

アボガドロ定数の再現値を用いた金属劣化の評価

柳田 有貴子[†], 山口 悟^{†*}

[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸3-10-1

(2020年1月20日受付; 2020年2月6日受理)

Abstract

鋳や傷などの金属劣化を評価する方法として、破壊法と非破壊法がある。しかしながら、これらの方法は非常に難解であり、高度な専門性が必要であるため、より簡単な金属劣化の評価方法が必要であると考えられる。

最近、高校の化学の授業の中でアボガドロ定数“ N_A ”について学習した。 N_A を再現する実験はいくつもあり、 N_A の再現値“ N'_A ”は純粋な物質であれば、どのような物質であっても、その値は同じ値“ $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ”となる。したがって、その金属劣化により、 N'_A もまた変化すると考えられる。そこで本研究では、様々な金属からアボガドロ定数の再現値 N'_A を簡単に再現できる実験方法を確立し、その値が金属劣化の指標として利用できるかを評価した。その結果、金属に付着した鋳の増加により金属表面が粗くなることで、釘の体積が大きく見積もられ、鋳の増加とともに N'_A の値が増加することがわかった。

Introduction

金属劣化の例として、鋳や傷などが挙げられる。これらの金属劣化を評価する方法として、衝撃試験や曲げ試験などの破壊法と、放射線透過試験や超音波探傷試験などの非破壊法がある。しかしながら、これらの方法は非常に難解であり、高度な専門性が必要である。したがって、より簡単な金属劣化の評価方法が必要であると考えられる。

簡単な金属劣化の評価方法があるかを考えたときに、高校の化学の授業の中で、アボガドロ定数について学習した。アボガドロ定数“ N_A ”は、2018年9月現在、質量数12の炭素原子¹²Cが12 gあるときに、その中に含まれる¹²C原子の数と定義されており¹⁾、実験値 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とされている。しかしながら、2019年5月20日からのキログラムの改定にともない、 N_A は実験値から定義値 $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と新しく定義される²⁾。

再現値としてのアボガドロ定数“ N'_A ”を算出する方法は、NaCl単結晶の劈開面を利用する方法やステアリン酸单分子膜などいくつかある。 N'_A は純粋な物質であれば、どのような物質であっても、同じ値 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ となる。したがって、純粋な金属が劣化するとともに、 N'_A もまた変化すると考えられる。そこで本研究では、いろいろな金属からアボガドロ定数の再現値 N'_A を簡単に再現できる実験方法を確立し、 N'_A は金属劣化の指標として利用できるかを評価した。

Experimental

器具

電子天秤 (SHIMADZU LIBROR EB-330H), 10 mL

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***.outlook.jp

*** = outlook.jp

Present address: 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町3-15-1

メスシリンダー、デジタルノギス (BIG MAN, BM-803), 鉄 “Fe” 丸釘 38 mm (株式会社八幡ねじ), 鉄 “Fe” 丸釘 90 mm (株式会社八幡ねじ), 錆の無い鉄 “Fe” 釘, 錆の少ない鉄 “Fe” 釘, 錆の多い鉄 “Fe” 釘, 銅 “Cu” 羽目釘 38 mm (若井産業株式会社), マグネシウム “Mg” テープ (米山薬品工業株式会社)

溶媒

水, ヘキサン (関東化学, 鹿1級), ジエチルエーテル (関東化学, 鹿1級), グリセリン (関東化学, 1級), エチレングリコール (関東化学, 特級), キャノーラ油 (日清オイリオグループ株式会社)

操作

I. アボガドロ定数の算出実験

図1は、体心立方格子を有する鉄 “Fe” 釘、面心立方格子を有する銅 “Cu” 釘、および六方最密構造を有するマグネシウム “Mg” テープを表している。

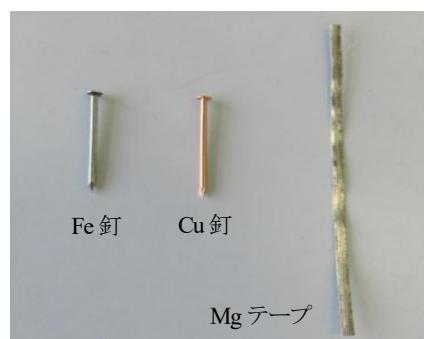


図1 実験で用いたFe釘、Cu釘、およびMgテープ

図2に、Fe釘とCu釘の質量と体積を測定する装置を示した。水7 mLの入った10 mLメスシリンダーに、Fe釘(38 mm)またはCu釘(38 mm)を3本加え、質量と体積(目盛の10分の1まで)を測定した。Mg

テープは長さを 10 cm 程度に測り切り取り、電子天秤で質量を測定した。体積はデジタルノギスを用いて縦、横、および高さの 3 辺を精密に測り、体積を求めた。各種金属の原子量と格子定数から、各種金属のアボガドロ定数の再現値 “ N'_A ” を算出した。これらの操作を 40 回行い、その平均値 “ \bar{N}'_A ” を求めた。



図 2 Fe 釘と Cu 釘の質量と体積を測定する装置

II. 使用する溶媒の評価実験

水、ヘキサン、ジエチルエーテル、グリセリン、エチレングリコール、およびキャノーラ油と粘度の異なる 6 つの溶媒 8 mL が入った 10 mL メスシリンドーに Fe 釘 (90 mm) をそれぞれ 1 本加え、I と同様の装置を用いて質量と体積 (目盛の 10 分の 1 まで) を測定した。Fe の原子量と格子定数から、Fe 釘のアボガドロ定数の再現値 N'_A を算出した。これらの操作を 20 回行い、その平均値 \bar{N}'_A を求めた。

III. 金属劣化の指標となるアボガドロ定数の評価実験

図 3 は錆の無い Fe 釘、錆の少ない Fe 釘、および錆の多い Fe 釘を表している。



図 3 実験で用いた錆の無い Fe 釘、錆の少ない Fe 釘、および錆の多い Fe 釘

Fe 釘を、それぞれ水 7 mL の入った 10 mL メスシリンドーに加え、I と同様の装置を用いて質量と体積 (目

盛の 10 分の 1 まで) を測定した。Fe の原子量と格子定数から、各 Fe 釘のアボガドロ定数の再現値 N'_A を算出した。これらの操作を 40 回行い、その平均値 \bar{N}'_A を求めた。

原理

金属の質量 w とモル質量 M を用いて、物質量 n は式(1)で表現される。

$$n = \frac{w}{M} \quad \cdots(1)$$

体心立方格子、面心立方格子、および六方最密構造の 3 つの単位格子を有する体積 V の金属に含まれる金属の原子数 N はそれぞれ、式(2)、式(3)、および式(4)で表現される。

$$N = \frac{2V}{a^3} \quad \cdots(2)$$

$$N = \frac{4V}{b^3} \quad \cdots(3)$$

$$N = \frac{4\sqrt{3}V}{3c^2d} \quad \cdots(4)$$

ここで、 a は体心立方格子の格子定数、 b は面心立方格子の格子定数、 c および d はそれぞれ、六方最密構造の底面の辺および高さの格子定数である。それらの値を表 1 に示した。

表 1 Fe, Cu, および Mg における単位格子の格子定数

金属	単位格子	格子定数(Å)
Fe	体心立方格子	$a=2.866$
Cu	面心立方格子	$b=3.615$
Mg	六方最密構造	$c=3.210$ $d=5.211$

各種金属試料に含まれる金属の原子数 N と物質量 n は式(5)で表現される。

$$n = \frac{N}{N'_A} \quad \cdots(5)$$

ここで、 N'_A は実験から再現されるアボガドロ定数である。

したがって、体心立方格子、面心立方格子、および六方最密構造を有する金属のアボガドロ数の再現値 N'_A はそれぞれ、式(6)、式(7)、および式(8)で表現される。それら再現値から平均値 \bar{N}'_A を算出した。

$$N'_A = \frac{2MV}{wa^3} \quad \cdots(6)$$

$$N'_A = \frac{4MV}{wb^3} \quad \cdots(7)$$

$$N'_A = \frac{4\sqrt{3}MV}{3wc^2d} \quad \cdots(8)$$

Results and Discussion

I. アボガドロ定数の算出実験

図4に、式(6)、式(7)、および式(8)を用いて得られたFe釘、Cu釘、およびMgテープの $\overline{N_A'}$ を示した。縦軸

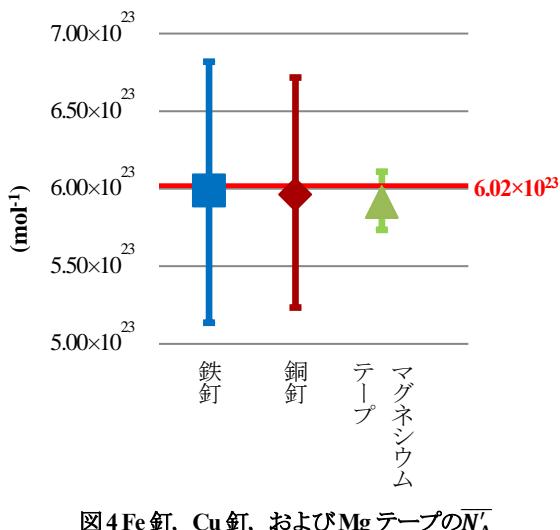


図4 Fe釘、Cu釘、およびMgテープの $\overline{N_A'}$

が mol^{-1} を、横軸がFe釘（青■）、Cu釘（赤◆）、およびMgテープ（緑▲）を表している。Fe釘、Cu釘、およびMgテープの $\overline{N_A'}$ はそれぞれ、 $5.99 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $5.96 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、および $5.92 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ となった。アボガドロ定数 N_A に近い値を算出できたことから、アボガドロ定数の再現値 N_A' を簡単に再現できる実験方法を確立できた。

II. 使用する溶媒の評価実験

図5に、式(6)を用いて得られたFe釘の $\overline{N_A'}$ を示した。縦軸が mol^{-1} を、横軸が水（青）、ヘキサン（黄）、ジエ

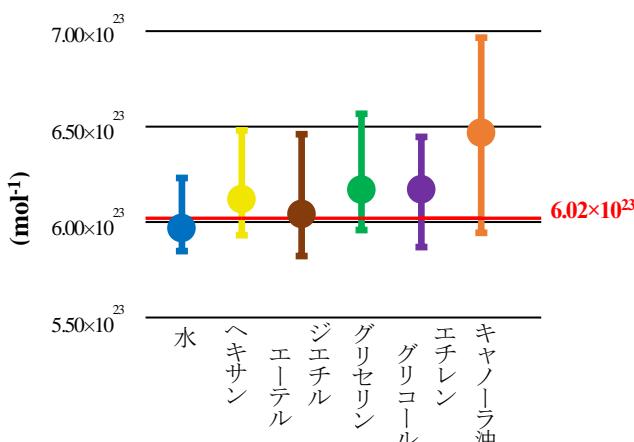


図5 溶媒を水、ヘキサン、ジエチルエーテル、グリセリン、エチレングリコール、およびキャノーラ油と変えたときのFe釘の $\overline{N_A'}$
チルエーテル（茶）、グリセリン（緑）、エチレングリコール（紫）、およびキャノーラ油（橙）を表している。

水、ヘキサン、ジエチルエーテル、グリセリン、エチレングリコール、およびキャノーラ油の $\overline{N_A'}$ はそれぞれ、 $5.96 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $6.11 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $6.06 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $6.19 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $6.18 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、および $6.45 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ となつた。

表2に、各溶媒の体膨張率と粘性率を示した³⁾。

グリセリン、エチレングリコール、およびキャノーラ油

表2 各溶媒の体膨張率と粘性率³⁾

	体膨張率 [10^{-3}K^{-1}] (°C)	粘性率 [cP] (°C)
水	0.207 (20)	1.002 (20)
ヘキサン	1.283* (20~25)	0.320 (20)
ジエチルエーテル	1.656 (20)	0.243 (20)
グリセリン	0.505 (20)	1499 (20)
エチレン	0.638 (20)	17.33 (25)
グリコール		
キャノーラ油	0.295* (20~25)	43 (30)

*は計算値

ラ油を溶媒として用いたとき、実験の過程でメスシリンドーの内側に付着しやすかった。表2より、グリセリン、エチレングリコール、およびキャノーラ油の粘性率の値が1499、17.33、および43と、水の値1.002よりも非常に大きく、体積を読み取る際に内側に付着した量が誤差になってしまったと考えられる。

ヘキサンおよびジエチルエーテルは、表2に示したように、体膨張率の値が1.283及び1.656と、水の値0.207よりも大きい。したがって、これらの溶媒は室温の変化による影響を受けやすいため、体積誤差が生じ最大誤差と最小誤差の差が大きくなつたと考えられる。

さらに、グリセリンとキャノーラ油でも、 N_A' の最大誤差の値が大きくなつた。表2より、これらの溶媒は粘性が大きいため、溶媒を注いだときに生じる気泡が溶媒中に残つてしまい、気泡による体積誤差が生じると考えた。したがって、アボガドロ定数の算出に適した溶媒は、平均値 N_A' が最も N_A に近く、実験の過程で測定しやすい水であることがわかつた。

III. 金属劣化の指標となるアボガドロ定数の評価実験

図6に、式(6)を用いて得られたFe釘における錆の量と $\overline{N'_A}$ との関係を示した。縦軸が mol^{-1} を、横軸が錆の無いFe釘（青）、錆の少ないFe釘（緑）、および錆の多いFe釘（紫）である。

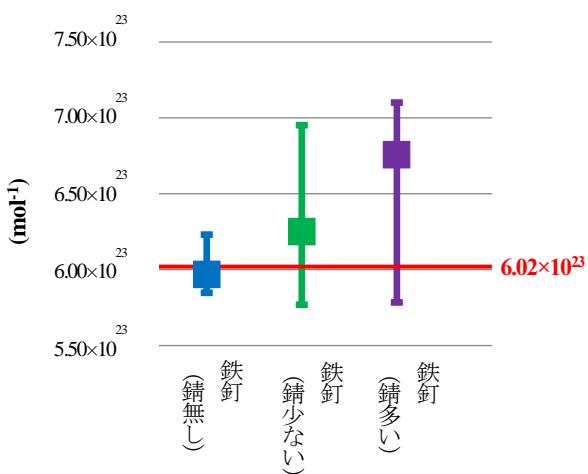


図6 Fe釘における錆の付着量と $\overline{N'_A}$ との関係

の多いFe釘（紫）を表している。錆の無いFe釘、錆の少ないFe釘、および錆の多いFe釘の $\overline{N'_A}$ はそれぞれ、 $5.99 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $6.25 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、および $6.76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ となった。錆びたFe釘の $\overline{N'_A}$ は、アボガドロ定数 N_A よりも大きな値となり、 $\overline{N'_A}$ の値は、錆の量とともに、増加することがわかった。

図7に、錆びた釘の金属表面に気泡が付着している様子を示した。

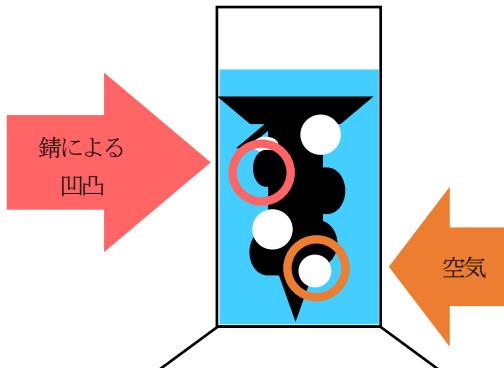


図7 錆びた釘の金属表面に気泡が付着している様子

金属は酸化により表面の凹凸が増加し、金属表面が粗くなる。その結果、錆びた釘を溶媒に入れる際に生じる気泡が表面の凹凸から抜けにくくなり、釘の体積が本来よりも大きく見積もられ、錆によって N'_A が変化すると考えた。したがって、錆の増加にともない増加する $\overline{N'_A}$ の変化により、錆による金属の劣化の度合いを調べることができると考えられる。したがって、アボガドロ定数の再現値の平均値“ $\overline{N'_A}$ ”を金属劣化の指標として利用できることが示唆された。

Conclusions

今回の実験から、各種金属から得られるアボガドロ定数の再現値“ $\overline{N'_A}$ ”を簡単に算出できる方法を確立できた。

水を用いたときに、 $\overline{N'_A}$ の平均値“ $\overline{N'_A}$ ”がアボガドロ定数“ N_A ”に近い値となり、エラーバーが小さいことから、評価する溶媒として水が適していることがわかった。

本研究より、アボガドロ定数の再現値の平均値“ $\overline{N'_A}$ ”を金属劣化の指標として利用できることがわかった。

References

- 1) サイエンスビュー 化学総合資料 四訂版, 実教出版 (2018)
- 2) 新しいSIの定義, <https://ja.m.wikipedia.org/wiki/新しいSIの定義>(2019年3月現在)
- 3) 化学便覧 基礎編II, 改訂5版, 日本化学会 編 丸善 (2004)