

# サビの腐食評価と防止・処理

学校法人静岡理工科大学星陵高等学校  
星陵ラボ非平衡界面化学班 1・2 年 影山和也 他 9 名

## 1 はじめに

私たち非平衡界面化学班は、自転車における機械的性能へのさびの影響をきっかけとして、自然界における「さび」の研究をしている班である。さびの研究にあたり、以下の 5 つの分野を研究領域として設けた。雨水と環境に関する研究をする「雨水分野」、さびの形成過程の研究をする「腐食分野」、金属を腐食から守る「鍍金分野」、腐食や防食の数学的評価のための研究をする「法則分野」、腐食した金属の再生に関する研究をする「処理分野」である。本論文では、「法則分野」と「処理分野」を抜粋して報告することにする。

## 2 法則分野

もともと腐食・鍍金分野における実験結果の数学的評価のために設立された法則分野だが、今年度は雨水分野の実験内容の数学的評価のための式を導きたいと思う。具体的には、今年度確立した第二次冷却濃縮法における濃縮率及び諸々の関連関係式を導こうと思う。第二次冷却濃縮法とは、雨水分野で確立された、溶媒を固体として取り除くことで溶液を濃縮する方法である。また、それに用いる材料としての関係式はすべて高校化学で履修するものに限ろうと思う。今後、この関連式群をまとめて金川-近松の式群と呼ぶことにする。

### (1) 条件設定

条件設定として、生の雨水  $V_0$  [L] を用意し、その濃度を  $C_0$  [mol/L] とする。今後この体積は保存されるものとする。第二次冷却濃縮法において、元の雨水に含まれている溶質に着目すると、濃縮部分の雨水にすべての溶質が溶けているとは限らない。つまり、濃縮部分の雨水は文字通り濃縮されているが、氷として除いた部分は希釈されたと考えることができる。つまり、濃縮後の雨水には元の溶質量  $C_0 V_0$  [mol] に対してそれ以下の溶質が溶けている。そこで、希釈部分に溶けた溶質  $m$  [mol] を「欠損溶質」と呼び、その欠損度、つまり濃縮部分に溶けている溶質を「残存溶質」  $m$  [mol] と呼ぶことにする。

また、濃縮後の雨水の濃度を  $C_1$  [mol/L]、希釈後の雨水の濃度を  $C_2$  [mol/L] とする。濃縮部分の雨水の体積を「残存体積」  $V_1$ 、希釈部分の雨水の体積を「排除体積」  $V_2$  と呼ぶことにする。

ところで、溶液の液面差  $h$  [mm] を圧力  $\Pi$  [Pa] に換算すると次のようになる。

$$\Pi = h \cdot \frac{d}{\rho} \cdot \frac{p}{760} \quad \cdots (1)$$

ここで、 $d$  [g/cm<sup>3</sup>] は溶液の密度、 $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] は水銀の密度、 $p$  [Pa] は大気圧である。これをファントホッフの式 (式 2) に代入し変形させると次のようになる (式 3)。

$$\begin{aligned} \Pi V &= nRT \quad \cdots (2) \\ C &= \frac{dp}{760\rho R} \cdot \frac{h}{T} \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

式 5 において  $C$  は濃度 [mol/L] である。また、 $dp/760\rho R$  は定数とみなすことができるので、ここでこの定数を  $K (=1.183)$  と置きなおす。

今後文字における添え字で、0 は元の雨水の、1 は濃縮部分の雨水の、2 は希釈部分の雨水の物理量を表すとする。

(2) 導出（金川-近松の第一式）

雨水の濃縮率  $r$  を次のように定義する。

$$r = \frac{C_1}{C_0} \quad \cdots (4)$$

また、濃縮後の雨水と希釈後の雨水の濃度は次のように求めることができる。

$$C_1 = \frac{C_0 V_0 - m}{V_0 - V_2} \quad \cdots (5)$$

$$C_2 = \frac{m}{V_2} \quad \cdots (6)$$

式5を  $C_0$  について解くと式7になり、それを式4に代入し、式6を踏まえて式変形する。

$$C_0 = \frac{C_1(V_0 - V_2) + m}{V_0} \quad \cdots (7)$$

$$r = \frac{C_1 V_0}{C_1(V_0 - V_2) + m} = \frac{C_1 V_0}{C_1 V_0 - V_2(C_1 - C_2)} = \frac{1}{1 - \frac{V_2}{V_0} \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right)} \quad \cdots (8)$$

ところで、式3より  $C_1$  と  $C_2$  は次のように表すことができる。

$$C_1 = \frac{h_1}{T_1} K \quad \cdots (9)$$

$$C_2 = \frac{h_2}{T_2} K \quad \cdots (10)$$

これらを式8に代入すると、以下の式になりこれを金川-近松の第一式と呼ぶことにする。

$$r = \frac{1}{1 - \frac{V_2}{V_0} \left(1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}\right)} \quad \cdots (11)$$

(3) 導出（金川-近松の第二式）

雨水の濃縮率  $r$  が外的な物理量測定により求められたところで、次に溶質欠損に着目したいと思う。元の溶質量に対してどれくらいの溶質が希釈部分に溶解しているか、乃ち元の溶質量に対してどれくらいの溶質が濃縮部分に残っているかがその濃縮過程における効率の指標となる。そこで、濃縮効率  $e$  を次のように定義する。

$$e = \frac{\Delta m}{C_0 V_0} = \frac{C_0 V_0 - m}{C_0 V_0} = 1 - \frac{m}{C_0 V_0} \quad \cdots (12)$$

式4、式6、式7、式9、式10、式11を用いて式12を変形する。

$$\begin{aligned} e &= 1 - \frac{m}{C_0 V_0} = 1 - \frac{mr}{C_1 V_0} = 1 - \frac{C_2 V_2}{C_1 V_0} r = 1 - \frac{V_2}{V_0} \cdot \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} r \\ &= 1 - \frac{V_2}{V_0} \cdot \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{V_2}{V_0} \left(1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}\right)} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \left(1 - \frac{V_0}{V_2}\right)} \quad \cdots (13) \end{aligned}$$

ところで、体積は保存されているので、ここで用いている体積との間には式14の関係がある。

$$V_0 = V_1 + V_2 \quad \cdots (14)$$

これを式13に代入し、整理すると次の関係式が得られ、これを金川-近松の第二式と呼ぶことにする。

$$e = 1 - \frac{1}{1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \left(1 - \frac{V_0}{V_2}\right)} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}} \quad \dots (14)$$

#### (4) 導出（金川-近松の第三式）

ところで、冷却濃縮後の雨水において元の雨水の濃度を知る必要が出てきた。しかし、これまでの二つの式の導出過程で十分にそれを導出する式は得られた。式4による導出と式7による導出の2通りが考えられるが、ここでは式4による導出を行おうと思う。

式4を $C_0$ について解き、式11を代入する。

$$C_0 = \frac{C_1}{r} = C_1 \left\{ 1 - \frac{V_2}{V_0} \left( 1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \right) \right\} \quad \dots (16)$$

式16に式9を代入し、整理する。

$$C_0 = C_1 \left\{ 1 - \frac{V_2}{V_0} \left( 1 - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \right) \right\} = \left\{ \frac{h_1}{T_1} - \frac{V_2}{V_0} \left( \frac{h_1}{T_1} - \frac{h_2}{T_2} \right) \right\} K \quad \dots (17)$$

この式を金川-近松の第三式と呼ぶことにする。

ここまで導いてきた3つの式をまとめて金川-近松の式群と呼ぶ。

#### (5) 考察

金川-近松の第一式について、濃縮率 $r$ はその値の範囲によって濃縮と希釈を判断できる。 $r$ が1よりも大きいならばその雨水は濃縮、1よりも小さいならばその雨水は希釈されている。ここで、その値の直接的な要因項は分母における高さの比と絶対温度の比の積である。この値が1よりも大きいのか小さいのかによって $r$ の値が決定する。 $r$ の値が大きいとき、つまり濃縮雨水の浸透圧が大きいときに液面差が大きく絶対温度が小さいといえる。これを考慮しても金川-近松の第一式は数学的な意味を多く持ち合わせているといえる。

金川-近松の第二式について、他の式と特筆して異なる点はその体積比項にある。他の式では初期体積に対する排除体積の割合が項として含まれていたが、第二式では排除体積と残存体積の比が項として含まれている。これは、 $r$ や $C_0$ が元の濃度を基本として導出されているのに対し、 $e$ における1以外の項（文字項）が希釈後の溶質の全体に対する割合であるからだといえる。また、どのように濃縮しても濃縮部分と希釈部分が存在するため、 $e$ の意味合いからもその範囲は0以上1未満である。前述の通りこの値を評価することは乃ちその濃縮プロセスの評価といえる。第二式における変数による十分条件的な $e$ の値の増加ではなく、根本の原因による必要条件的に $e$ の値をあげることが望ましい。

金川-近松の第三式では初めてその式の中にファントホッフの式における比例定数が登場した。これを考慮して、この比例定数を改めて「影山定数」と呼ぶことにする。この定数は液面差 $h$ の単位によって値の位が変化するので注意したい。また、影山定数は昨年度の報告書の中でも名称として用いたが、その際の考察そのものに誤りが認められたため、今後「影山定数」とはファントホッフの式および金川-近松の第三式に登場する比例定数を指すものとする。溶液の密度が $1 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ と近似できる場合において影山定数の値は $1.183 \left[ \frac{\text{M} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{m}^4} \right]$ である。ただし単位中の $[\text{M}]$ は10の6をあらわす接頭語である。

#### (6) まとめ

理論的にはその導いてきた過程からもわかる通り不備はないように思われるが、実際に自然界の現象をこの法則が記述できているかを確認しなければいけない。時間の都合で本論文を執筆するまでに法則の検証ができなかった。そこで、早急にこれらの関係式を確認しなければいけないが、現在の濃縮状況では紆余曲折を経たこともあり残存体積と排除体積の和が初期体積に一致しないと

考えられる。そこで、法則検証用に溶液をあらかじめ調製し、まずは金川-近松の第一式を検証し、随時その他の関係式も確認していく。

### 3 処理分野

2018 年度では、雨水分野、腐食分野、鍍金分野、法則分野によって星陵ラボ非平衡界面化学班の基礎ともいえる分野の研究が行われた。ある程度のプロセスを経て分野編成が行われてきたが、鍍金分野や法則分野の研究後に、すでに腐食されてしまった金属へのアプローチを考える必要が出てきた。このような理由で 2019 年度からこの「処理分野」は設立された。鍍金分野では如何にして金属単体を酸化から守るかということに重きを置いていたが、処理分野では金属酸化物の金属元素のエントロピーを如何にして小さくするかを目的としている。

#### (1) 方法 (ハイブリッド型)

金属酸化物を再生する方法として、塩基としての腐食板を酸に反応させる、または酸化剤としての腐食板を還元剤に反応させるというものが挙げられる。今回採用した方法は、腐食板をシュウ酸溶液に浸してそれを加熱するというものである。そして、よく滴定の際にシュウ酸は約 80℃よりも高い温度では熱分解するといわれるが、80℃ほどの液温を保ちながら反応させるのは難しい。ゆえに、あらかじめそのシュウ酸溶液には過剰にシュウ酸を溶け込ませておき、液温の上昇とともに完全にそのシュウ酸を溶解させることで還元剤としてのシュウ酸の量を保とうと思う。

ところで、シュウ酸そのものは酸であり鉄を溶解させかねない。シュウ酸において還元力を持つのはシュウ酸イオンなので、加えたシュウ酸の 2 倍よりも少し多い量の水酸化ナトリウムを加えておく。このようにすることで、選択的にさびを処理できると考えた。

このように、酸塩基反応と酸化還元反応を共に用いる処理方法をハイブリッド型の処理と呼ぶことにする。

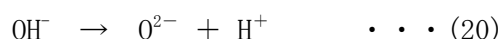
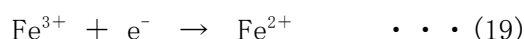
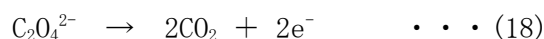
#### (2) 結果

30 枚弱の鉄板をこのような方法で処理したが、処理前の腐食の様子によって 2 つの処理様式が見られた。もともとのさびがあまり激しくなく、その浸潤も浅い場合はほとんど完全にさびが落とされた。一方でもともとのさびが激しく癒着も強固な場合は、その見た目が黒くなり更に強力なさびへと変化した。また、実験に用いた鍋（ブリキか？）のめっきも実験終了時には液体が入っていた部分のみ剥がれていた。

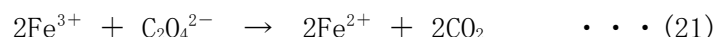
#### (3) 考察

はじめに、あまり激しくない部分でのさびが落ちた理由として考えられるのは、還元剤としてのシュウ酸イオンによって鉄のイオンが還元され、鉄の原子もしくはイオンが溶液中に遊離したということである。金属結晶の表面は自由電子の不足により常に求電子性を示すが、その金属と同じ金属元素が金属表面に近づいた場合も捕らえられると考えられる。だからこそ、還元された鉄原子の行方はわからないが、いずれにせよ鉄板の表面の金属活性が高まったのは事実であろう。

問題なのは激しいさびの部分における反応である。さびの色、強固さ、および次の理由から私たちはこの物質が黒錆(主成分：四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )であると疑った。最初の段階における鉄の酸化数が完全に +3 だとすると、少なからずシュウ酸によって還元され、その酸化数が +2 になるものも出てくるはずである。しかし、さびの量が多く深部浸潤が認められるため、完全に還元しきることができない。高温環境にすることでその三価鉄と二価鉄の酸化物が 1:1 の割合で化合し、黒錆になると考えられる。これは、化学反応式でも記述ができる。



式 18 と式 19 から電子を消去し、1 つの式にまとめる。



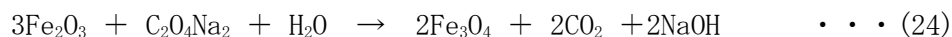
式 21 の両辺に鉄(III)イオンを 4 つ、酸化物イオンを 9 つ加えてまとめる。



式 20 を用いて右辺の酸化物イオンを消去し、2 つの酸化鉄を四酸化三鉄にまとめる。



両辺にナトリウムイオン 2 つと水酸化物イオンを 1 つ加えてまとめる。



ここで得られた化学反応式の反応が鍋の中でおこなわれていたと考えられる。着目すべき点は水酸化ナトリウムの作用である。全体の反応を、シュウ酸溶液に水酸化ナトリウムを加えるところから考えると水酸化ナトリウムは触媒のような働きをし、常に水素イオン濃度を最小値で抑えていることがわかる。またそれによって酸化鉄(III)が下手に溶解することなく結果として効率のいい処理状態を作っているといえる。

一方で生成した黒錆(四酸化三鉄)はその緻密な構造から内部を酸化から保護する不動態のような役割を持っている。つまり、金属にとって害のあるさびが有用なさびへ変化したのである。一般に黒錆は無酸素の乾燥状態でその処理が施されるが、この実験では水の存在下で黒錆処理に成功している。

これら 2 つを総合して考えると、さびの浅いところではそのさびを取り、さびの深いところではこれ以上腐食されないよう内部を保護する、というように選択的にさびを処理することができた。

#### (4) まとめ

ハイブリッド型の処理においてそもそもしっかりと黒錆が生成していたのかはわからない。そして古典的手法によるその証明ができるのかもわからないが、今後はそれを処理分野の課題としたい。

また、可能性として電気分解による還元も検討している。しかし、それは水の分解も考慮しなければならず返って難しい方法にもなりかねない。そこで、まずは電気化学の知識を蓄えて可能性の視野を広げていこうと思う。

## 4 最後に

単純なさびの科学から始まったこの星陵ラボ非平衡界面化学班も、2 年目を迎えてその名前からどう発展するのかわからないほど多岐に及ぶ研究をしてきた。本論文では具体的には記述しなかったが、雨水分野では第二次冷却濃縮法が確立され、環境化学的な考察も行った。また、本論文では触れなかったが、腐食分野では様々な環境での腐食を再現し、自然の摂理の複雑さに驚かされた。それと同時にまだまだ研究の余地があるので、これもまた電気化学の知識を以て研究に挑みたいと思う。同様に今回は記述を省いた鍍金分野では可能性としては最もスケールの大きいことを行った。しかし、実際のところ高校生にできることは限られており、研究の再現性を探る 1 年となった。法則分野では、基礎理論に基づく関係式から必要な関係式を新たに 3 つ導いた。これにより、雨水分野での数学的な考察が可能になった。処理分野では、今年度新設でありながら酸化還元反応と酸塩基反応の 2 つを融合したハイブリッド型の処理により、鉄板の保護に努めた。この研究は、鍍金分野における鉄のアルマイト化に等しいので、今後は鍍金分野とも協力して研究を行いたいと思う。処理分野における完全処理が可能になれば、化学班の中にある 5 つの分野の中で循環して鉄板を用いることができるようになる。来年度はそれも考慮に入れてすべての班で協力して実験をしていきたいと思う。