

小中学校における実行可能な金属腐食・防食実験法の開発

佐藤運海 生活科学教育講座
菅原周一郎 東京都武蔵野市立第四小学校

キーワード： 小中学校，技術教育，金属腐食実験，海水，防食，電気化学

1. はじめに

理科離れ，技術離れの現象は，小学校，中学校および高等学校においては言うまでもなく，大学においても発生している。最近数年，教育大学においては全国的に技術科を希望する学生数が減り，技術科に所属している一学年の学生数がゼロになっている大学も珍しくない。このままでは，小中学校および大学の技術教育のみではなく，日本の生産技術および最先端の技術開発にも影響を与える恐れがある。理科・技術離れの原因を追究し，高等な技術教育を行うために，教育大学に所属している技術科の教員達が様々な有意義な研究を行っている^{1)~5)}。しかし，技術科の学生数の確保，技術離れの歯止めに至っていない。

技術離れは技術が好きではない，あるいは技術について興味がないためである。技術離れを歯止めするために，小学校，中学校および高等学校の生徒に技術について興味を持たせ，技術が好きになるように教育を行う必要がある。中学校技術分野の教育内容は「技術とものづくり」と「情報とコンピュータ」があり，その内容を確認すると，大半は社会での生活を行うための基本的な技能を身につけることである。例えば，「技術とものづくり」の一部は主として木材・金属などを使用した製作品を取り上げることであり，これは，木材や金属材料を用いて製品の部品を作製し，部品を組み立てて製作品にすることであり，ものづくりの基本的な機能を身につけることができ，社会での生活に役に立つ。しかし，現状では，中学校を卒業してからすぐ就職する人は僅かであり，100%近くの生徒が進学を希望しており，その中で大学さらに大学院まで続けて勉強しようとする生徒が少なくない。この観点から，中学校の技術授業においては，技能を身につけさせる授業から，知識伝達，あるいはこれからの高等学校，大学さらに大学院の勉強動機付けとして，知識を伝えると同時に，技術について興味，最先端技術の開発への夢を持たせる授業に重点を置く必要があると考えられる。

そこで，本研究は小学校，中学校においても実行可能な金属腐食・防食実験方法の開発を目的とする。大学および研究機関においては，金属の腐食および防食実験を行うために，ポテンシオスタットをはじめ様々な精密計測，分析機器が必要であり，小中学校では実験環境がない。また，金属の腐食は電子の授受が伴うもので，小中学校の生徒にとって難しく理解し難い。これらのことを踏まえて，まず高等な設備を使用せず，小中学校の技術室（あるいは理科室）においても実行でき，電子の授受について生徒達が自分の目で確認できるような実験方法を構築した。つぎに，その実験方法を用いて，身近にある金属であるCu材，Zn材の腐食に及ぼす海水の影響について解明した。さらに，防食方法として，海水中におけるCu材の腐食しない条件を見出した。小中学校においても十分に実行できるような金属材料の腐食・防食実験方法を開発し，またその方法を用いて大変有意義な実験結果を得たので報告する。

2. 実験機器および実験方法の考案

2-1. 金属の海水による腐食実験

① 実験機器

小中学校の技術教室，理科教室あるいは総合学習室にある機器を使用することを前提とする。具体的には，海水溶液の容器としてビーカー，ペンセル，天平および恒温装置が必

要である。

② 試料および実験用の海水の作製

実験試料は、身近にある金属 Cu 材と Zn 材を使用した。試料のサイズは 50mm×50mm×0.2mm である。

海水は NaCl と水道水を用いて作製した。海水の塩分濃度が約 3.3wt% になっているため、3.5wt%NaCl の溶液を実験用の海水とした。

③ 実験方法

作製した海水をビーカーに 200mL を入れる。図 1 に示すように Cu 材および Zn 材の試料片をそれぞれのビーカーに 1 枚を入れて、15 日間の浸漬を行う。1 日ごとに試料片の重さを計測すると同時に、外観を確認する。なお、浸漬温度は 15℃、25℃、35℃および 45℃ である。また、式(1)により試料片の単位面積当たりの重さ変化量を求めた。

$$C = \frac{W_1 - W_2}{S} \times 10^6 \quad (1)$$

ここでは、C は試料片の単位面積当たりの重さ変化量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)、 W_1 と W_2 はそれぞれ浸漬前と浸漬後の試料片の重さ(g)、S は試料片の表面積(mm^2)である。

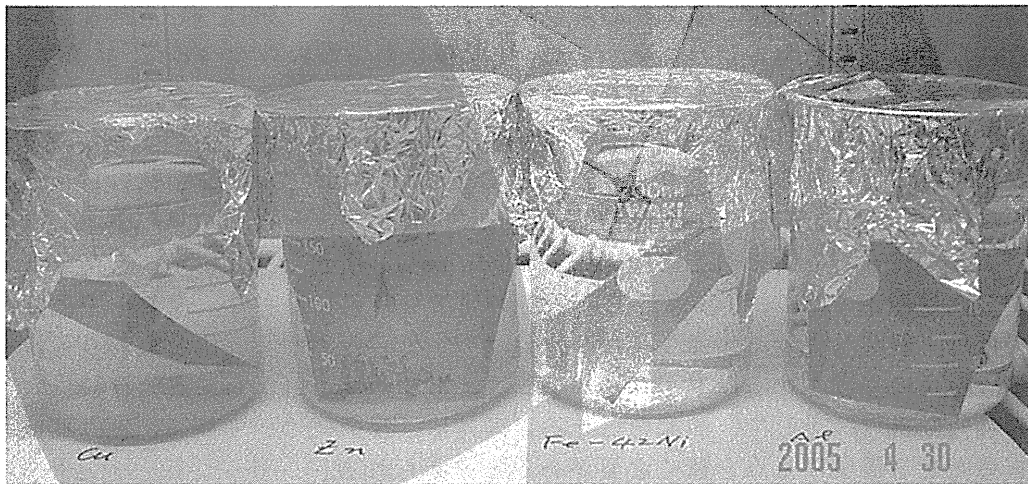


図 1. 腐食の浸漬実験

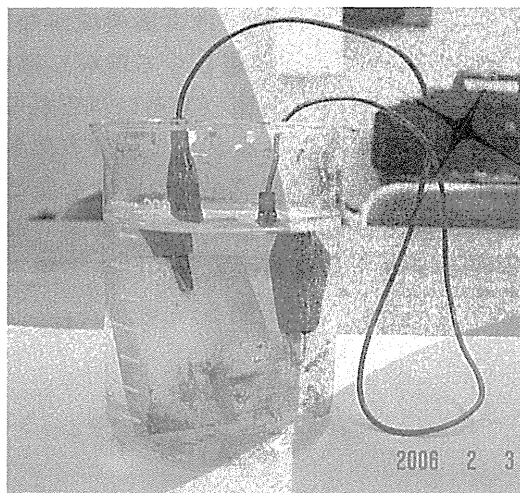


図 2. 防食の浸漬実験

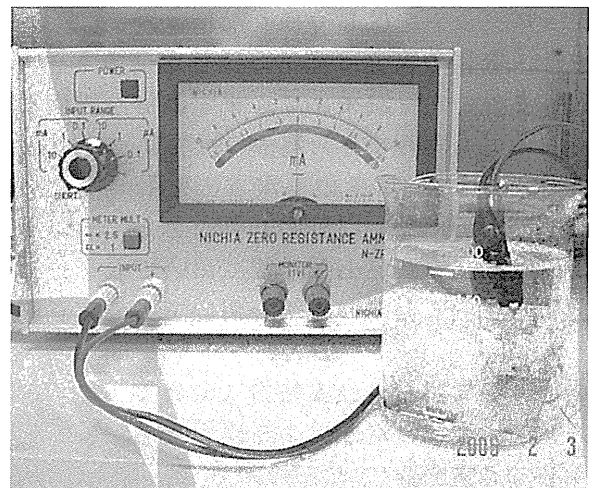


図 3. 防食実験の電流測定

2-2. Cu材の防食実験

金属に電子を供給する防食方法、いわゆる電気化学的な手法を用いてCuの防食実験を行った。Cu材を腐食させない最小電流を求めるために、連続的にCu材の表面に電流を供給でき、しかも供給電流量がスムーズに減少していく実験システムを構築する必要がある。そこで、Cu材とZn材の腐食電位差（イオン化傾向）を利用して、Zn材からCu材に電子を供給するシステムを考案した。

① 実験機器

2-1.の実験機器の以外に、電流メーターとクリップ付きの電線が必要となる。

② 試料片の材質および大きさ

試料片の材質はCu材とZn材との2種類を用意する。

Cu材の大きさは50mm×50mm×0.2mmであり、Zn材の大きさは50mm×50mm×0.2mm, 50mm×25mm×0.2mm, 15mm×15mm×0.2mm および10mm×10mm×0.2mmの4種類である。

③ 実験方法

Cu材の試料片と各種大きさのZn材の試料をクリップ付き電線によって連結し、図2に示すように海水に3週間程度浸漬した。1日ごとに二つの試料片の間を流れている電流値と、Cu材試料の重さおよび外観を確認した。Cu試料片の上に腐食生成物の発生あるいは重さ減少が始まる前日の電流値を、Cu材を腐食させない最小電流値とする。

浸漬溶液の温度は25℃と45℃の2種類にした。二つの試料片の間を流れている電流を図3に示すように測定した。

3. 実験結果および考察

3-1. Cu材, Zn材の腐食実験

図4にCu材試料片の浸漬時間と重さ変化量に関する実験結果を示す。この実験結果から次のことが言える。まず、浸漬時間が長くなるにつれ、試料片の重さの減少量が大きくなる。つぎに、浸漬温度と重さ減少量については、浸漬温度が25℃のとき、重さ減少量をもっとも小さく、25℃より温度が高く、あるいは低くなると重さ減少量が大きくなる。すなわち、海水におけるCu材の腐食は、海水への浸漬時間の長さや海水の温度との二つ

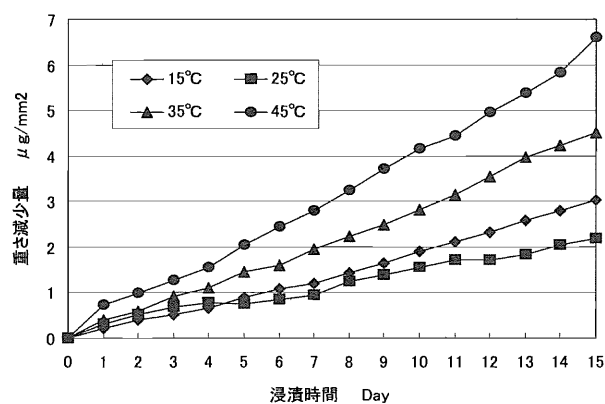
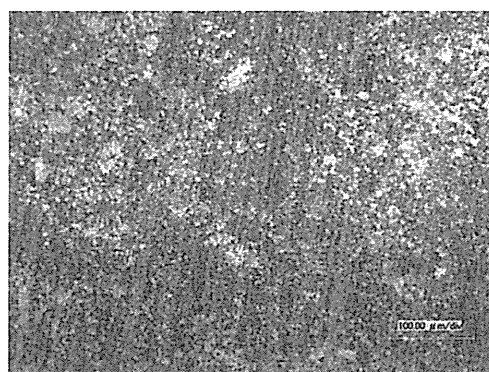


図4. Cu材の重さ減少量と浸漬時間との関係



(a) 浸漬前



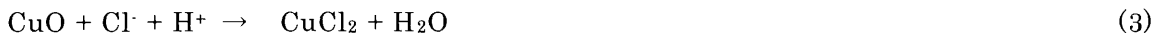
(b) 浸漬後

図5. Cu材試料片の外観

の要因に左右される。浸漬前後の試料片の外観を図 5 に示す。同図(a),(b)はそれぞれ 25℃の海水への浸漬前と浸漬後のものである。浸漬後の試料片表面に腐食生成物が発生していることを確認できる。

Zn 材試料片の浸漬時間と試料片重さ減少量についての実験結果を図 6 に、25℃の海水への浸漬前後の試料片の外観を図 7 に示す。この実験結果から次のことが言える。海水への浸漬による Zn 試料片の重さ減少量について、浸漬温度が 25℃のときもっとも大きく、浸漬温度が 25℃より高く、あるいは低くなった場合、重さ減少量が小さくなる。試料片の外観から、海水への浸漬によって、Zn 材試料片の表面に腐食生成物が発生したことを確認できる。

Cu 材、Zn 材の試料片減少量を比較するため、15 日間の浸漬による重さ減少量と浸漬温度との関係を図 8 に示す。海水の温度が Cu 材および Zn 材の腐食に及ぼす影響は相反対になっている。これは Cu 材と Zn 材の腐食電位、あるいは高等学校の化学用語で言えばイオン化傾向の差異に起因している。海水への浸漬による Cu 材の腐食発生のメカニズムは次の化学反応式で表すことができる。



海水中における Zn 材の腐食反応式は次の式で表すことができる。



このことより、次のことが言える。海水中において、Cu 材が腐食されるとき、酸素が必要不可欠となり、言い換えれば、酸素がない場合、Cu の腐食が進行しない。これに対して、Zn 材が腐食されるとき、酸素が必要ではない。また、酸素がある場合、Zn 材の表面に酸化皮膜が生成され、腐食の進行を妨げることがある。

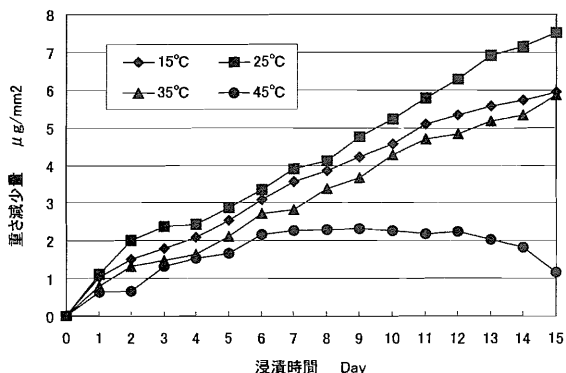


図 6. Zn 材の重さ減少量と浸漬時間との関係

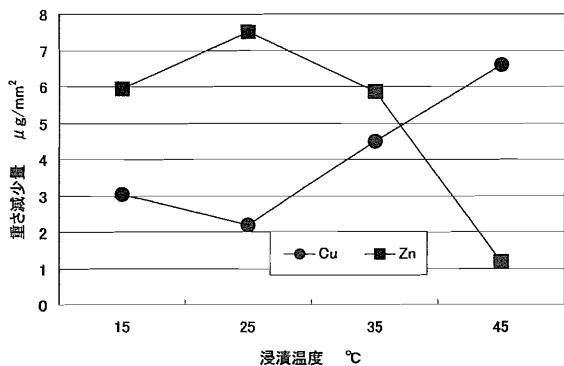
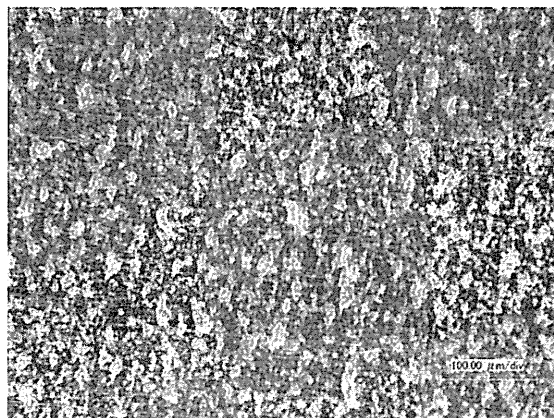
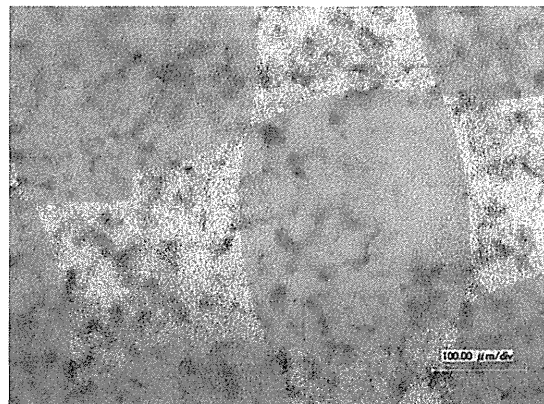


図 8. 浸漬温度と重さ減少量との関係



(a) 浸漬前



(b) 浸漬後

図 7. Zn 材試料片の外観

液体中の空気の飽和溶解度と温度との関係は、温度が高いほど溶解度が小さく、言い換えれば溶存酸素の濃度が小さくなる。一方、温度が高くなると、海水中の溶存酸素は活性化になり、金属と結合しやすくなる。すなわち、海水における金属表面の酸化皮膜生成速度は、海水の溶存酸素濃度および酸素の運動エネルギーとの二つの要因に左右される。海水の温度が高くなると、溶存酸素濃度が低くなるが、酸素の運動エネルギーが大きくなる。また、温度が低くなると溶存酸素濃度が高くなると、酸素の運動エネルギーが小さくなる。この二つの要因の総合作用の結果、海水の温度が 25 度のとき、金属表面における酸化皮膜の形成速度がもっとも速くなる。その結果、25℃においては、Cu 材はもっとも腐食されるが、Zn 材の腐食速度はもっとも小さくなっている。

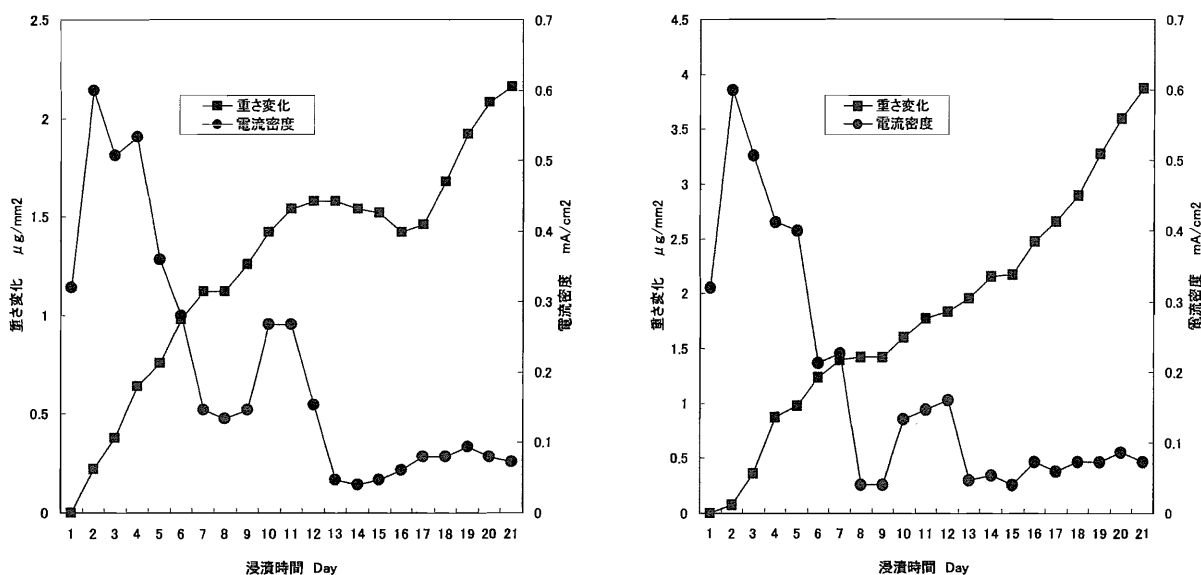
この実験を行うことによって、小学校、中学校の生徒に、金属によって腐食の形態が異なること、金属の腐食速度は海水の温度に大きく左右されていることを体験してもらって、高等学校の化学勉強および大学での技術勉強に興味を持たせ、進学モチベーションを高める。

3-2. Cu 材の防食実験

浸漬温度が 25℃のとき、Zn 材の試料片の大きさが 15mm×15mm と 10mm×10mm の浸漬時間による Cu 試料片の重さの変化および Zn 材と Cu 材の間を流れる電流値の変化についての測定結果を図 9 に示す。同図(a),(b)はそれぞれ Zn 材試料片の大きさが 15mm×15mm および 10mm×10mm の場合の実験結果である。Zn 材試料片の大きさが 50mm×50mm と 50mm×25mm の場合、Cu 材を腐食しない最小電流値を得ていないので、実験結果の図示を省略する。Zn 材試料片の大きさが異なる二つの実験系において、共に実験開始から 15 日目の時点で Cu 材試料片の表面に腐食による斑点が確認された。15 日目から実験開始の時点に向けて確認すると、二つの実験系は共に、12 日目から 13 日目にかけて電流値において大きな変化が発生した。13 日目から電流値が小さくなったため、15 日目では腐食斑点が確認されたと考えている。言い換えれば 13 日目から Cu 材試料片の腐食が始まった。

このことより、Cu 材試料片を腐食させない最小電流値が 12 日目の電流値であり、すなわち、12 日目の電流値と等しい電流を Cu 材試料片に流せば、その試料片が腐食しないと判断した。本実験結果より、25℃の海水において、Cu 材を腐食させない最小電流密度が約 0.16mA/cm² になっていることが分かる。

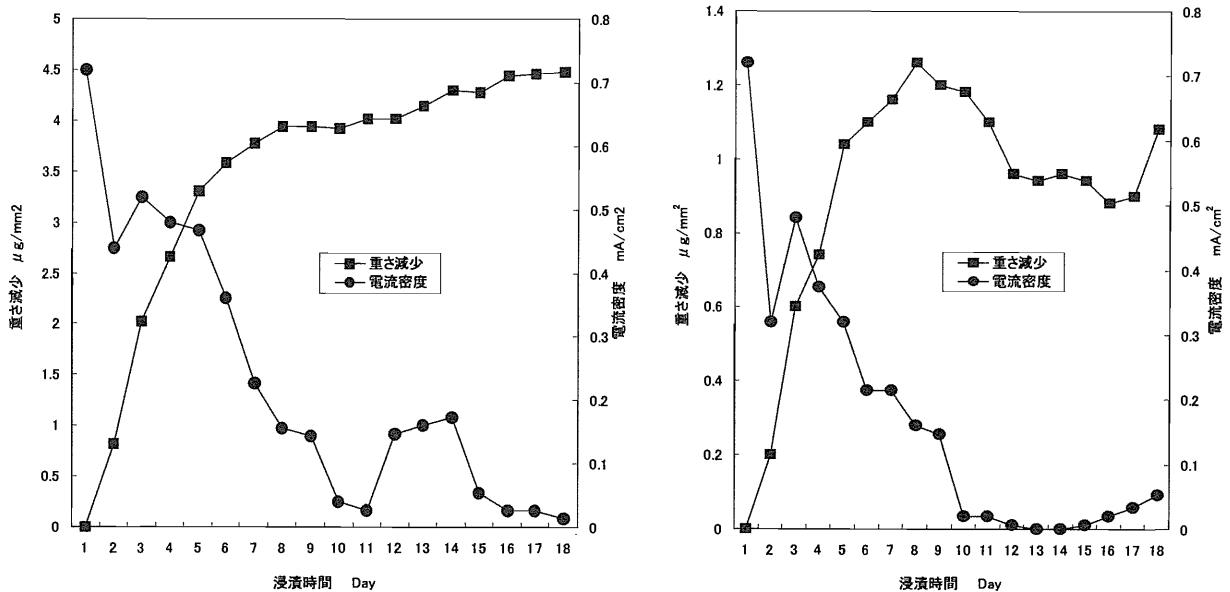
腐食実験と異なり、Cu 材試料片の重さが大きくなっている。それは、Zn 材と連結して、Cu



(a) Zn 試料の大きさ : 15mm×15mm

(b) Zn 試料の大きさ : 10mm×10mm

図 9. 25℃の海水における防食実験結果



(a) Zn 試料の大きさ : 15mm×15mm

(b) Zn 試料の大きさ : 10mm×10mm

図 10. 45°Cの海水における防食実験結果

材が腐食しないうえ、試料表面に酸化皮膜 (CuO) ができたためである。

また、腐食を発生する前の電流密度の変動は、Cu 材の表面における酸化被膜の形成および脱落に起因している。それは、酸化皮膜が形成すれば、Cu 材は電子を授受する能力が弱くなるためである。

45°Cの海水における防食実験結果を図 10 に示す。同図(a),(b)はそれぞれ Zn 試料の大きさが 15mm×15mm と 10mm×10mm の実験系による実験結果である。Zn 試料の大きさが 50mm×25mm と 25mm×25mm の場合、実験期間中において、Cu 試料片の腐食が発生しなかったため図示を省略する。Zn 試料の大きさが 15mm×15mm と 10mm×10mm の二つの実験系において共に九日目で Cu 試料片の腐食現象が発生した。このことより、八日目の電流密度は Cu 材を腐食させない最小の電流密度と判断した。その電流密度は二つの実験系においてそれぞれ 0.156mA/cm²と 0.160mA/cm²となっている。これは海水の温度が 25°Cの場合と一致している。図 10(a)の腐食発生後の電流密度における変動は、Cu 材表面の酸化皮膜の脱落により電子を授受しやすくなったためと考えている。

4. まとめ

少しでも技術・理科離れ現象を改善するために、小学校、中学校においても実行可能な金属材料の腐食・防食実験法を開発し、その方法を用いて Cu 材, Zn 材について実験を行った。この実験を行う際、実験操作について小中学校の生徒もでき、実験結果の解析は大学および大学院の知識が必要となる。すなわち、小中学生徒にこの実験の実行により金属の腐食・防食を体験し、金属材料について興味を持たせ、さらに将来の大学、大学院での勉強、最先端の研究開発に夢を持たせる。

今後、機会があれば、本研究で開発した金属の腐食・防食実験法を用いて、小中学校で腐食・防食実験を実行することによって、その効果を確認し、実験方法の改善を行っていく。

以上の研究により以下の事項を明らかにした。

- ① 小中学校において実行可能な金属腐食・防食実験法を開発した。この実験方法は、操作は極めて簡単で、評価方法はビジュアル的である。また、腐食・防食に伴う電子授受は、試料片の間を流れる電流の計測により検証した。

- ② 開発した実験方法を用いて、海水における Cu 材、Zn 材の腐食、および Cu 材の防食について実験を行い、新規性のあり、工業的な価値が高い実験結果を得た。すなわち、15℃から 45℃の海水において、Cu 材は 25℃のとき、もっとも耐食性が優れており、25℃より温度が高く、あるいは低くなる場合、耐食性が劣る。Zn 材は 25℃のときもっとも腐食されやすく、25℃より温度が高く、あるいは低くなる場合、耐食性が良くなる。これは、温度による海水中の溶存酸素濃度および酸素の運動エネルギーに起因している。
- ③ Cu 材と Zn 材の腐食電位差（イオン化傾向）を利用して、Cu 材の電気化学的な防食実験法を考案し、Cu 材の防食実験を行った。海水の温度が 15℃から 45℃の間にある場合、海水の温度とは関係なく、Cu 材に約 $0.16\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流せば、Cu 材を腐食させないことができる。

文 献

- 1) 森 慎之助：「総合的な学習の時間」におけるロボット教材を用いた協働学習の効果，日本産業技術教育学会誌，45.1(2003)23.
- 2) 亀山 寛，戸塚雅彦：USB インターフェースを備えた制御教材の開発，日本産業技術教育学会誌，45.3(2003)135.
- 3) 有川 誠：内燃機関において連続した動力を供給する仕組みの学習指導法の開発，日本産業技術教育学会誌，46.1(2004)17.
- 4) TiNi 形状記憶合金ワイヤーを用いたエンジンカー／エンジンシップの製作，日本産業技術教育学会誌，46.2(2004)79.
- 5) 須見尚文，内藤拓也，細谷国右，大倉広之：技術科教育における磁気ライントレースカーの教育実践，日本産業技術教育学会誌，46.3(2004)151.

(2006年4月24日 受理)