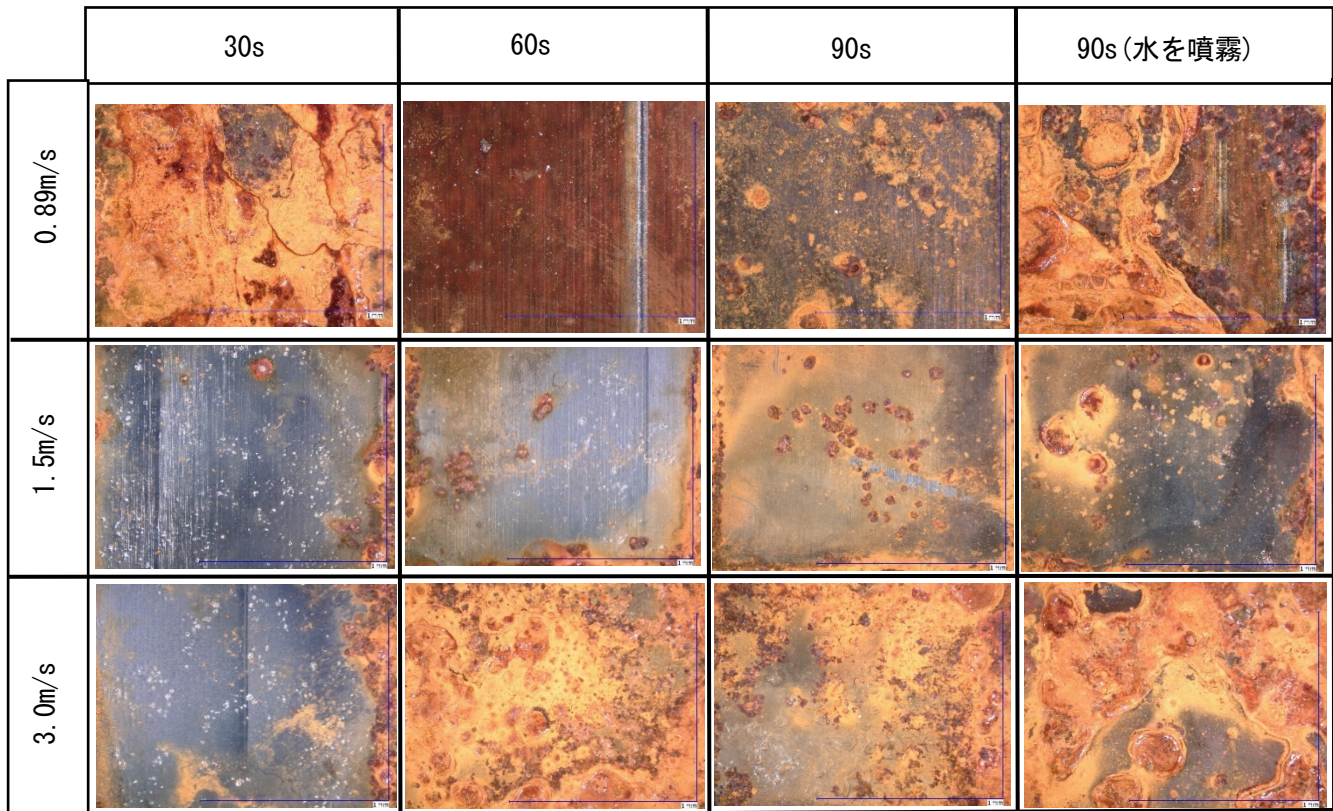


写真2 レーザの暴露実験

### 5.1.2 電気炉実験の結果

電気炉実験について、900℃で加熱した2つの試験体のうち、錆びさせた試験体は鮮やかな赤色となり、健全な試験体は銀色になった。また、1000℃では、2つの試験体どちらにおいても銀色になることが確認され、鉄板の表面が剥離する現象も確認できた。1250℃では、変色の他に鉄板が崩壊する現象が確認できた。錆がない試験体は電気炉から取り出した1分後、約20分の析出現象が確認できた。

これらの要因として、加熱された試験体に「変態反応」が起きたためだと考えられる。試験体表面が剥離した現象については、試験体の変態温度に到達した段階でできた酸化物の被膜はFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成される<sup>3)</sup>。熱を保持することによって、表層Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層に変化し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの二層スケールになる。FeOが安定に存在するため、スケールはFeO単層またはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>単層になる。つまり、表面が剥離した層は析出した部分だと考えられる。

### 5.1.3 光沢度

照射前後の光沢度変化を図2に示す。図に示すように今回の実験において、レーザー照射した全ての試験体に光沢度の増加が確認された。0.89m/sでは照射時間30s、1.5m/sでは照射時間60s、3.0m/sでは照射時間90sのときが最大光沢度となった。3.0m/sの条件下では照射

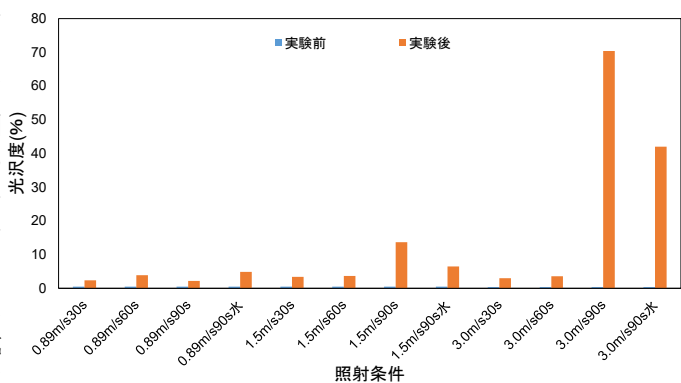


図2 光沢度と照射条件

時間の経過による光沢度の増加傾向は最も大きいという結果となった。

その表面に光が与えると、入射光が表面で入ってきた角度と同じ角度の一方に反射する。このような反射の仕方は鏡面反射と呼ばれる<sup>4)</sup>。一方で、金属は腐食した場合、表面が凹凸となり、入ってきた光は四方に反射しする。このような反射は拡散反射と呼ばれる。<sup>4)</sup>光沢度は光の反射で測定するものであるため、反射率が表面の凹凸、光の散乱、酸化膜の色などの外因に影響される。今回全ての試験体の光沢度は向上したことを確認できた。

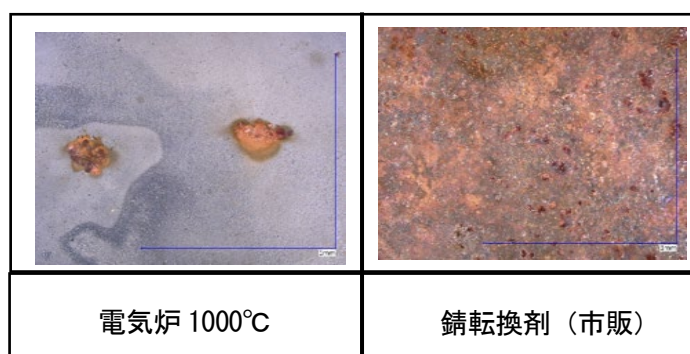


写真3 電気炉による加熱と酸化剤を使った試験体

### 5.1.4 暴露実験の結果

#### 5.1.4.1 レーザによる加熱

レーザー照射した試験体の暴露実験を写真2に示す。暴露開始から約15時間後、金属表面に腐食が確認できた。0.89m/sは照射時間60s以外全て顕著に腐食した。1.5m/sの照射時間30s、60sでは、まだ金属光沢を保ち、90sは表面黒くなり薄い錆が生じた。3.0m/sでは照射時間30s以外全て腐食した。

その後、暴露実施から10日間、ほぼ全ての試験体は完全に侵食され、レーザーの照射によりできた金属光沢も見られなくなった。しかし、0.89m/sの60s、1.5m/sの30sと60s、13.0m/sの30sは点錆が生じた段階で腐食の進行がしなくなった。

また、生成した酸化膜は周波数と照射時間に影響されることを確認した。0.89m/sでは60s、1.5m/sでは30s、3.0m/sでは30sが一番防錆性が高い。新しく生成した酸化膜色に関しては、赤紫色、銀色、青色が生成したら防錆性の向上が期待できると考える。

予備試験の結果により、鉄は水と接触した8時間以内に完全に腐食したが、今回の試験体は全て8時間以内に全面腐食しなかった。この時点で、前文で述べた安定性が高い四酸化鉄に近い性能が形成したと考える。

#### 5.1.4.2 電気炉による加熱と酸化剤

電気炉と防錆剤の暴露実験は写真3に示す。暴露開始から15時間、1000℃で加熱した試験体は腐食しなかった。錆転換剤を使った試験体も腐食を確認できなかった。

続いて、暴露実施から十日間1000℃で加熱した試験体は点錆が生じた。錆転換剤を使った

試験体はほぼ赤錆に戻った。

1000℃の均熱環境で加熱した試験体に関しては、全ての試験体の中で防錆性が一番高いことを確認できた。この要因は、金属の表面に安定した $Fe_3O_4$ が生成したことであると考える。一般的にこの過程を熱処理と言い、金属の表面改質に使用している<sup>5)</sup>。

一方で、錆転換剤を噴霧した試験体の腐食速度はレーザー照射された試験体より早いことが確認された。

## 6. まとめ

以下に本報告で得られた知見を示す。

- 1) レーザ照射速度による生成した酸化膜の色は変わる。
- 2) 電気炉による加熱では900℃は健全な鉄の変態温度である。赤錆の変態温度は1000℃である。
- 3) レーザの照射により、光沢度が改善できる条件があることがわかった。
- 4) 電気炉で加熱した試験体はさらに防錆性が期待できる。
- 5) 本実験はレーザー照射による金属の表面改質の可能性を確認できた。

## 参考文献

- 1) 高谷 哲ら：コンクリート中の鉄筋の腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響，土木学会論文集，Vol.2 No.69 pp154-165
- 2) 堀 孝廣：防錆剤混和による鉄筋腐食対策，私のコンクリート補修物語，Vol.3 2002
- 3) 多根井寛志ら：酸化スケールの相変態挙動とその制御，新日鉄住金技報，No.401 2015
- 4) CERI: Home>業務案内>材料・素材（ゴム・プラスチック等）>光沢度測定
- 5) 仁平 宣弘：金属熱処理の基礎知識，ipros.jp
- 6) 佐藤 芳幸ら：純鉄の高温酸化に及ぼす微量の塩化水素の影響，日本金属学会誌，Vol.58 No.6 pp654-659 1994
- 7) 黒田正和ら：赤錆（ヘマタイト）のマグネタイトへの変換における磁気の効果，環境技術，No.64, pp654-659 1994
- 8) 石丸智之ら：金属材料の高温暴露による特性変化，技術開発ニュース，No.156, 2017