

鉄さびの教材化の基礎研究—第二報

Basic Study of Teaching Materials of Rusty Irons — Part 2

小野寺美佳*・矢野 慎*・栃木 優宏*・長南 幸安*

Mika ONODERA*・Makoto YANO*・Masahiro TOCHIGI*・Yukiyasu CHOUNAN*

要 旨

「さび」の形成には水が必要であるが、学習につれてその理解が薄くなってしまふことがアンケートの結果より得られた。よって水がないとさびないこと、そしてさびについて正しく子どもたちに理解させるため、いくつかの教材研究を行った。その結果、N45鉄丸釘を用い、水と比較する液体としてメタノールを選択することとし、さらに授業時間内に実験を終えるために鉄丸釘の研磨や食塩の濃度などの最適な条件を得た。

キーワード：鉄さび・中学校理科・酸素・水・酸化・還元・電池・教材化

教材研究

1. 水がないとさびない事を明らかにするために

第一報で述べたように、「さび」¹⁻⁴⁾は酸素だけでなく水が無ければ生じないことは明らかである。そこで、水を含まない簡単な液体として思いつくのがメタノールである。また、身近にある透明な液体も使い、水を含むものが全て錆びるのか実験を行った。

1) 実験方法

実験には鉄丸釘 N45（八幡ねじ）を使用した。この釘にはコーティングが無く、油が塗ってある。研磨などせずそのまま使用した。試薬は6つ用意し、A. 脱イオン水、B. 水道水、C. 酒、D. メタノール、E. 食用油、F. 酢とした。A. 脱イオン水はさらに水に溶けている酸素を抜くために、10分程度煮沸させ栓をし、冷えたものを使用した。B. 水道水は実験室の蛇口から取ったもの、C. 酒は43度の琉球泡盛（沖縄県酒造同組会）、D. メタノールは99.5%のものを使用した。E. 食用油は、菜種油（味の素）、F. 酢は米酢で酸度4.5%（ミツカン）である。また、実験②では、どれくらいの濃度のメタノールまで錆びないかを実験している。濃度は体積パーセント濃度で表し、0%、20%、40%、60%、80%、100%で行った。

まず6つの試薬を3 mL 試験管に入れ、釘を一本入

れてゴム栓をし、一週間変化の様子を観察した。実験室に置き、温度は常温である。試薬を3 mLにしたのは、釘の半分が液体に浸かる程度で試験管内にある酸素と触れるようにしたためである。釘は、鋭利な方を下にした。

「メタノールはどれくらいの濃度まで錆びないのか」の実験方法は、さらにゴム栓をしたものとしていないものと比較した。結果では「栓なし」「栓あり」で分類する。

2) 実験結果

3日経過

F. 酢 E. 油 D. メタノール C. 酒 B. 水道 A. 脱イオン

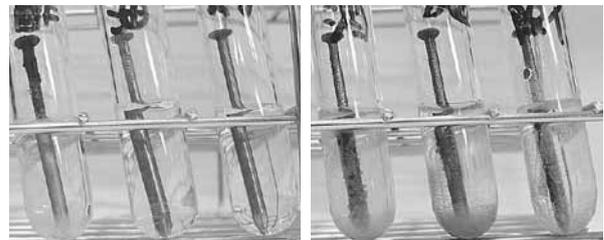


図1 3日経過

図2 3日経過

*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

● メタノールほどの濃度まで錆びないか実験

【栓なし】

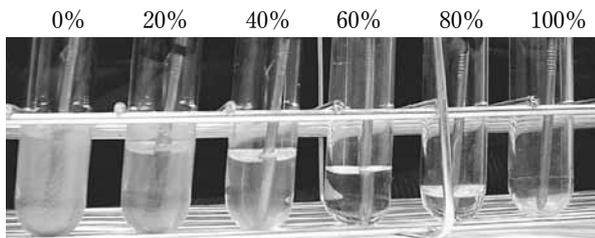


図3 12日経過

● メタノールほどの濃度まで錆びないか実験

【栓あり】

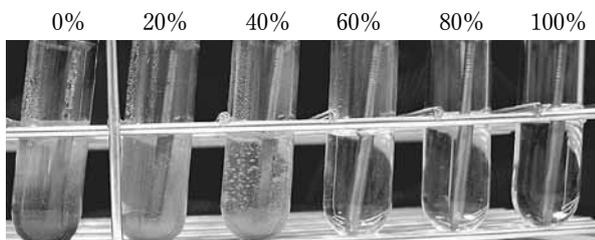


図4 12日経過

3) 考察

● 色々な水溶液を釘に浸してみ

(表1 実験結果まとめ)

【A、B、Cについて】

A. 脱イオン水、B. 水道水は、1日で錆びた。酒も少し遅れてから錆びた。3日ほどすると、それほどこの3つにさびの差が見られなくなった。酒が若干錆びにくいと感じたのは、アルコール成分が約43%含まれているからだと推測できる。この3つは、反応の速さが違うが見た目では生成されるさびの量には余り差が見られないことが分かった。これは、栓をしたことで始めから溶けている残留酸素の量がそれぞれ限られているからである。そのため、3日以降はあまり変化が見られなかった。さび方をよく観察すると、水面から釘が錆びていることが分かる。これはやはり酸素が無

くてはさびないこと、また水がないとさびないという原理に合致している。

【D. メタノールについて】

メタノールは意外なことに全くさびる様子を見せなかった。実験終了後、メタノールに浸けていた鉄釘を取り出してみたところ、全くさびている様子は見られなかった。その主な理由は誘電率である。誘電率は「メタノール：33、水：80」である⁵⁾。誘電率は、絶縁性の物は誘電率が小さく、導電性の物では誘電率は大きくなる。この数字からわかるようにこの2つは大きく異なる数値である。このことから、メタノールはさびの出発物質の元となる鉄の2価イオンと水酸化物イオンの形成が難しく、電子の出入りをするのが困難なのでアノードとカソードが形成されにくい。よって、「さび」が出来なかった事が考えられる。

【E. 油】

油は全く錆びなかった。また、実験終了後に取り出してみたところ全く変化が見られなかった。油は、「さび」の予防にも利用されるような液体である。この結果から油も水がないと「さび」ができないことを証明できる。

【F. 酢】

酢液面下の鉄釘には全く影響がなかった。実際に、取り出すと液面下では全く変化が無いことも確認できた。しかし、液面より上の方では黒い「さび」が形成された。これだけ褐色ではなく黒いのは、赤錆(FeOOH)が黒錆(Fe₃O₄)へと還元されたからである。化学式は、次のようになる⁴⁾。

「アノード反応： $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$ 」

「カソード反応： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 」

「全反応： $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 」

これは、アノード反応で溶け出した2価の鉄イオンが、酸素によって原子価の高い酸化物に酸化され不溶

表1 実験結果まとめ

	A. 脱イオン	B. 水道水	C. 酒	D. メタノール	E. 油	F. 酢
数時間後	+	+	-	-	-	-
1日経過	+	+	+	-	-	-
3日経過	++	++	++	-	-	※+
5日経過	++	++	++	-	-	※++
7日経過	++	++	++	-	-	※++

[+ : さびた、++ : かなりさびた、※+ 黒いさび、- : さびていない]

液の「さび」になる。ほとんど水の食酢も水を含むためさびることが分かった。しかし、化学式や仕組みが複雑で難しいので教材化としては留意しなければならない。

●「メタノールはどの濃度まで錆びないかの実験」

メタノールは水と同じく水酸化物イオンができると想定したができなかった。またメタノールの中に水があるとさびることを示すため、そしてどのくらいの濃度までメタノールは「さび」を形成しないのかを調べるために、水に対するメタノール割合を20%刻みで栓をしたものと栓をしていないものを用意して比較した。下図に、それぞれの結果を時間と変化の様子を表した。

【栓なしの考察】

最終的に40%のメタノールまで錆びるという結果が得られた。1日くらいであれば、20%までのメタノールで錆びる。実験では60%のメタノールを使用するのが最適といえる。この実験結果で意外だったのは0%より、20%の方がさびやすかったということだ。3日ほどすると違いが判らなくなるが、始めたばかりではこのような違いが得られた。この実験は3回行っているがいずれも同じような結果が表れている。これは水とメタノールが混ざるときに反応熱で温度が

上昇するということが影響していると推測した。もちろん混ざる割合が多い40%、60%では手で触ると暖かくなっていることがわかる。これは、「さび」は温度が高いほど形成しやすいこと、メタノールがあると誘電率の関係でさびないという両者の駆け引きがあっただろうと20%が錆びやすくなったことが考えられる。そのため、温度差に変化が無くなったと考えられる1日経過以降はあまり反応速度に差が見られなくなっている。いずれにしても水がメタノールを60%含んでいると「さび」はできない。

【栓ありの考察】

最終的に、60%まで「さび」が見られた。よって、栓をした場合80%以上の濃度が必要という結果になった。数時間程度では、栓をした場合「さび」は見られなかった。1日経過するとほぼ均等に「さび」が始まった。また、0%では黒っぽいさびが見られた。これは3. で述べるが、本当は暗い緑色をしている。酸素不足のときこの「さび」の出発物質が見られる。つまり、もっと酸素と結びつきたいが足りない状態にある。逆に20%、40%のときは反応速度が遅いので、残留酸素だけでも十分に反応できる。

表2 メタノール栓あり、実験結果まとめ

	0%	20%	40%	60%	80%	100%
数時間後	++	+	-	-	-	-
1日経過	++	+++	-	-	-	-
2日経過	+++	+++	+	-	-	-
3日経過	+++	+++	+	-	-	-
12日経過	+++	+++	++	-	-	-

〔+：さび始める、++：さび形成、+++：変化が落ちつく、-：変化なし〕

表3 メタノール栓なし、実験結果まとめ

	0%	20%	40%	60%	80%	100%
数時間後	-	-	-	-	-	-
1日経過	+	+	+	-	-	-
2日経過	++	++	+	-	-	-
3日経過	+++	+++	++	-	-	-
12日経過	+++	+++	++	+	-	-

2. 研磨による効果

1) 実験原理

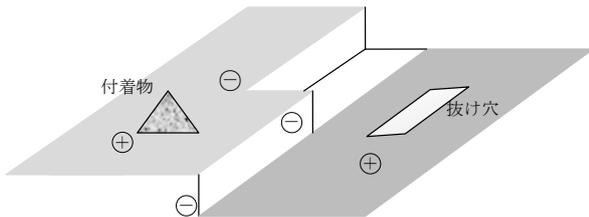


図5 鉄表面における局部電池のモデル

金属の表面は、金属原子がぎっしりと詰まって並んでいる。しかし、完全に規則的に配列しているわけではないので、この乱れがある。そのため、ある部分が正極、もう一方が負極になる。電池になることで、負極側の原子が溶け出して、2価の鉄イオンができる。また、酸素濃度の低い穴の中や付着物が+極になる。酸素の濃度差があつてアノードとカソードが形成され電池になることで「さび」が形成される。

ここで、酸素の濃度差を大きくするために鉄表面に凸凹をつけると反応速度が速くなるのではないかと考えた。粗い紙やすりを使用して、釘を研磨の有無でさび方を比較する実験を行った。

2) 実験方法

試験管に3 mLの水、食塩水を加え、釘を一本浸す。浸す量は釘の半分くらいが浸かるようにした。これは、酸素と水が触れることができる最適の量と考えたためである。この実験では、さらに栓の有無で違いを見た。

試薬：脱イオン水、食塩水 (1.5%、10%、20%)
 釘：「鉄丸釘 N45、八幡ねじ」1. の実験で使用したもの。
 研磨剤：「布やすり #60, FUJI STAR, 三共化学株式会社」を使用。
 温度：常温 (約10°C~20°C)

やすりでの研磨は満遍なく全体に行った。油のコーティングが消えるまでに行い、ざらざら具合がはっきりするほど磨いた。この実験に使用した脱イオン水は、取れたてのものを使用し、さらに10分程度煮沸させて、水に含まれる気体を飛ばした。5時間ほどゴム栓をして放置し、冷えるのを待って使用した。出来る限り水は、水以外の物質の影響を避けられるようにした。食塩水を様々に用意したのは、実際に教材化を考

えたとき、反応速度を上げるために食塩水を使うことを考えたので、低濃度、中濃度、高濃度を用意した。また、それと比較するためにそのままの脱イオン水も使用した。この実験は3回行い、5日経過するまで観察した。

3) 実験結果

〔i. 栓無し〕

【3日経過】

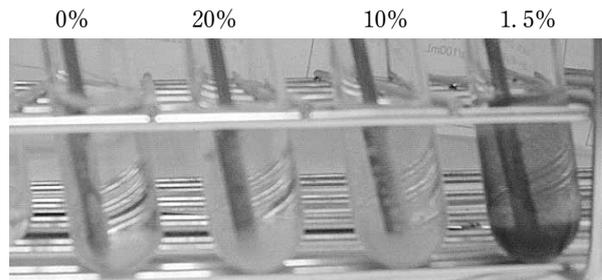


図6 やすり無し

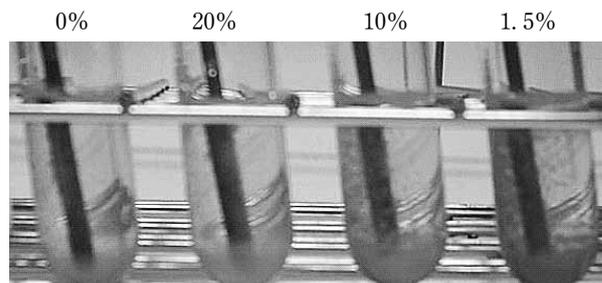


図7 やすりあり

〔ii. 栓あり〕

【3日経過】

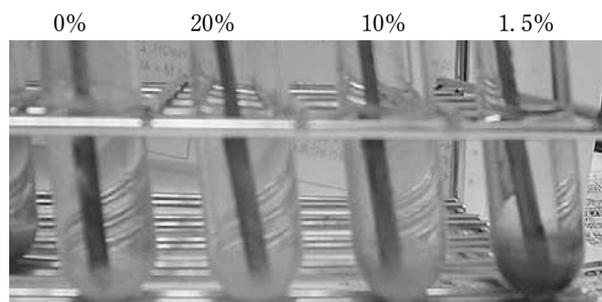


図8 やすり無し

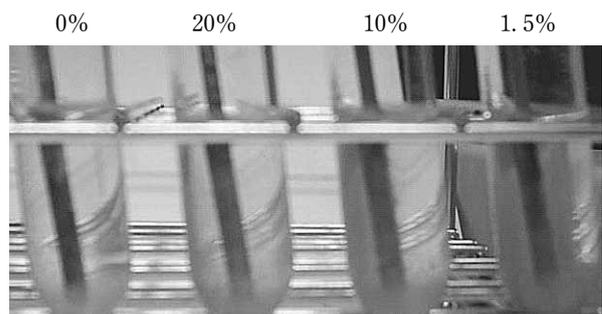


図9 やすりあり

4) 考察

表4 栓なし、やすりの有無でさび方比較

	0%	20%	10%	1.5%
やすりあり	++	++	+++	+++
やすりなし	++	++	+++	※+++

＋：少ない褐色沈殿、++：褐色沈殿、+++
激しい褐色沈殿、※：黒色

表5 栓あり、やすりの有無でさび方比較

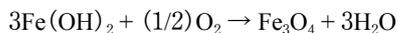
	0%	20%	10%	15%
やすりあり	+	+	++	+++
やすりなし	+	+	++	※++

【色の違いについての考察】

「やすりあり」と「やすりなし」を比較すると、明らかに色の違いがあるものがある。それは、1.5%の低濃度の食塩水に浸したものである。これだけ、「やすりなし」の方では黒っぽい色を示した。しかし、「やすりあり」では他のものと同じように褐色の沈殿を形成した。

また、やすりの有無で沈殿量を比較すると「栓なし」のものでは、あまり変化がなかった。一方で、「栓あり」では1.5%の食塩水で「やすりあり」の方が「やすりなし」に比べて沈殿の量が多い。

沈殿の色の違いが現れた理由を次のように推論した。鉄の「さび」の形成には、酸素と水が必要である。酸素が充分にある場合には $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を経て Fe_2O_3 が形成される。鉄釘に FeOOH_2 がある場合に塩類などの電気伝導性のあるイオンを加えると Fe_3O_4 が形成されることがある。これは、酸素が充分なために起こる反応である。化学式は次のようになる⁴⁾。



このように、食塩水の中に酸素が充分にある環境下では黒錆を形成する。一方「やすりあり」では褐色のさびを形成した。これは、酸素が足りないからである。具体的には、「さび」が生じる化学式を考えると理解出来る。

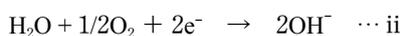
(1) 釘の周りに青色の点が現れた

【 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ が青→赤】



(2) 釘と水溶液の接触面がピンク色

【フェノールフタレインの反応】



「やすりあり」では、この2式のうち(1)の促進している。そのため、(2)の酸素が余ることはない。一方「やすりなし」では、i式の反応速度が遅いため、i式<ii式になる(図10、11)。

【まとめ】

低濃度の食塩水では研磨することで、反応速度が上がるのがわかった。研磨することで、鉄の2価イオンができ易くなるからだ。低濃度の食塩水では混ぜ物による酸素の追い出しがされず、水の中に充分に酸素が溶けているので、水酸化物イオンが鉄の2価イオンに比べて多い。つまり、反応が追いつかないため黒くなる。そこで、鉄の2価イオンが溶け出しやすい条件にする鉄釘の研磨は効果的である。しかし、そこまで反応時間は早くならないため、「研磨した方が良い」程度である。

この実験後、考察が正しいのか確かめるために研磨した方が鉄の2価イオンが溶け出しやすい傾向にあるのかを確かめるため、その1で行ったEvansの実験を研磨したものとそうでないものとで比較を行った。その結果は次の通りである。



図10 10分後



図11 60分後

左：やすりあり(黒マーカ)
中：やすりなし
右：下半分をやすりあり(赤マーカ)

これは、実験で使用した鉄丸釘をその1で行ったように2%食塩水へ浸けたものである。指示薬として、フェノールフタレイン水溶液と $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を使用した。写真のように、研磨した方(左)では青色つまり、鉄の2価イオンが現れている。また、研磨していない方(中)は先端とところどころで青色が見られるが、ほとんどの部分が青色なので、赤い色を示し酸素が余っている。

3. 良く錆びる食塩水の濃度をめぐって

1) 実験原理

前述は研磨による効果を調べる実験であったが、食塩水の濃度での比較を行ってみると、高濃度の食塩水の方が錆びやすい気がするが実際にはそうではないといった結果が得られた(図12)。具体的には、高濃度の20%は10%よりさびにくいという結果であった。

そこで、どれくらいの濃度が鉄釘の「さび」を形成するのに最適な濃度なのかを調べるため、様々な濃度の食塩水に鉄釘を入れて浸す実験を行った。実験では様々な濃度の食塩水を使用したのが水の量はすべて10 mLで、鉄釘がちょうど半分程度水に浸る量にした。食塩水は約0~35%まで用意できるが、すべてを行うことはかなり大変なので、いくつか絞ることにした。

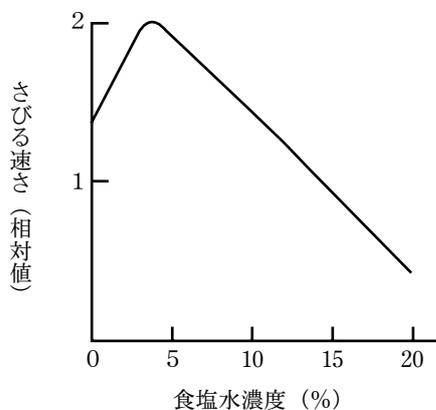
鉄がよくさびる濃度は、図11の「錆をめぐらる話題」からの文献値からわかるように、3%で極大値を示す。これを超えると、「さび」が形成されにくくなる。

しかし、この文献値ではいったいどんな鉄を使用したのかということが記載されていなかった。そこで、ここでは鉄丸釘はどのくらいの濃度でよく「さび」を形成するのかということを検証する。

実験で行う濃度は、3%に極大値になるので、その前後である0~5%で行うことにした。

2) 実験方法

試験管に10 mLの脱イオン水、食塩水を加え、釘を一本浸す。浸す量は釘が半分浸かるようにした。またこの実験においても、栓をしたものとしていないものも用意して反応の違いを見た。



食塩水濃度による鋼の腐食速度の変化 (Uhlig による)

図12 出典：錆をめぐらる話題⁶⁾

試薬：脱イオン水、食塩 (0%、1%、2%、3%、4%、5%)、水道水
 釘：「鉄丸釘 N45、八幡ねじ」1, 2. の実験で使用したもの。
 容器：サンプル瓶 (ゾルーゲル法でつくったゲルとガラス)
 温度：常温 (約 5°C~20°C)

この実験では、食塩水による効果をより正確に研究するために、可能な限り食塩以外の差を出さないようにした。そのため、水の中に溶けている気体を追い出した。この方法は、取れたての脱イオン水を10分程度煮沸する。その後ゴム栓をし、冷えるのを待つ。食塩を適量な量をとる (1% : 1g、2% : 2g、3% : 3g、4% : 4g、5% : 5g)。さらに、冷えた脱イオン水を加えて、気体の窒素 (99.9%) で置換した。その方法として、風船バブリングを行った。置換するときの気圧を下げるために、パスツールピペットを使用した。この窒素を使用するのは不活性ガスであるため脱酸素をするのに最適と判断したからだ。このバブリングを1本のピンにつき風船1個分を5回行った。容器は0~5%、水道水で行い、計7×2の14本である。

それに釘を10個加えて3日放置した。水と釘が触れ合う表面積をできるだけ揃えるために、釘の鋭利な方を先端にして静かに浸した。

3日後、これらに出来た「さび」の沈殿の量を測定するために、ろ過を行う。それによって、沈殿の量を比較しどれが最も良くさびるか調べた。

ろ紙：定量ろ紙、5C 55 mm (ADVANTEC)
 洗浄液：メタノール

これらを使用して、始めにピンセットで鉄釘をろ紙の上に取り出しそれをメタノールで洗浄し、釘をビーカーに移す。その後、容器に入っている沈殿をろ紙に取り出す。それをメタノールで洗浄した。乾いたところで、ペトリ皿に移した。

この後、ビーカー、沈殿の溶けていた容器、ろ紙を乗せたペトリ皿を100°Cのオーブンに半日ほど置き、脱水を行った。それを取り出し、それらの重さを量る。このとき、ペトリ皿に載せているろ紙はライターで満遍なく熱する。これは定量ろ紙というものを使用し99.9%すずを出さないものである。

実験は5回行った。次に色の変化と採取できた沈殿量について述べる。結果の欄において、容器に数字が打ってあるものが食塩水濃度である。

4) 考察

【色について】

～栓なしについて～

2日目まで少し黒っぽいのが、3日目から褐色の「さび」が出来ている。これは、酸素と水が触れ合うところでは酸素不足が起こっていないからだ。また、下のほうで酸素不足になるのは、鉄の2価イオンの供給が追いつかないためと考えられる。

～栓ありについて～

栓ありの方では、1～5%の食塩を加えた方から

は褐色のさびが形成している。この黒っぽい沈殿はろ過で分かるが、暗い緑色の「さび」である。つまり、黒錆 (Fe_3O_4) ではなく「さび」の出発物質 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ である。つまり、2日まで酸欠であったこの $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がようやく脱酸素した中にもまだあった酸素と反応して、 Fe_2O_3 になった。

【オープンに入れる前後の色の变化】

オープンに入れる前後で、栓ありの方は色が変化している。オープンに入れる前は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ で、緑色をしている。しかし、極めて不安定で酸素があるところで

3) 実験結果

〔i. 栓無し〕



図13 3日経過

〔ii. 栓あり〕



図14 3日経過

～ろ過直後の2%食塩水のろ紙の色比較～

【栓なし】

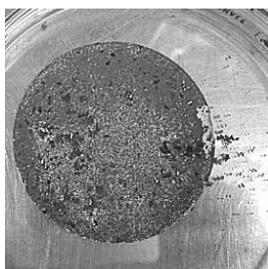


図15

栓なし、2%ろ過後

【栓あり】

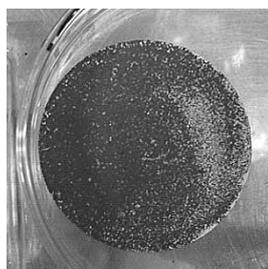


図16

栓あり、2%ろ過後

～オープンからとりだした後の色の变化～

【栓なし】

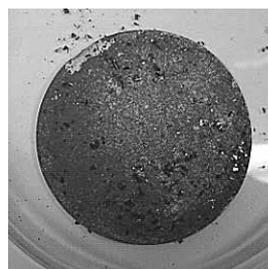


図17

栓なし、2%オープン後

【栓あり】

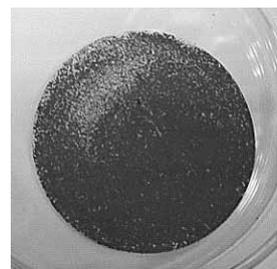
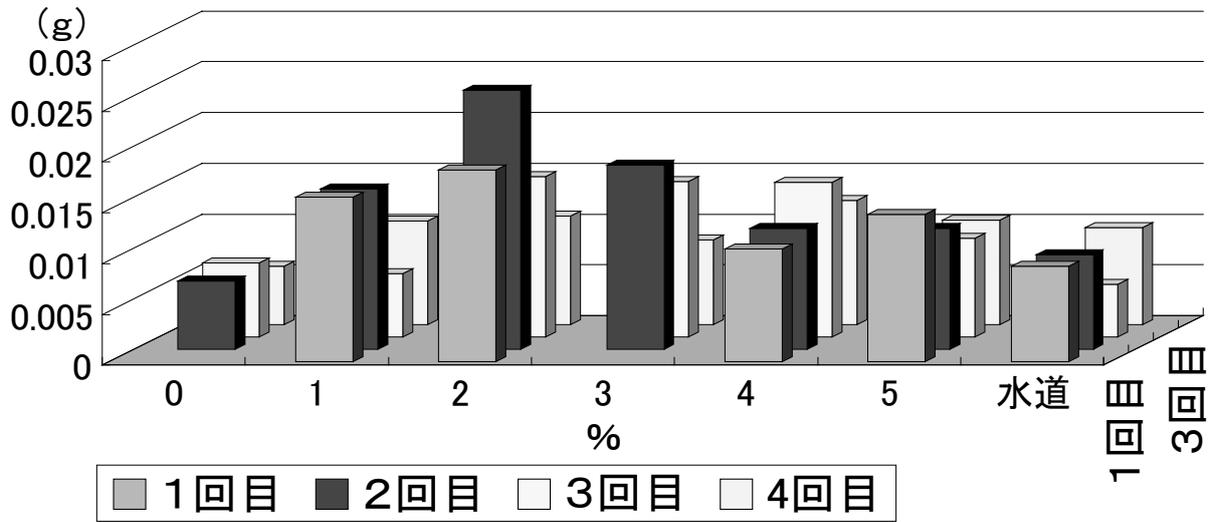


図18

栓あり、2%オープン後

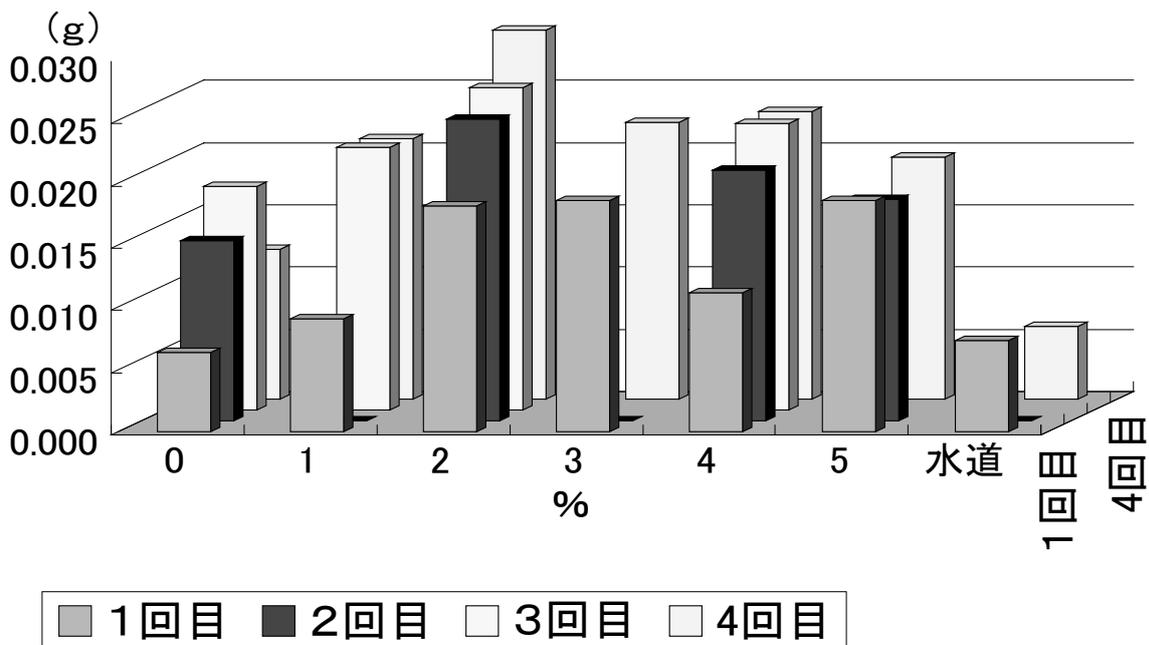
ペトリ皿に残った「さび」の量(栓あり)



～栓ありでのペトリ皿に残った「さび」の比較～

図19 栓ありまとめ

ペトリ皿に残った「さび」の量(栓なし)



～栓なしでのペトリ皿に残った「さび」の比較～

図20 栓なしまとめ

は Fe_2O_3 へ変化する。そのため、オープンに入れる前後で色の変化が見られる。

【まとめ】

この実験から、2%の食塩水が最もさびるという結果になった。理由として、ペトリ皿に残った「さび」を計測したグラフである。このデータと色の変化の様子を見ると、やはり2%と3%のどちらかが最もさびやすい濃度である。酸素とどれだけ触れ合ったかはわからないが、栓をしているものとしていないものでもどちらともグラフでは2%に極大を示すことから、鉄丸釘に「さび」が形成される最適な濃度は2%であると結論付ける。

総括

試料のN45鉄丸釘は160本で148円と大変安価である。授業時間は、実験を授業1回分ともう1時間分の最初の時間を使用することで可能になると考えている。

水がなくてはさびないことを示す実験として、メタノールに水を加えていくと錆びる実験を提案できる。さびには水が必要ということを授業時間内に指導するために、実験で得られた研磨、最適な食塩濃度などの結果などをもとにして、教材化をさらに検討していき

たい。

アンケートの結果からわかるように、「さび」自体は子どもたちにとっても身近な問題である。そのため、正しく「さび」を説明できることが必要と感じている。また、子どもたちの発達段階が上がるごとに物質の変化を科学的理由があると感じているのはとても興味深かった。

「さび」などの腐食の問題は、古くから研究され続けているが、私たちのまわりに鉄が多いことに変わりはない。そのため、やはり鉄を有効にかつようするためにも一人ひとりが「さび」について正しい知識をもつことができると感じている。

参考文献

- (1) トコトンやさしい錆の本 2002年 松島 巖 日刊工業新聞社
- (2) トコトンやさしい鉄の本 2008年 菅野照造 日刊工業新聞社
- (3) 錆と防食のはなし 1993年 松島 巖 日刊工業新聞社
- (4) さびのおはなし 1997年 増子 昇 日本規格協会
- (5) 山本電機インスツルメント株式会社
<http://www.yei-jp.com/gijutu/hiyuudenritu/hiyuudenritu.html>
(2012. 8. 31受理)