

**TRU 核種を含む廃棄物処分環境下における  
硝酸塩の金属との相互作用による  
変遷に関する研究  
(研究概要)**

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003年2月

株式会社 神戸製鋼所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2003

# TRU 核種を含む廃棄物処分環境下における硝酸塩の金属との 相互作用による変遷に関する研究（研究概要）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

和田隆太郎\*、西村務\*、増田薫\*、藤原和雄\*\*、今北毅\*\*、建石剛\*\*

## 要 旨

TRU 廃棄物中には硝酸イオンが塩として含まれる廃棄体が存在する。この硝酸イオンは処分場環境で金属などの還元性物質により、亜硝酸イオンやアンモニア等に変遷し、処分場環境変化や核種移行パラメータに影響を及ぼす可能性がある。

そこで、金属と硝酸イオン共存溶液との反応に伴う硝酸イオン変遷反応速度及びガス発生速度を正確に把握するためにガラス密封容器を用いた長期反応試験を実施した。

また、低酸素環境下での硝酸イオンと金属との反応速度パラメータを評価するために電気化学試験を実施した。

(1) 低酸素環境下で、高アルカリ降水系模擬地下水条件下でアンブルを用いた浸漬試験を実施し、金属(炭素鋼、ステンレス鋼およびジルイカロイ)と硝酸イオンとの反応生成物(亜硝酸イオン、アンモニア、水素ガスなど)に関する長期反応生成量データを取得した。

また、従来と同一条件下でアンブル試験を実施し、繰り返し精度はほぼ平均値 $\pm 10\%$ にあり、信頼性の高い方法であることを確認した。

(2) 溶液 pH、温度および硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度をパラメータとした定電位保持試験を中心とした電気化学試験の実施により、硝酸イオン変遷反応への影響を評価した。更に、JNC で開発された“NEON”のアルゴリズムに準拠したモデルに従い解析を実施し、炭素鋼表面での硝酸イオン変遷挙動解析に見通しを得た。

---

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：環境保全・研究開発センター処分研究部処分材料研究グループ

\* 株式会社神戸製鋼所

\*\* 株式会社コベルコ科研

# Research on Changes of Nitrate by Interactions with Metals under the Wastes Disposal Environment containing TRU Nuclide (Summary Report)

( Document Prepared by Other Institute ,Based on the Trust Contract )

Ryutaro Wada\* , Tsutomu Nishimura\* , and Kaoru Masuda\* ,  
Kazuo Fujiwara\*\* ,Tsuyoshi Imakita\*\* , and Tsuyoshi Tateishi\*\*

## ABSTRACT

There exists the waste including a nitrate ion as a salt in the TRU waste materials. This nitrate ion can be transferred to the nitrite ion and/or ammonia by reducing materials such as metals in the waste disposal environment, and has the possibility to affect on the disposal environment and nuclide transfer parameters.

Therefore, electrochemical tests were conducted to evaluate the reaction rate parameters of the nitrate ion and metals under the low oxygen environment.

The long-term reaction test using the glass-seal vessel was also conducted to grasp precisely the nitrate ion transition reaction rate and the gas generation rate caused by the reaction of metal and the nitrate ion coexist solution.

- (1) Reaction rate constants under various environments were obtained performing the potentiostatic holding tests with the parameters of the solution pH, temperature, and the nitrate and nitrite ion concentrations. The formula of the nitrate ion transition reaction rate was also examined based on these obtained data.
- (2) Conducting the immersion tests under the environment of the low oxygen and high-pH rainfall underground water site, the long-term reaction rate data were obtained on the reaction products (ammonia, hydrogen gas etc.) of metals (carbon steel, stainless steel and zircaloy etc.) with nitrate ion. The tests under the same conditions as in the past were also conducted to evaluate the test accuracy and error range of the long-term reaction test with the glass-seal vessels.

---

This work was performed by Kobe Steel, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Materials Research Group, Waste Isolation Research Division,  
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\* : Kobe Steel, Ltd.

\*\* : KOBELCO Research Institute, Inc.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 低酸素条件下における金属材料のガラス密封容器を用いた長期反応試験 ....	2
3. 低酸素条件下における炭素鋼と硝酸イオン反応の電気化学的試験 .....	65
3.1 目的 .....	65
3.2 試験方法・条件.....	65
3.3 測定方法と項目.....	81
3.4 試験結果.....	82
3.5 試験結果まとめ.....	106
3.6 反応速度論を考慮した硝酸塩類の変遷挙動解析 .....	107
4. おわりに.....	141
5. 参考文献 .....	142

## 表目次

表2-1	「低酸素条件下における金属材料のガラス密封容器を用いた長期反応試験」 試験条件、評価項目の一覧表 .....	6
表2-2	本試験に用いた炭素鋼の化学組成 .....	7
表2-3	本試験に用いたステンレス鋼の化学組成 .....	7
表2-4	本試験に用いたジルカロイの化学組成 .....	7
表2-5(1)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度 .....	17
表2-5(2)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度 .....	18
表2-6(1)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度 .....	21
表2-6(2)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度 .....	22
表2-7(1)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果 .....	27
表2-7(2)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果 .....	28
表2-8(1)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの 浸漬試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化 .....	31
表2-8(2)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの 浸漬試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化 .....	31
表2-9(1)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ 浸漬試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度 .....	33
表2-9(2)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ 浸漬試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度 .....	34
表2-10(1)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における ガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果 .....	36
表2-10(2)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における ガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果 .....	37

表2-11	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の浸漬試験前後の硝酸イオン濃度および硝酸塩起源物質濃度の比較 .....	40
表2-12	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における平均腐食速度と水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成等価腐食速度の比較 .....	42
表2-13	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の比較 .....	43
表2-14	炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生量および硝酸イオン起源物質濃度の繰り返し測定の違い .....	46
表2-15	低酸素条件下の降水系模擬地下水溶液中における炭素鋼の水素ガス発生量および腐食減量より算出した等価腐食速度 .....	53
表2-16	低酸素条件下の降水系模擬地下水溶液中における90日試験後の溶存鉄濃度および腐食深さ算出結果 .....	59
表2-17	腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件 .....	59
表2-18	皮膜分析より算出した等価腐食速度と重量法およびガス発生等価腐食速度の比較 .....	60
表3.2.2-1	炭素鋼の成分 .....	74
表3.2.2-2(1)	カソード反応試験条件(硝酸イオン系のケース) .....	76
表3.2.2-2(2)	カソード反応試験条件(亜硝酸イオン系のケース) .....	77
表3.2.2-3	アノード定電位保持試験条件 .....	79
表3.2.2-4	自然電位測定試験条件 .....	80
表3.3.1-1	使用した機器 .....	81
表3.4.1-1	カソード定電位分極試験結果(硝酸イオン系) .....	84
表3.4.1-2	カソード定電位分極試験結果(亜硝酸イオン系) .....	85
表3.4.1-3	カソード定電位試験(硝酸イオン系)の溶液分析結果 .....	88
表3.4.1-4	カソード定電位試験(亜硝酸イオン系)の溶液分析結果 .....	89
表3.4.1-5(1)	カソード定電位保持試験の溶液中硝酸イオン濃度分析結果 .....	90
表3.4.1-5(2)	カソード定電位保持試験の溶液中亜硝酸イオン濃度分析結果 .....	90
表3.4.2-1	アノード定電位試験結果 .....	99
表3.4.2-2	試験片目視観察結果 .....	100
表3.4.2-3	アノード電流の時間依存性 .....	100
表3.4.3-1	自然電位の測定結果 .....	104

表3.6-1	パラメータフィッティングに使用するデータ .....	108
表3.6-2	硝酸非共存系におけるアンプル試験結果からのアノード電流の pH依存性に関する解析結果.....	114
表3.6-3	カソード定電位試験から求めた硝酸イオンの反応速度定数一覧表 .....	115
表3.6-4	カソード定電位試験から求めた亜硝酸イオンの反応速度定数一覧表 .....	116
表3.6-5	特定電位における電流値と温度の関係 .....	119
表3.6-6	フィッティングされた反応速度式とパラメータのまとめ .....	121
表3.6-7	濃度依存性を考慮したデータ整理 硝酸イオンの定電位試験結果 .....	128
表3.6-8	濃度依存性を考慮したデータ整理 亜硝酸イオンの定電位試験結果 .....	129



## 目次

図2-1	アンプル製作フロー図.....	8
図2-2	アンプル開封、水素及び窒素ガス分析フロー図.....	9
図2-3	水素および窒素ガス発生量計測装置の模式図.....	10
図2-4	アンプル開封機の概略図および外観.....	11
図2-5	アンプルの外観.....	12
図2-6	供試材の脱錆（脱スケール）フロー図.....	13
図2-7	試験後溶液の硝酸イオン起源物質濃度分析フロー図.....	14
図2-8	低酸素条件下の硝酸イオン共存降水系模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生量の比較.....	19
図2-9	試験前後の各試験材の外観状況.....	24
図2-10	試験前後の各試験材の表面拡大観察.....	24
図2-11	低酸素条件下の硝酸イオン共存降水系模擬地下水溶液中における重量変化 から算出した炭素鋼の平均腐食速度の比較(平成13年度の結果との比較).....	29
図2-12	Fe-H <sub>2</sub> O系の電位-pH平衡図.....	39
図2-13	N-H <sub>2</sub> O系の電位-pH平衡図.....	39
図2-14	硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼の重量減から算出した 平均腐食速度とガス発生及び硝酸塩変遷による等価腐食速度の比較.....	42
図2-15	低酸素条件下の硝酸イオン共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-3}M(5.0 \times 10^{-5}mol)$ 、雰囲気ガス：Ar）.....	44
図2-16	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （硝酸イオン濃度： $1.0M(5.0 \times 10^{-5}mol)$ 、雰囲気ガス：Ar）.....	45
図2-17	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中におけるジルカロイおよび ステンレス鋼の水素ガス発生等価腐食速度の比較.....	48
図2-18	腐食量評価のための炭素鋼表面皮膜の物理分析フロー.....	52
図2-19	90日浸漬試験後の炭素鋼からの水素ガス発生等価腐食速度と 腐食減量から算出した平均腐食速度の比較.....	53

図2-20	90日浸漬試験後の炭素鋼試験片表面の拡大写真 (降水系、硝酸イオン濃度：0M、pH10.0、pH12.5) .....	54
図2-21	炭素鋼皮膜表面の粗さとSIMSによる $\lambda^{\circ}$ ッタリク $^{\circ}$ 部位の粗さ測定結果.....	55
図2-22	SIMSによる炭素鋼試験片表面の酸素分析結果 ( $\lambda^{\circ}$ ッタリク $^{\circ}$ 時間と $\lambda^{\circ}$ ッタリク $^{\circ}$ 部位の深さより分析深さを換算) .....	55
図2-23	90日浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜のSEM像 (×50,000) (降水系、硝酸イオン濃度：0M、pH10.0,12.5) .....	56
図2-24	90日間浸漬試験後の炭素鋼表面のX線回折結果 (降水系、硝酸イオン濃度0M、pH10.0,12.5) .....	57
図2-25	XPSによる炭素鋼表面皮膜中の深さ方向分析結果 .....	58
図2-26	XPSによる炭素鋼表面皮膜中のFeの状態分析結果 .....	58
図3.2.1-1	電解セルの概略図.....	66
図3.2.1-2	電解セルの概要外観写真 .....	66
図3.2.1-3	試験フロー (カソード定電位保持試験) .....	68
図3.2.1-4	アノード定電位保持試験装置概略図.....	70
図3.2.1-5	試験フロー (アノード定電位保持試験) .....	71
図3.2.1-6	自然浸漬電位測定装置概略図 .....	73
図3.4.1-1	カソード定電位保持試験におけるカソード電流の経時変化 (硝酸イオン系).....	83
図3.4.1-2	カソード定電位保持試験におけるカソード電流の経時変化 (亜硝酸イオン系) .....	83
図3.4.1-3	カソード定電位保持時間と還元性成分の生成濃度 硝酸イオン系の場合 .....	87
図3.4.1-4	カソード定電位保持時間と還元性成分の生成濃度 亜硝酸イオン系の場合 .....	87
図3.4.1-5	反応速度定数の算出のためのプロット .....	93
図3.4.1-6	反応率とpHの関係 (硝酸イオン) .....	94
図3.4.1-7	反応率とpHの関係 (亜硝酸イオン) .....	94
図3.4.1-8	反応率と温度の関係 (硝酸イオン) .....	95
図3.4.1-9	反応率と温度の関係 (亜硝酸イオン) .....	95
図3.4.1-10	反応率と初期濃度の関係 (硝酸イオン) .....	96

図3.4.1-11	反応率と初期濃度の関係（亜硝酸イオン） .....	96
図3.4.2-1	アノード電流の経時変化 .....	101
図3.4.2-2	アノード試験後の特徴的な腐食外観 .....	102
図3.4.2-3	アノード電流のpH依存性 .....	103
図3.4.2-4	アノード電流の電位依存性 .....	103
図3.4.3-1	自然浸漬電位の経時変化 Run1 : pH10.0,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;1M,50 、 Run2 : pH10.0,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;0M,50 、 Run3 : pH12.5,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;1M,50 .....	105
図3.4.3-2	自然浸漬電位の経時変化 Run4 : pH12.5,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;0M,室温、 Run5 : pH12.5,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;10 <sup>-1</sup> M,室温、 Run7 : pH12.5,NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ;10 <sup>-1</sup> M,50 .....	105
図3.4.3-3	自然浸漬電位の経時変化 Run6 : pH13.5,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ;10 <sup>-1</sup> M,75 .....	105
図3.6-1	反応速度定数とpHの関係（硝酸イオンの系） .....	117
図3.6-2	反応速度定数とpHの関係（亜硝酸イオンの系） .....	117
図3.6-3	反応速度定数と電位の関係（硝酸イオンの系） .....	118
図3.6-4	反応速度定数と電位の関係（亜硝酸イオンの系） .....	118
図3.6-5	水素ガス発生に関する電位依存性と温度依存性 pH 12.5, 硝酸塩非共存系 .....	119
図3.6-6	アンプル試験のシミュレーション結果(初期硝酸イオン濃度1.0×10 <sup>-3</sup> M) .....	122
図3.6-7	アンプル試験のシミュレーション結果(初期硝酸イオン濃度1.0M) .....	123
図3.6-8	0.5次および0.7次反応を仮定したシミュレーション結果 .....	130
図3.6-9	NEONの計算結果とガラス密封試験実測値の比較(pH 12.5, 温度50 ) .....	133
図3.6-10	吸着過程を考慮したモデルの計算結果（1） .....	137
図3.6-11	吸着過程を考慮したモデルの計算結果（2） .....	138
図3.6-12	吸着過程を考慮したモデルの計算結果（3） .....	139
図3.6-13	吸着過程を考慮したモデルの計算結果（4） .....	140

## 1. はじめに

TRU 核種を含む廃棄物には、特徴的に大量の硝酸イオンが塩として含まれる廃棄物がある。この硝酸イオンは、低酸素条件下において、金属などの還元性物質により還元され、より窒素の酸化数の低いイオン、例えば亜硝酸イオンやアンモニア等に変遷する可能性がある。<sup>1)~3)</sup>この硝酸イオンの変遷により、酸化還元電位をはじめとする化学的環境や核種の錯体形成挙動が変化し、核種移行パラメータに影響を及ぼすことが考えられる。TRU 廃棄物には、炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイ等の金属が、金属廃棄物や廃棄物容器として含まれており、TRU 核種を含む廃棄物の処分システムの性能評価を行う場合に、硝酸塩と金属の処分場における化学的相互作用による硝酸イオンの変遷挙動を理解することが必要である。

また、水を酸化剤とする金属の腐食反応に伴い発生するガスの影響評価も TRU 核種を含む廃棄物の処分システムの性能評価を行う上で重要な課題である。硝酸イオンは酸化剤として水と競合することでガスの発生挙動にも影響を及ぼす可能性があることから金属の腐食反応に伴うガスの発生挙動に及ぼす硝酸イオンの影響も評価する必要がある。

本研究においては、前年度に引き続き処分場を模擬した低酸素条件で、金属と硝酸イオンに対する化学的影響を評価するための試験を実施する。試験においては、炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイを試験対象とする。これらの金属のうち、反応性の高いと思われる炭素鋼について硝酸イオンとの反応速度パラメータを電気化学試験により評価する。また、ガラス密封容器を用いて長期の反応試験を行い、反応速度や反応機構について評価する。

## 2. 低酸素条件下における金属材料のガラス密封容器を用いた長期反応試験

### (1) 目的

低酸素条件下において、硝酸イオンが共存するアルカリ溶液中における金属材料（炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ）の腐食反応によって発生するガス量に及ぼす硝酸イオンの影響や硝酸イオンの変遷挙動について評価することを目的として、完全に密閉されたガラス製密封容器（以下、アンブルと略す）を用いた長期反応（浸漬腐食）試験を実施した。

硝酸イオンの窒素ガスへの変遷を評価するため、雰囲気ガスはアルゴンとし、気相中の窒素ガスの分析も実施した。

### (2) 試験方法

アンブルを用いた長期反応試験は特開2000-9898<sup>1)</sup>に準拠して行った。低酸素環境を長期間保持するとともに、金属の腐食により発生した水素ガスおよび窒素ガスを分析するため、アンブルの製作（溶液充填等）は、酸素濃度1ppm以下、窒素濃度400ppm以下に制御されたアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。以下に試験方法の詳細を示す。また、試験条件および評価項目をまとめたものを表2-1に示す。

#### (a) アンブル製作手順

アンブル製作フロー図を図2-1に示す。供試材は炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイの線材（直径1mm）を用い、材質は表2-2～4に示した組成のSS400、SUS304、Zircaloy-4とした。試験材は所定長さに切断後、表面の大気酸化皮膜の影響を取り除くため、表面乾式エメリー（#800）研磨を行った。なお、炭素鋼については、表面の垂鉛めっきを塩酸酸洗により除去した後研磨を行った。研磨後、試験材をアンブル（パイレックスガラス製）に入れてコック（だるまコック）を溶着した。試験材を入れたコック付きアンブルは、予備室で真空引き後、低酸素グローブボックス内に搬入した。

試験溶液は、イオン交換水に水酸化ナトリウムを加えてpHを調整した後、所定濃度となるように硝酸ナトリウム（関東化学製、試薬特級、>99%）を加えた。各試験溶液は低酸素グローブボックス内で12時間以上グローブボックス内の雰囲気ガスでバブリングして溶存酸素を除去した。

低酸素グローブボックス内で上記の試験材を入れたコック付きアンブル内に所定溶液を滴下した。次に、アンブル内を減圧（-500mmHg）にしてコックを閉じ、グローブボック

ス外に搬出し、バーナーでアンプルの口を溶着し密閉容器とした。

なお、アンプル保管中の水素ガス気密性は標準水素ガスを封入したアンプルを製作し90日保管後の水素ガス濃度に変化のないことにより確認している。確認試験の詳細は添付資料-1に示す。

### (b) アンプル開封および分析手順

所定期間恒温保持後、ガスクロマトグラフ (YANACO製G-2800) を接続したアンプル開封機内でアンプルを開封し、水素ガスおよび窒素ガス濃度を分析した。水素分析値の繰り返し測定による相対誤差は3.5%以下であった(詳細は添付資料-1参照)。図2-2にアンプル開封・ガス分析フロー図を示す。また、水素及び窒素ガス発生量計測模式図、アンプル開封機概略図、外観写真はそれぞれ図2-3～5に示した。

ガス分析後、試験材および試験溶液をアンプル内より取り出し、試験材の評価および溶液の分析を行った。試験材については、取り出し後すぐに外観写真撮影、重量測定を行った。更に、クエン酸二アンモニウム水溶液中で陰極電解して脱錆(脱スケール)を行った後、重量測定を行った。供試材の脱錆(脱スケール)フロー図を図2-6に示す。

試験後溶液については、pH測定(ガラス電極法)、硝酸イオンを起源とする物質( $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )濃度を分析した。アンモニア濃度は、ネスラー試薬により発色させた溶液の吸光度を吸光光度計(Hach社製DR-2010)を用いて測定し定量した。亜硝酸イオンおよび硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ(DIONEX社製DX-500 EG-40)を用いて定量した。溶液の分析フロー図をそれぞれ図2-7に示す。

また、溶液中に溶存した主要金属イオン(Fe、Zr)は、ICP発光分光分析装置(島津製作所製ICPS-1000)を用いて分析した。

### (3) 試験条件

本年度に開始した長期試験条件を表2-1にまとめて示す。本年度に開始した試験条件の詳細は次のようである。

供試材料	: 炭素鋼 SS400 (表2-2に化学組成を示す)
	ステンレス鋼 SUS304 (表2-3に化学組成を示す)
	ジルカロイ Zircaloy -4 (表2-4に化学組成を示す)

供試片サイズ	: 1.0×90mm
	皮膜解析による腐食量評価を目的に角材試験材(2×3×40mm)を線材に加えて浸漬
供試片本数	: 45本 / アンブル (表面積: $1.2 \times 10^{-2} \text{m}^2$ )
表面仕上げ	: 乾式エメリー紙研磨#800
試験溶液	: ) 降水系模擬地下水* (硝酸イオン共存なし) ( $\text{NO}_3^-$ 濃度: 0M) (pH10.0, 12.5, 13.5) ) 降水系模擬地下水* (低濃度硝酸イオン共存) ( $\text{NO}_3^-$ 濃度: $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ) (pH10.0, 12.5, 13.5) ) 降水系模擬地下水* (高濃度硝酸イオン共存) ( $\text{NO}_3^-$ 濃度: 1.0M) (pH10.0, 12.5, 13.5) * 降水系地下水は、イオン交換水を水酸化ナトリウムによりpHを調整した溶液に硝酸ナトリウムを所定濃度となるように添加した。
試験溶液量	: $5.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$
アンブル容量	: $6.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ (アンブルの外観状況を図2-7に示す。)
雰囲気ガス	: アルゴン(Ar)
試験温度	: 50
試験期間	: 30日、90日、長期 (アンブル製作、保管まで実施)
試験点数	: 45点

(a) 測定項目

水素ガス発生量	: 所定の浸漬試験後に測定
窒素ガス発生量	: 所定の浸漬試験後に測定
試験前後の試験材の外観	: 腐食形態(全面/局部)の確認記録
表面拡大写真(×6)	
試験前後の試験材の重量	: 腐食速度推定
試験溶液のpH	: 試験前後に測定
試験終了後の溶解金属量	: 試験後の試験溶液の分析
硝酸イオン起源物質濃度	: $\text{NH}_3, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{N}_2$

表面皮膜解析 : XPS、X線回折による皮膜組成分析  
SIMS、断面SEM観察による皮膜厚さ測定

(b) 評価項目

水素ガス発生量

平均腐食速度

腐食形態

試験溶液中の溶出金属量

硝酸イオン起源物質の変遷 ( $N_2, NH_3, NO_2^-, NO_3^-$ )



表2-1 「低酸素条件下における金属材料のガラス密封容器を用いた長期反応試験」試験条件、評価項目の一覧表

No.	繰返		供試材種				溶液のpH			溶液組成						酸素濃度		雰囲気ガス		前処理		温度( )		測定項目							試験期間(日)						
	n	数	なし (Blank)	ジルカ イ Zircaloy -4	ステン レス 鋼 SUS304	炭素 鋼 SS400	10.0	12.5	13.5	降水系地下水			海水系地下水			<1 ppm	20%	N <sub>2</sub>	Ar	なし	研 磨 処 理	30	50	水素 ガス	窒素 ガス	供試 材重 量	写真 撮影	溶液 pH	皮膜 分析	硝酸 イ オ ン 起 源 物 質	溶出 金属	30	90	長期			
										硝酸イ オン 共存系			[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] 2.0E-1M																						[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] 2.0E-3M		
										[NO <sub>3</sub> ] 1.0M	[NO <sub>3</sub> ] 1.0E-3M	[NO <sub>3</sub> ] 0M	[NO <sub>3</sub> ] 1.0M	[NO <sub>3</sub> ] 1.0E-3M	[NO <sub>3</sub> ] 1.0M																				[NO <sub>3</sub> ] 1.0E-3M		
1	1																																				
2	1																																				
3	1																																				
4	1																																				
5	1																																				
6	1																																				
7	1																																				
8	1																																				
9	1																																				
10	1																																				
11	1																																				
12	1																																				
13	1																																				
14	1																																				
15	1																																				
16	1																																				
17	1																																				
18	1																																				
19	1																																				
20	1																																				
21	1																																				
22	1																																				
23	1																																				
24	1																																				
25	1																																				
26	1																																				
27	1																																				
28	1																																				
29	1																																				
30	1																																				
31	1																																				
32	1																																				
33	1																																				
34	1																																				
35	1																																				
36	1																																				
37	1																																				
38	1																																				
39	1																																				
40	1																																				
41	1																																				
42	1																																				
43	1																																				
44	1																																				
45	1																																				

表2-2 本試験に用いた炭素鋼の化学組成

(単位：wt%)

材質	C	Si	Mn	P	S
SS400	0.11	0.02	0.42	0.012	0.021

表2-3 本試験に用いたステンレス鋼の化学組成

(単位：wt%)

材質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS304	0.056	0.86	1.23	0.023	0.021	18.24	8.16

表2-4 本試験に用いたジルカロイの化学組成

(単位：wt%)

材質	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-4	1.51	0.20	0.11	<0.01

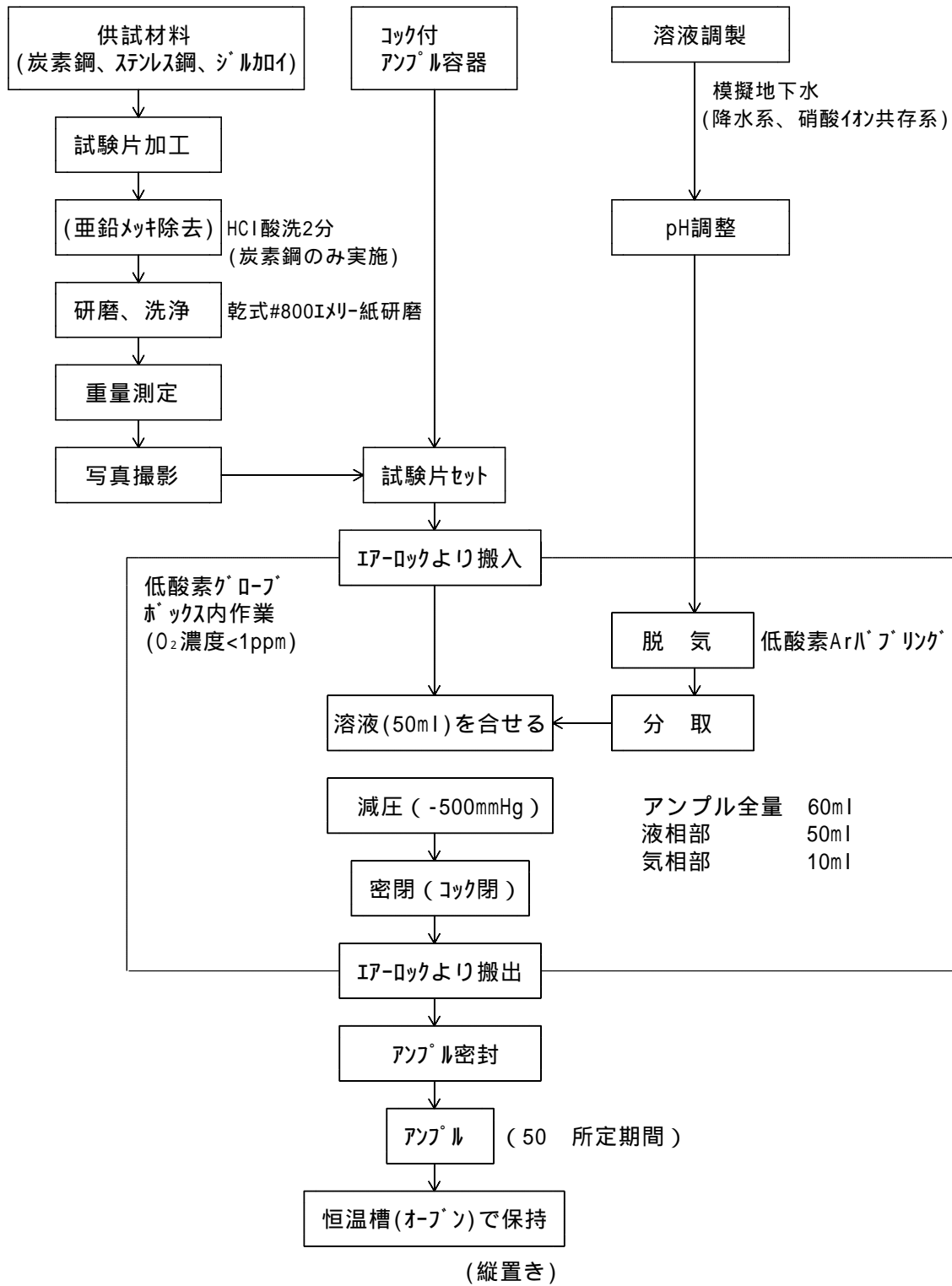


図2-1 アンプル製作フロー図

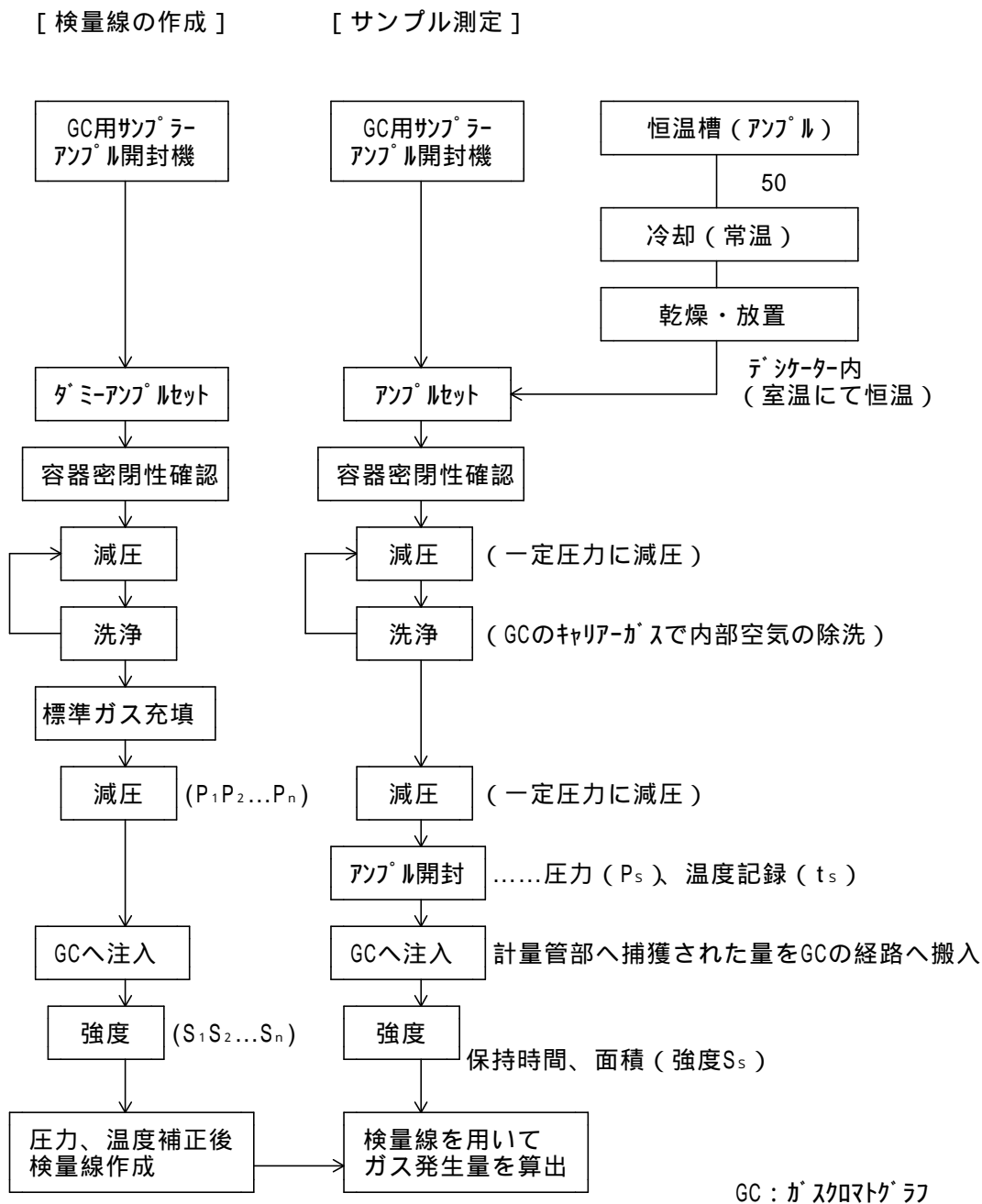


図2-2 アンプル開封、水素及び窒素ガス分析フロー図

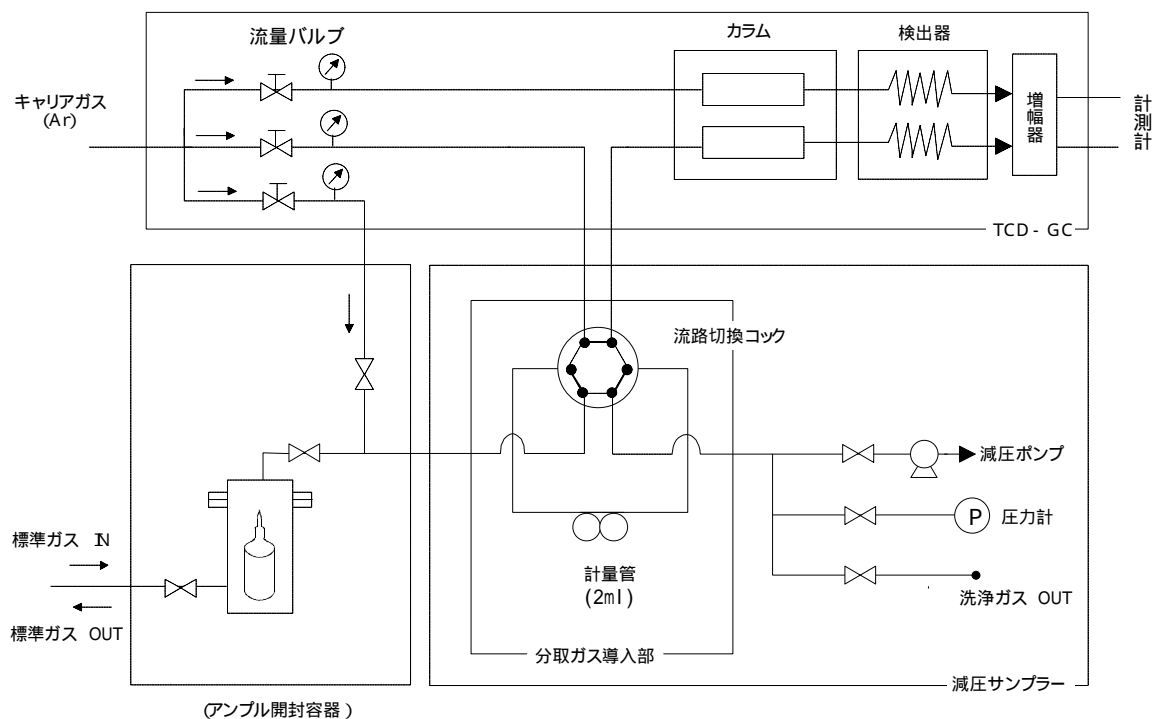


図2-3 水素および窒素ガス発生量計測装置の模式図

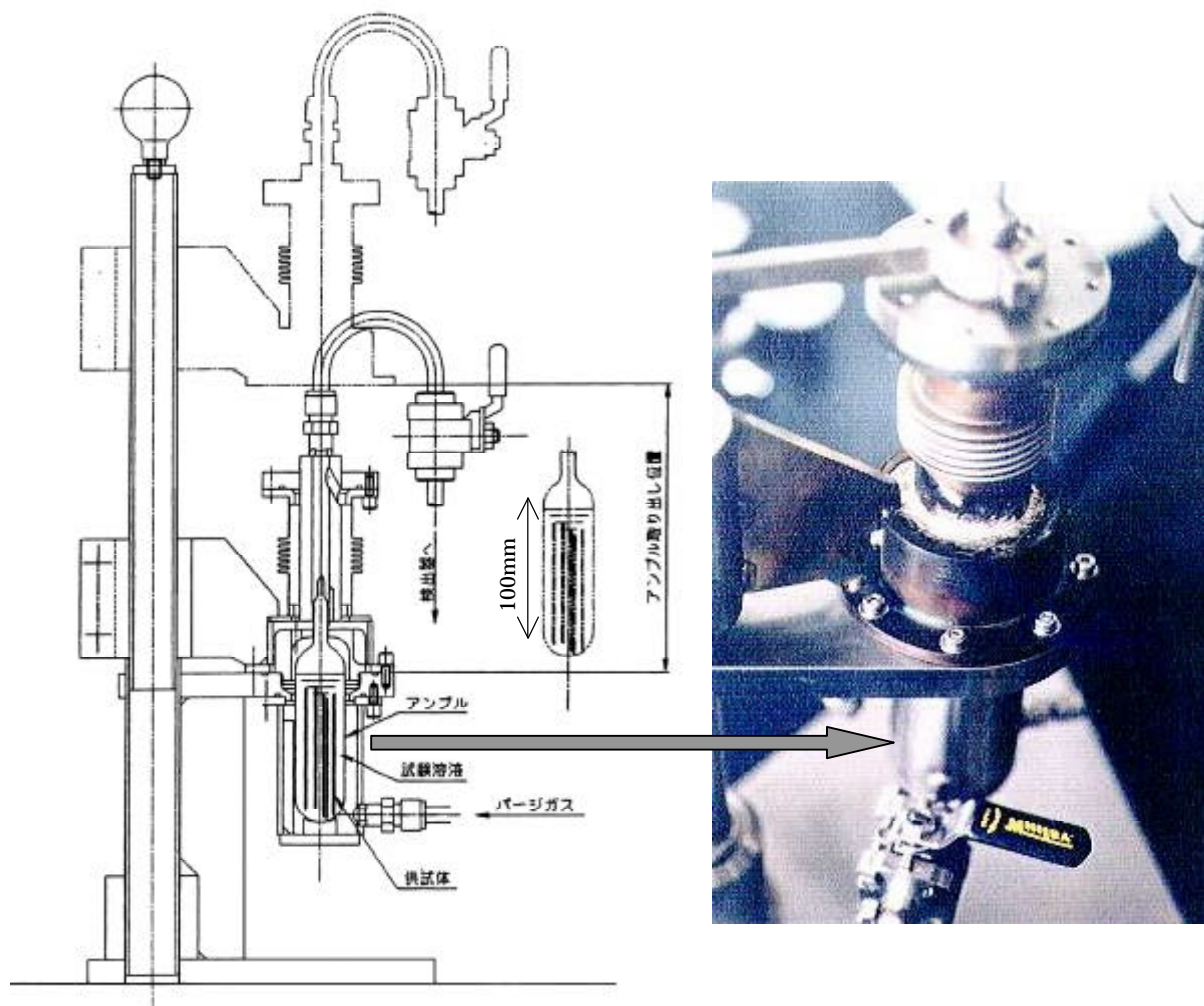
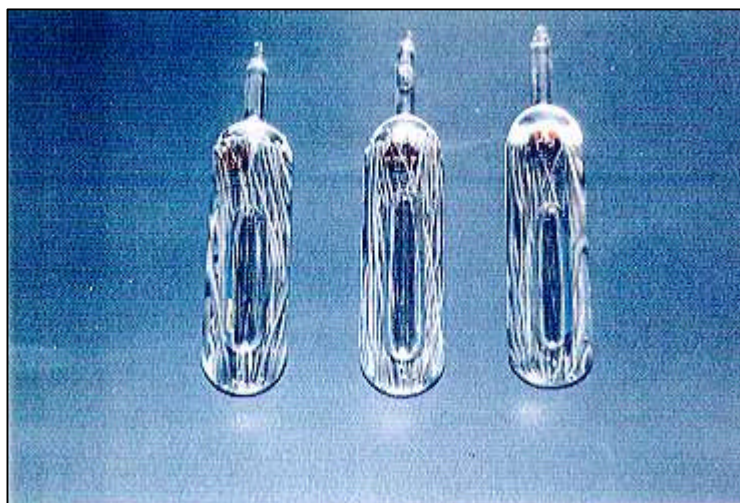


図2-4 アンブル開封機の概略図および外観



だるまコック付きアンプル  
(溶着密封前の状態)



ガラス密封容器(アンプル)の一例  
(溶着密封後)

図2-5 アンプルの外観

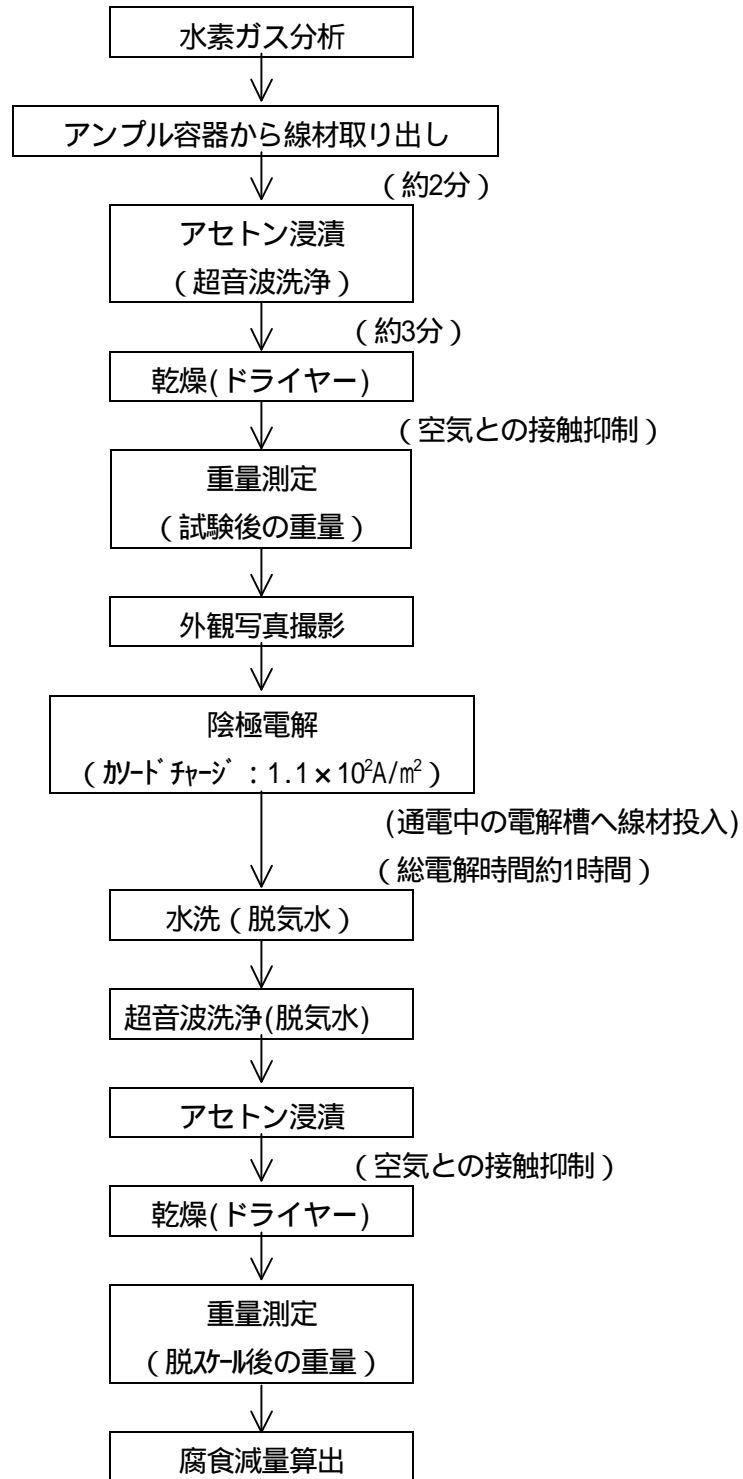
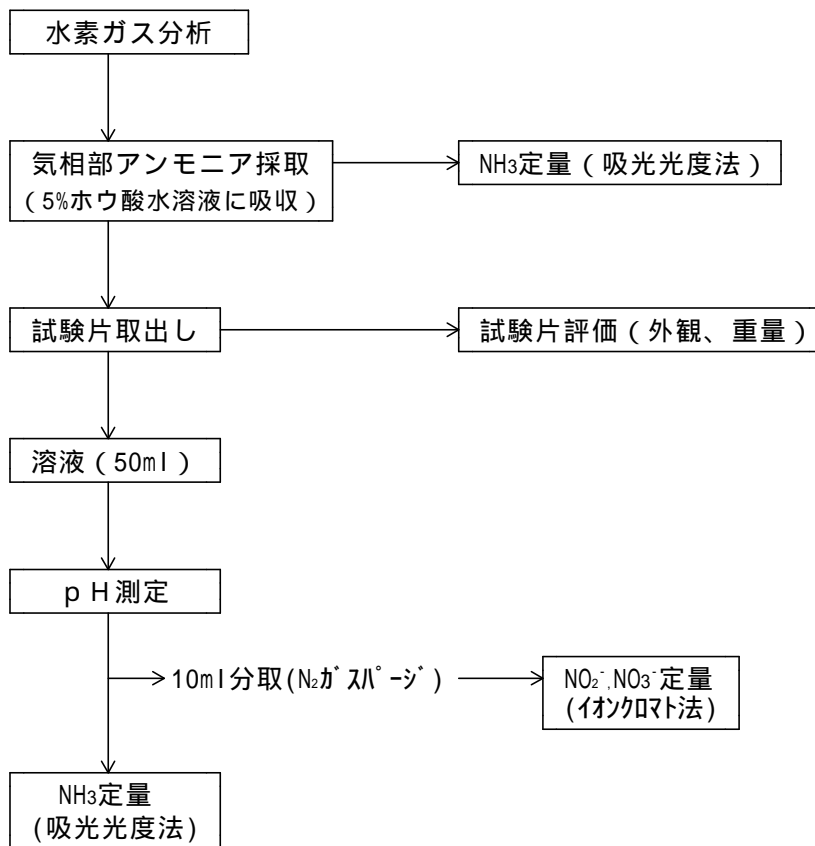


図2-6 供試材の脱錆（脱スケール）フロー図





NH<sub>3</sub>定量法：吸光光度法(ホルマリン法)

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>定量法：イオンクロマト法

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>定量法：イオンクロマト法

図2-7 試験後溶液の硝酸イオン起源物質濃度分析フロー図

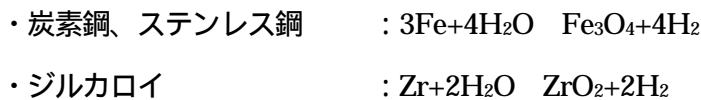
## (4) 試験結果

## (a) 水素ガス発生量

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中における水素ガス発生量測定結果を表2-5および図2-8に示す。図2-8中には、炭素鋼について昨年度同条件で実施した結果も併せて示した。

各試験材からの水素ガス発生量から算出した等価腐食速度について要約すると次のようである。

なお、水素ガス発生量から等価腐食速度への算出に際しては、各金属の低酸素条件下における腐食反応を次式のようにして求めた。



## (1) 炭素鋼

試験期間90日における水素ガス発生量(モル) を整理すると以下のようになる。

炭素鋼		水素ガス発生量			単位(mol)
		pH			
		10.0	12.5	13.5	
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	0	2.8E-4	4.7E-5	5.1E-5	
	1.0E-3	1.9E-4	4.0E-5	2.6E-5	
	1.0	8.2E-7	6.7E-7	6.1E-7	

炭素鋼からの水素ガス発生量は硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液では、硝酸イオン濃度0M、 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ と比較して約2桁水素ガス発生量が少ない。

硝酸イオン濃度0M、 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 系の溶液における水素ガス発生量は、溶液のpHの影響が大きくその序列はpH10.0>>pH13.5 pH12.5の順である。他方、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液における炭素鋼の水素ガス発生量は、溶液のpHの影響が少ない。

炭素鋼の水素ガス発生量を昨年度取得した結果と比較(図2-8)し、繰り返し測定のみならずつきを評価すると、硝酸イオン濃度0M、 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ の条件では平均値の±10%以内であり比較的良く一致している。他方、硝酸イオン濃度1.0Mの条件では、先述のように水素ガス発生量が他の条件よりも少なく定量下限(20ppm)に近いことにより、

平均値の±30%以内以下とばらつきが大きくなる傾向にある。

(D) ステンレス鋼、ジルカロイ

試験期間90日における水素ガス発生量(モル) を整理すると以下ようになる。

単位 [ mol ]

供試材：ステンレス鋼		pH		
		10.0	12.5	13.5
[ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	0	-	-	-
	1.0E-3	6.8E-6	6.2E-6	7.3E-6
	1.0	4.6E-7	3.9E-7	3.3E-7

単位 [ mol ]

供試材：ジルカロイ		pH		
		10.0	12.5	13.5
[ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	0	-	-	-
	1.0E-3	1.8E-6	1.8E-6	2.2E-6
	1.0	6.7E-7	4.0E-7	5.5E-7

硝酸イオンが共存する降水系溶液中におけるステンレス鋼およびジルカロイの水素ガス発生量は、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ Mでは炭素鋼よりも約1桁小さいが、硝酸イオン濃度1.0Mでは炭素鋼と同じオーダーにある。

ステンレス鋼およびジルカロイのいずれの試験材でもpHによる水素ガス発生量への影響は顕著には認められない。

90日間までの降水系溶液（硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$  M、1.0 M）中におけるステンレス鋼、ジルカロイの水素ガス発生速度は経時的に低下傾向にある。

表2-5(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度

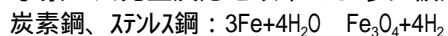
	試験条件					水素ガス濃度 (ppm)	水素ガス発生量 (ml) *	水素ガス発生率 (ml/m <sup>2</sup> ・y)	水素ガス発生等価腐食速度** (μm/y)	
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH					期間 (日)
1	炭素鋼	Ar	降水系	0	10.0	90	3.07E+4	6.3E+0	2.1E+3	4.9E-1
2						長期	-	-	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	2.04E+4	4.2E+0	1.4E+3	3.3E-1
4						長期	-	-	-	-
5				1.0	10.0	90	9.0E+1	1.8E-2	6.0E+0	1.4E-3
6						長期	-	-	-	-
7				0	12.5	90	5.31E+3	1.0E+0	3.4E+2	8.2E-2
8						長期	-	-	-	-
9				1.0E-3	12.5	90	4.34E+3	8.9E-1	2.9E+2	7.0E-2
10						長期	-	-	-	-
11				1.0	12.5	90	7.4E+1	1.5E-2	4.9E+0	1.2E-3
12						長期	-	-	-	-
13				0	13.5	90	5.54E+3	1.1E+0	3.7E+2	8.9E-2
14						長期	-	-	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	2.88E+3	5.9E-1	1.9E+2	4.6E-2
16						長期	-	-	-	-
17				1.0	13.5	90	6.6E+1	1.4E-2	4.5E+0	1.1E-3
18						長期	-	-	-	-
19	ステンレス鋼	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	3.02E+2	6.2E-2	6.3E+1	1.5E-2
20						90	7.39E+2	1.5E-1	5.1E+1	1.2E-2
21				1.0	10.0	30	3.3E+1	6.9E-3	7.0E+0	1.7E-3
22						90	5.0E+1	1.0E-2	3.5E+0	8.3E-4
23				1.0E-3	12.5	30	3.38E+2	6.9E-2	7.0E+1	1.7E-2
24						90	6.73E+2	1.4E-1	4.7E+1	1.1E-2
25				1.0	12.5	30	3.1E+1	6.3E-3	6.4E+0	1.5E-3
26						90	4.3E+1	8.7E-3	2.9E+0	7.1E-4
27				1.0E-3	13.5	30	2.78E+2	5.7E-2	5.8E+1	1.4E-2
28						90	7.97E+2	1.6E-1	5.5E+1	1.3E-2
29				1.0	13.5	30	3.0E+1	6.1E-3	6.2E+0	1.5E-3
30						90	3.6E+1	7.3E-3	2.5E+0	5.9E-4

ND : 検出下限 (5ppm) 以下

\* 水素ガス発生量の単位換算式

$$\text{水素ガス量 (mol)} = \text{水素ガス体積 (ml)} / (2.24 \times 10^4)$$

\*\* 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(水素ガス発生率 100ml-STP/m<sup>2</sup>・yは等価腐食速度0.024 μm/yに相当)

表2-5(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					水素ガス濃度 (ppm)	水素ガス発生量 (ml) *	水素ガス発生率 (ml/m <sup>2</sup> ・y)	水素ガス発生等価腐食速度** (μm/y)	
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH					期間 (日)
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	2.46E+2	5.0E-2	5.1E+1	1.6E-2
32						90	1.96E+2	4.0E-2	1.4E+1	4.4E-3
33				1.0	10.0	30	3.3E+1	6.7E-3	6.8E+0	2.2E-3
34						90	7.3E+1	1.5E-2	5.1E+0	1.6E-3
35				1.0E-3	12.5	30	1.51E+2	3.1E-2	3.1E+1	1.0E-2
36						90	2.01E+2	4.1E-2	1.4E+1	4.5E-3
37				1.0	12.5	30	2.9E+1	6.0E-3	6.0E+0	1.9E-3
38						90	4.4E+1	9.0E-3	3.0E+0	9.7E-4
39				1.0E-3	13.5	30	1.61E+2	3.3E-2	3.4E+1	1.1E-2
40						90	2.41E+2	4.9E-2	1.7E+1	5.3E-3
41				1.0	13.5	30	3.4E+1	6.9E-3	7.0E+0	2.2E-3
42						90	6.0E+1	1.2E-2	4.2E+0	1.3E-3
43	ブランク	Ar	降水系	1.0E-3	12.5	30	ND	ND	-	-
44						90	ND	ND	-	-
45						長期	-	-	-	-

ND : 検出下限 (5ppm) 以下

\* 水素ガス発生量の単位換算式

$$\text{水素ガス量 (mol)} = \text{水素ガス体積 (ml)} / (2.24 \times 10^4)$$

\*\* 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。



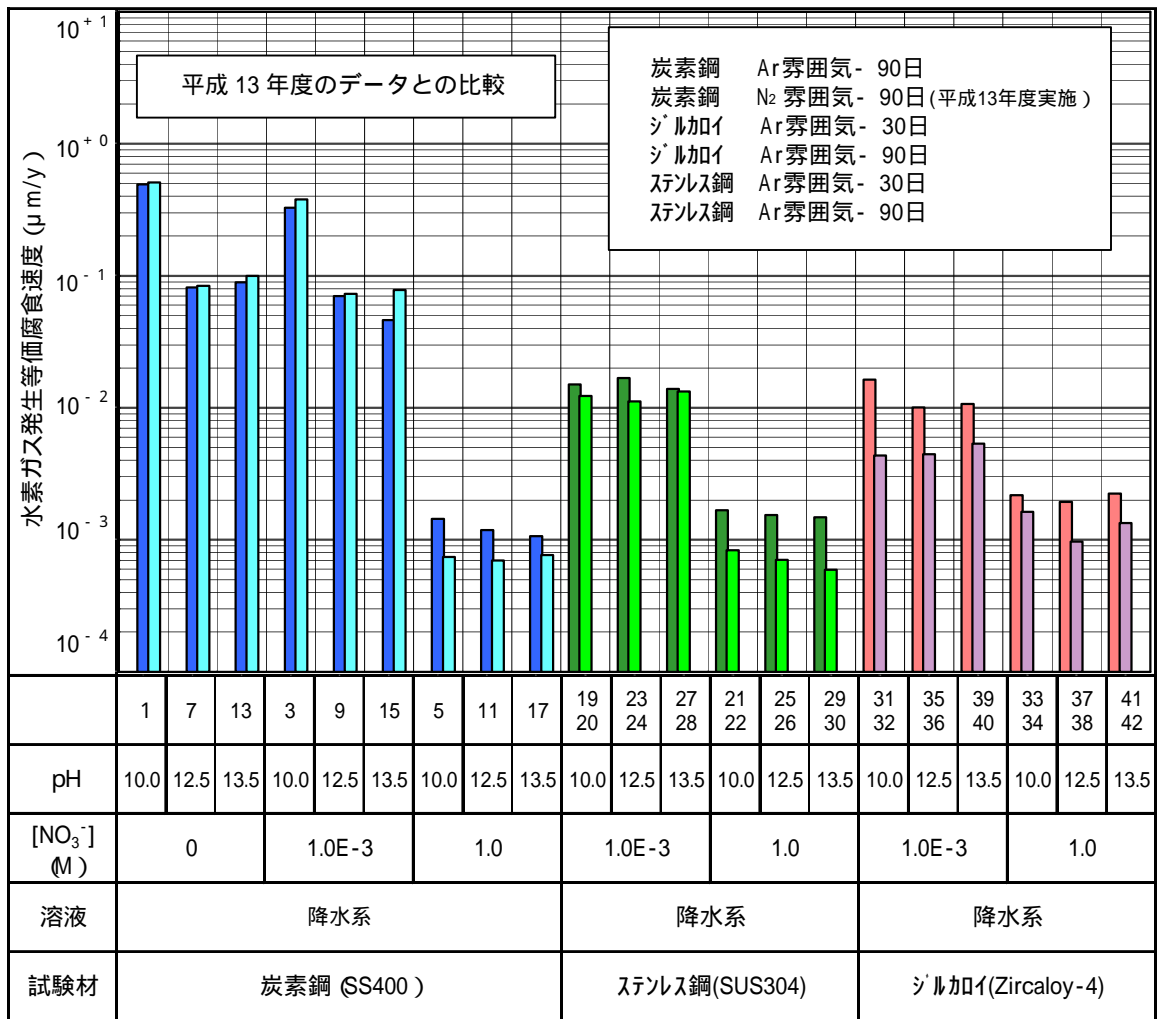


図2-8 低酸素条件下の硝酸イオン共存降水系模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生量の比較

(b) 窒素ガス発生量

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中における窒素ガス発生量測定結果を表2-6に示す。窒素ガスはいずれの条件においても検出下限値（20ppm）以下であった。

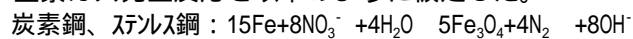
グローブボックス内の窒素ガス（約400ppm）がアンプル内に持ち込まれたときの分析値への影響度および検出下限濃度の窒素ガス量が等価腐食速度に及ぼす影響について評価した結果を添付資料-2に示した。グローブボックス内の窒素ガスがアンプル内に持ち込まれたとしても、ガスクロマトグラフ分析時の濃度は7ppmと検出下限の1/3程度の濃度であり、窒素の分析値への影響が無いことがわかる。また、仮に検出下限（20ppm）レベルの濃度の窒素が残存した場合における窒素の等価腐食速度は30日試験で約 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ 、90日試験では約 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ に相当する。後述するアンモニアおよび亜硝酸イオンの分析結果より、90日以降ではアンモニアおよび亜硝酸イオン生成に基づく等価腐食速度の1/15程度であり、検出下限値以下の窒素ガスが発生していたとしても、影響は少ないと言える。

表2-6(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					窒素ガス濃度 (ppm)	窒素ガス発生量 (ml)	窒素ガス発生率 (ml/m <sup>2</sup> ・y)	窒素ガス発生等価腐食速度 (μm/y)	
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH					期間 (日)
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	ND	ND	ND	ND
2						長期	-	-	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	ND	ND	ND	ND
4						長期	-	-	-	-
5				1.0	10.0	90	ND	ND	ND	ND
6						長期	-	-	-	-
7				0	10.0	90	ND	ND	ND	ND
8						長期	-	-	-	-
9				1.0E-3	10.0	90	ND	ND	ND	ND
10						長期	-	-	-	-
11				1.0	10.0	90	ND	ND	ND	ND
12						長期	-	-	-	-
13				0	10.0	90	ND	ND	ND	ND
14						長期	-	-	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	ND	ND	ND	ND
16						長期	-	-	-	-
17				1.0	13.5	90	ND	ND	ND	ND
18						長期	-	-	-	-
19	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	ND	ND	ND	ND
20						90	ND	ND	ND	ND
21				1.0	10.0	30	ND	ND	ND	ND
22						90	ND	ND	ND	ND
23				1.0E-3	12.5	30	ND	ND	ND	ND
24						90	ND	ND	ND	ND
25				1.0	12.5	30	ND	ND	ND	ND
26						90	ND	ND	ND	ND
27				1.0E-3	13.5	30	ND	ND	ND	ND
28						90	ND	ND	ND	ND
29				1.0	13.5	30	ND	ND	ND	ND
30						90	ND	ND	ND	ND

ND : 検出下限 ( 20ppm ) 以下

\* 窒素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(窒素ガス発生率 100ml-STP/m<sup>2</sup>・yは等価腐食速度0.12 μm/yに相当)

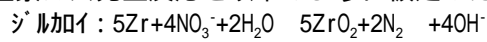


表2-6(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					窒素ガス濃度 (ppm)	窒素ガス発生量 (ml)	窒素ガス発生率 (ml/m <sup>2</sup> ・y)	窒素ガス発生等価腐食速度 (μm/y)	
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH					期間 (日)
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	ND	ND	ND	ND
32						90	ND	ND	ND	ND
33				1.0	10.0	30	ND	ND	ND	ND
34						90	ND	ND	ND	ND
35				1.0E-3	12.5	30	ND	ND	ND	ND
36						90	ND	ND	ND	ND
37				1.0	12.5	30	ND	ND	ND	ND
38						90	ND	ND	ND	ND
39				1.0E-3	13.5	30	ND	ND	ND	ND
40						90	ND	ND	ND	ND
41				1.0	13.5	30	ND	ND	ND	ND
42						90	ND	ND	ND	ND
43	ブランク	Ar	降水系	1.0E-3	12.5	30	ND	ND	-	-
44						90	ND	ND	-	-
45						長期	-	-	-	-

ND : 検出下限 (20ppm) 以下

\* 窒素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(窒素ガス発生率 100ml-STP /m<sup>2</sup>・y は、等価腐食速度0.16 μm/yに相当)

(c) 試験材の外観観察

硝酸イオンが共存する降水系模擬地下水溶液中に30日及び90日間浸漬した後の試験材の外観状況について試験前と比較したものとビデオマイクログラフを用いて拡大観察した結果を添付資料-3に示す。観察結果のうち代表的な外観写真および拡大写真を図2-9～10に示す。

(I) 硝酸イオン濃度0M、 $1.0 \times 10^{-3}$ Mの溶液中における炭素鋼試験材の外観状況

pH10.0の溶液中における90日間浸漬試験後の試験材の外観は、黒色の皮膜が認められる。

pH12.5、13.5溶液中における90日間浸漬試験後の試験材は、いずれも干渉色を呈した皮膜が認められる。

腐食形態はいずれのpHにおいても供試体表面の全面が均一な腐食状態にある。

(II) 硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中における炭素鋼試験材の外観状況

pH10.0の溶液中における90日間浸漬試験後の試験材の外観は、黒色の皮膜がまだらに生成しており、不均一な腐食が見られる。

pH12.5の溶液中における90日間浸漬試験後の試験材の外観は、金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

pH13.5の溶液条件の試験材は、表面にわずかに干渉色を呈しており、非常に薄い皮膜が生成している。

(III) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ M、1.0Mの溶液中におけるステンレス鋼試験材の外観状況

pH10.0、12.5溶液中における30,90日間浸漬試験後の試験材の外観はいずれも金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

pH13.5の溶液条件の試験材は、表面に干渉色を呈した非常に薄い皮膜が生成している。

(IV) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ M、1.0Mの溶液中におけるジルカロイ試験材の外観状況

pH10.0、12.5、13.5の溶液中における30、90日間浸漬試験後の試験材の外観はいずれも金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

	試験前	試験後
No.1 pH10.0 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M 90日		
No.5 pH10.0 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1M 90日		
No.24 pH12.5 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1.0E-3M 90日		

図2-9 試験前後の各試験材の外観状況

- ・試験材 : 炭素鋼(SS400)
- ・溶液組成 : 降水系(イオン交換水+NaOH)
- ・雰囲気ガス : Ar (O<sub>2</sub><1ppm)

	試験前	試験後
No.1 pH10.0 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M 90日		
No.5 pH10.0 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1M 90日		
No.24 pH12.5 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1.0E-3M 90日		

図2-10 試験前後の各試験材の表面拡大観察

- ・試験材 : 炭素鋼(SS400)
- ・溶液組成 : 降水系(イオン交換水+NaOH)
- ・雰囲気ガス : Ar (O<sub>2</sub><1ppm)

## (d) 試験材の重量変化

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中に30、90日間浸漬した後の試験材の重量変化を表2-7に示す。炭素鋼について重量変化より算出した腐食速度について昨年度の試験結果と比較した結果を図2-11に示す。これらの結果を要約して以下に述べる。

## (1) 炭素鋼

重量減から算出した炭素鋼の平均腐食速度(試験期間90日)を整理すると以下のようになる。

炭素鋼		平均腐食速度			単位(μm/y)		
		pH					
		10.0	12.5	13.5			
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	0	1.1E+0	3.1E-1	5.0E-1			
	1.0E-3	8.6E-1	4.2E-1	4.3E-1			
	1.0	5.2E-1	4.4E-1	6.7E-1			

pH10.0では、硝酸イオン濃度が高くなるに従い平均腐食速度がわずかに小さくなる傾向が認められるが、pH12.5と13.5では硝酸イオン濃度による影響は顕著には認められない。

硝酸イオン濃度が0M、10<sup>-3</sup>Mにおける平均腐食速度は、溶液のpHの影響が認められ、その序列はpH10.0> pH13.5 pH12.5の順である。

硝酸イオン濃度が1.0Mにおける炭素鋼の平均腐食速度は、溶液のpHの影響が少ない。

なお、脱スケール後の重量測定において、脱スケール時にメタルロスを生じるため、重量測定による腐食速度は、過大に評価されている可能性がある。脱スケール時の重量ロス量について昨年度検討を行い、脱スケールのメタルロス量は、炭素鋼試験材の腐食深さとして約0.022 μmであることを確認している。この腐食厚さを腐食速度に換算すると試験期間30日で0.24 μm/y、試験期間90日では0.1 μm/yに相当する分がそれぞれ多く見積もられていることが考えられる。

(D) ステンレス鋼、ジルカロイ

ステンレス鋼とジルカロイでは、多くの試験条件で重量増加が認められた。これはステンレス鋼とジルカロイの酸化皮膜が炭素鋼のものよりも難溶性のため母材から剥離し難く、脱スケールしなかったことによるものと考えられる。腐食量が多い場合には重量増加により平均腐食速度を算出されることもあるが、沈殿皮膜による重量が加算されるので本試験のように腐食量の小さい試験材については誤差が生じるため、ステンレス鋼とジルカロイへの重量法による平均腐食速度の算出は困難であると考えられる。

表2-7(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、  
ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果

	試験条件						試験材重量 (g)				平均腐食速度* ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	脱錆後 (c)	重量減 (a)-(c)	
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	23.0787	23.0915	23.0520	0.0267	1.1E+0
2						長期	23.0570	-	-	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	23.0854	23.0942	23.0654	0.0200	8.6E-1
4						長期	23.0488	-	-	-	-
5				1.0	10.0	90	23.0270	23.0192	23.0150	0.0120	5.2E-1
6						長期	23.0803	-	-	-	-
7				0	12.5	90	23.0493	23.0495	23.0421	0.0072	3.1E-1
8						長期	23.0926	-	-	-	-
9				1.0E-3	12.5	90	23.0712	23.0706	23.0614	0.0098	4.2E-1
10						長期	23.0431	-	-	-	-
11				1.0	12.5	90	23.0634	23.0570	23.0532	0.0102	4.4E-1
12						長期	23.1586	-	-	-	-
13				0	13.5	90	23.1707	23.1690	23.1590	0.0117	5.0E-1
14						長期	23.1109	-	-	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	23.1096	23.1120	23.0995	0.0101	4.3E-1
16						長期	23.1410	-	-	-	-
17				1.0	13.5	90	23.1390	23.1430	23.1234	0.0156	6.7E-1
18						長期	23.0560	-	-	-	-
19	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	25.8806	25.8812	25.8807	-0.0001	(重量増)
20						90	25.9872	25.9884	25.9874	-0.0002	(重量増)
21				1.0	10.0	30	25.9192	25.9200	25.9192	0.0000	0.0E+0
22						90	25.9559	25.9568	25.9560	-0.0001	(重量増)
23				1.0E-3	12.5	30	25.8566	25.8578	25.8566	0.0000	0.0E+0
24						90	25.7990	25.8001	25.7991	-0.0001	(重量増)
25				1.0	12.5	30	25.7802	25.7818	25.7806	-0.0004	(重量増)
26						90	25.8783	25.8792	25.8785	-0.0002	(重量増)
27				1.0E-3	13.5	30	25.8783	25.8793	25.8783	0.0000	0.0E+0
28						90	25.8474	25.8783	25.8785	-0.0311	(重量増)
29				1.0	13.5	30	25.8682	25.8701	25.8682	0.0000	0.0E+0
30						90	25.7635	25.7645	25.7634	0.0001	4.3E-3

重量減の - は重量増

\* 炭素鋼の重量減から平均腐食速度への換算式

$$\text{平均腐食速度}(\mu\text{m}/\text{y}) = \{ \text{重量減}(\text{g}) / (1.2 \times 10^{-2} \times 7.86) \} \times (365(\text{日}) / \text{試験期間}(\text{日}))$$

表2-7(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、  
ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果

	試験条件					試験材重量 (g)				平均腐食 速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )	
	供試材	雰囲気 ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	脱錆後 (c)		重量減 (a)-(c)
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	20.2052	20.2056	20.2051	0.0001	1.3E-2
32						90	20.2627	20.2635	20.2628	-0.0001	(重量増)
33				1.0	10.0	30	20.1889	20.1896	20.1890	-0.0001	(重量増)
34						90	20.1988	20.1996	20.1989	-0.0001	(重量増)
35				1.0E-3	12.5	30	20.2164	20.2170	20.2162	0.0002	2.6E-2
36						90	20.2003	20.2011	20.2003	0.0000	0.0E+0
37				1.0	12.5	30	20.2275	20.2276	20.2274	0.0001	1.3E-2
38						90	20.2650	20.2659	20.2651	-0.0001	(重量増)
39				1.0E-3	13.5	30	20.3220	20.3229	20.3226	-0.0006	(重量増)
40						90	20.2479	20.2488	20.2248	0.0231	(重量増)
41				1.0	13.5	30	20.3259	20.3280	20.3263	-0.0004	(重量増)
42						90	20.1502	20.1511	20.1505	-0.0003	(重量増)

重量減の - は重量増

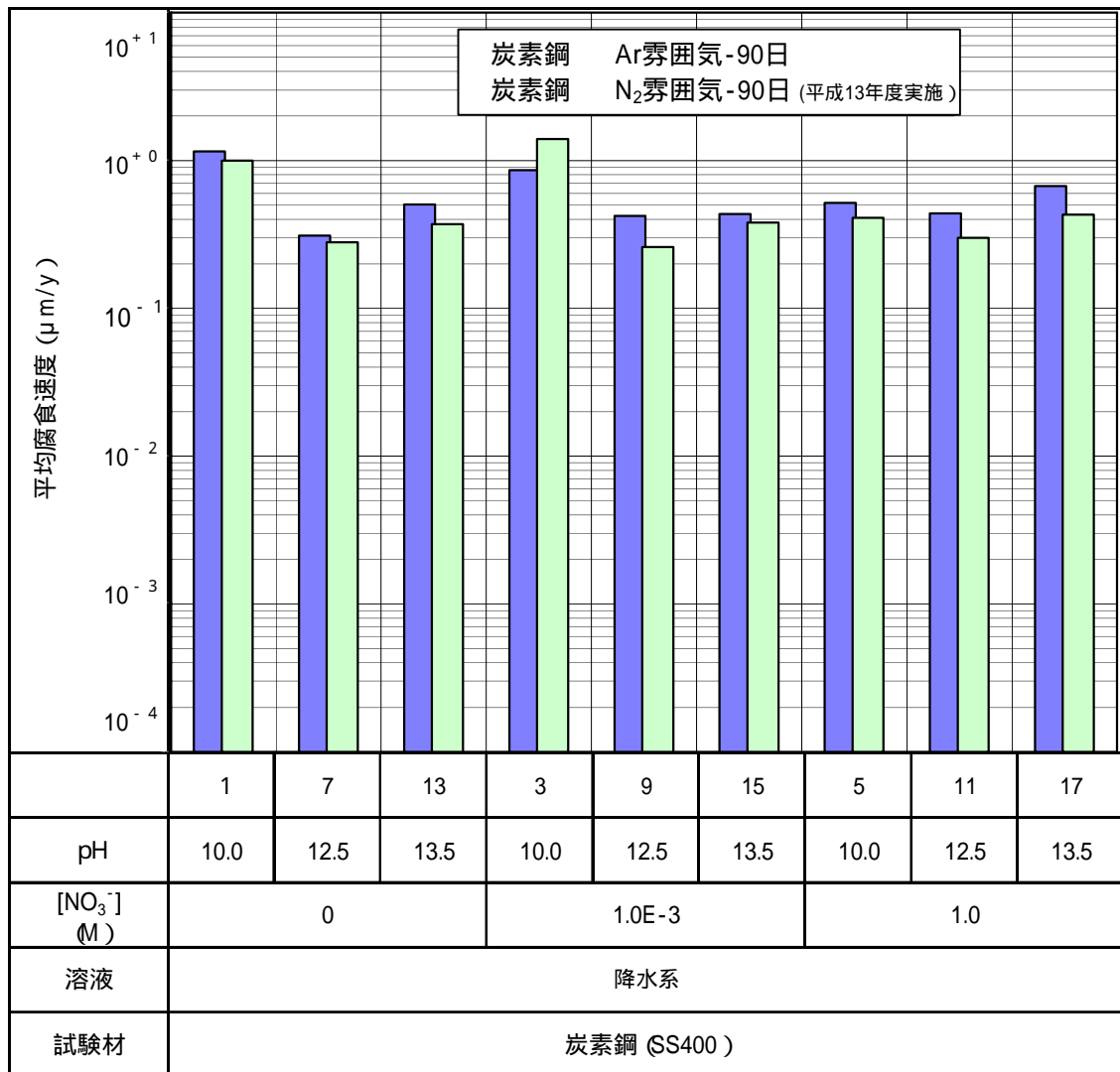


図2-11 低酸素条件下の硝酸イオン共存降水系模擬地下水溶液中における重量変化から算出した炭素鋼の平均腐食速度の比較 (平成13年度の結果との比較)



(e) 溶液のpHおよび溶存金属分析

(イ) 試験溶液のpH

各試験条件下における浸漬試験後の溶液のpHを表2-8に示す。試験前後における溶液のpH変化はいずれの条件においても0.5以内であり、試験期間中ほぼ一定のpHに保たれていたことが分かる。

(ロ) 試験溶液中の溶存金属分析

各試験条件下における浸漬試験後の溶液中の溶存金属成分分析結果を表2-9に示す。試験結果の概要を以下に示す。

Ⅰ. 炭素鋼

炭素鋼における溶存金属濃度は、pH10.0>>pH13.5 pH12.5の順に多いことがわかる。

pH10.0の溶液中における炭素鋼からの溶存金属濃度は、硝酸イオン濃度に依存しており、その序列は、0M>1.0×10<sup>-3</sup>M>>1.0Mの順である。

炭素鋼における溶存金属量の序列は、水素ガス発生量から算出した腐食速度の序列と一致している。

Ⅱ. ステンレス鋼、ジルカロイ

ステンレス鋼およびジルカロイにおいて、溶液中への溶存金属はほとんど検出されておらず、試験材表面に皮膜として析出しているものと推定される。

表2-8(1) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの浸漬試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化

	試験条件						pH		
	供試材	雰囲気ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	pH 変化 (b)-(a)
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	10.0	9.6	-0.4
2						長期	10.0	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	10.0	9.7	-0.3
4						長期	10.0	-	-
5				1.0	10.0	90	10.0	9.6	-0.4
6						長期	10.0	-	-
7				0	12.5	90	12.5	12.3	-0.2
8						長期	12.5	-	-
9				1.0E-3	12.5	90	12.5	12.3	-0.2
10						長期	12.5	-	-
11				1.0	12.5	90	12.5	12.2	-0.3
12						長期	12.5	-	-
13				0	13.5	90	13.5	13.5	0.0
14						長期	13.5	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	13.5	13.5	0.0
16						長期	13.5	-	-
17				1.0	13.5	90	13.5	13.3	-0.2
18						長期	13.5	-	-
19	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	10.0	9.8	-0.2
20						90	10.0	9.8	-0.2
21				1.0	10.0	30	10.0	9.7	-0.3
22						90	10.0	9.6	-0.4
23				1.0E-3	12.5	30	12.5	12.4	-0.1
24						90	12.5	12.3	-0.2
25				1.0	12.5	30	12.5	12.2	-0.3
26						90	12.5	12.1	-0.4
27				1.0E-3	13.5	30	13.5	13.5	0.0
28						90	13.5	13.5	0.0
29				1.0	13.5	30	13.5	13.3	-0.2
30						90	13.5	13.2	-0.3

表2-8(2) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの浸漬試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化

	試験条件						pH		
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	pH 変化 (b)-(a)
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	10.0	9.7	-0.3
32						90	10.0	9.8	-0.2
33				1.0	10.0	30	10.0	9.6	-0.4
34						90	10.0	9.5	-0.5
35				1.0E-3	12.5	30	10.0	12.3	-0.2
36						90	10.0	12.3	-0.2
37				1.0	12.5	30	12.5	12.2	-0.3
38						90	12.5	12.1	-0.4
39				1.0E-3	13.5	30	13.5	13.5	0.0
40						90	13.5	13.5	0.0
41				1.0	13.5	30	13.5	13.3	-0.2
42						90	13.5	13.3	-0.2
43	ブランク	Ar	降水系	1.0E-3	12.5	30	12.5	12.4	-0.1
44						90	12.5	12.4	-0.1
45						長期	12.5	-	-

表2-9(1) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ  
浸漬試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度

	試験条件						溶出金属濃度 (mg/dm <sup>3</sup> )	
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	Fe	Zr
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	50	-
2						長期	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	48	-
4						長期	-	-
5				1.0	10.0	90	3.2	-
6						長期	-	-
7				0	12.5	90	1.2	-
8						長期	-	-
9				1.0E-3	12.5	90	1.4	-
10						長期	-	-
11				1.0	12.5	90	1.1	-
12						長期	-	-
13				0	13.5	90	1.5	-
14						長期	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	1.7	-
16						長期	-	-
17				1.0	13.5	90	1.4	-
18						長期	-	-
19	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	<0.1	-
20						90	<0.1	-
21				1.0	10.0	30	<0.1	-
22						90	<0.1	-
23				1.0E-3	12.5	30	<0.1	-
24						90	0.1	-
25				1.0	12.5	30	<0.1	-
26						90	<0.1	-
27				1.0E-3	13.5	30	<0.1	-
28						90	<0.1	-
29				1.0	13.5	30	<0.1	-
30						90	0.1	-

溶液量 : 5.0 × 10<sup>-2</sup> dm<sup>3</sup> / アンブル

表2-9(2) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ  
浸漬試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度

	試験条件						溶出金属濃度 (mg/ dm <sup>3</sup> )	
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> ] (M)	pH	期間 (日)	Fe	Zr
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	-	<0.1
32						90	-	<0.1
33				1.0	10.0	30	-	<0.1
34						90	-	<0.1
35				1.0E-3	12.5	30	-	<0.1
36						90	-	<0.1
37				1.0	12.5	30	-	<0.1
38						90	-	<0.1
39				1.0E-3	13.5	30	-	<0.1
40						90	-	0.1
41				1.0	13.5	30	-	<0.1
42						90	-	<0.1

溶液量 : 5.0 × 10<sup>-2</sup>dm<sup>3</sup> / アンプル

(f) 硝酸イオン起源物質濃度の測定

30日(ステンレス鋼、ジルカロイ)と90日間(炭素鋼、ステンレス鋼、及びジルカロイ)浸漬試験後の硝酸イオン起源物質濃度測定結果を表2-10に示す。試験結果の概要を以下に示す。

(i) アンモニア生成量

炭素鋼試験材を浸漬した溶液中では、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ (pH10.0)以外は約 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ で同等であり、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ (pH10.0)では $4.8 \times 10^{-4} \text{M}$ と他の条件と比較して約2倍の濃度である。

ステンレス鋼試験材を浸漬した溶液中では、約 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$  の範囲にあり、炭素鋼よりも約1桁低い。試験期間30日、pH10.0ではpH12.5、13.5と比較して約2倍の濃度であるが、90日ではpHによる濃度差は小さくなる傾向にある。また、硝酸イオン濃度1.0Mでは $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ と比較して約2倍の濃度にある。

ジルカロイ試験材を浸漬した溶液中では、約 $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{M}$  の範囲にあり、炭素鋼よりも約1桁低い。ステンレス鋼と同様、経時的に増加傾向がみられるが、溶液のpHや硝酸イオン濃度の影響は顕著には認められない。

(ii) 亜硝酸イオン生成量

炭素鋼試験材を浸漬した溶液中では、ほぼ $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4} \text{M}$  の範囲にあり、溶液のpH、硝酸イオン濃度の影響は認められない。

ステンレス鋼およびジルカロイ試験材を浸漬した溶液中では、pH10.0、硝酸イオン濃度1.0M以外の条件では、いずれも検出下限以下であった。

表2-10(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における  
ガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果

	試験条件						[NH <sub>3</sub> ] (M)	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (M)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)
	供試材	雰囲気 ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)			
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	-	-	-
2						長期	-	-	-
3				1.0E-3	10.0	90	4.8E-4	1.7E-4	2.9E-4
4						長期	-	-	-
5				1.0	10.0	90	2.1E-4	1.3E-4	1.0E+0
6						長期	-	-	-
7				0	12.5	90	-	-	-
8						長期	-	-	-
9				1.0E-3	12.5	90	1.8E-4	1.1E-4	6.5E-4
10						長期	-	-	-
11				1.0	12.5	90	1.9E-4	1.3E-4	1.0E+0
12						長期	-	-	-
13				0	13.5	90	-	-	-
14						長期	-	-	-
15				1.0E-3	13.5	90	2.0E-4	1.7E-4	5.3E-4
16						長期	-	-	-
17				1.0	13.5	90	2.1E-4	2.0E-4	1.0E+0
18						長期	-	-	-
19	ステンレス 鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	3.9E-5	<1E-4	8.4E-4
20						90	5.4E-5	<1E-4	7.6E-4
21				1.0	10.0	30	7.1E-5	1.1E-4	1.0E+0
22						90	1.1E-4	<1E-4	1.0E+0
23				1.0E-3	12.5	30	2.1E-5	<1E-4	8.5E-4
24						90	2.9E-5	<1E-4	7.9E-4
25				1.0	12.5	30	3.8E-5	<1E-4	1.0E+0
26						90	8.6E-5	<1E-4	1.0E+0
27				1.0E-3	13.5	30	2.1E-5	<1E-4	8.2E-4
28						90	5.0E-5	<1E-4	7.7E-4
29				1.0	13.5	30	3.6E-5	<1E-4	1.0E+0
30						90	9.3E-5	<1E-4	1.0E+0

溶液量：5.0 × 10<sup>-2</sup>dm<sup>3</sup> / アンプル

表2-10(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における  
ガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果

	試験条件						[NH <sub>3</sub> ] (M)	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (M)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)			
31	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水 系	1.0E-3	10.0	30	2.9E-5	<1E-4	8.5E-4
32						90	5.7E-5	<1E-4	7.1E-4
33				1.0	10.0	30	2.1E-5	1.3E-4	1.0E+0
34						90	3.1E-5	<1E-4	1.0E+0
35				1.0E-3	12.5	30	2.1E-5	<1E-4	8.7E-4
36						90	3.6E-5	<1E-4	7.9E-4
37				1.0	12.5	30	2.9E-5	<1E-4	1.0E+0
38						90	5.7E-5	<1E-4	1.0E+0
39				1.0E-3	13.5	30	1.4E-5	<1E-4	8.2E-4
40						90	2.1E-5	<1E-4	7.6E-4
41				1.0	13.5	30	2.1E-5	<1E-4	1.0E+0
42						90	3.6E-5	<1E-4	1.0E+0
43	ブランク	Ar	降水 系	1.0E-3	12.5	30	<1E-5	<1E-4	1.0E-3
44						90	<1E-5	<1E-4	1.0E-3
45						長期	-	-	-

溶液量：5.0 × 10<sup>-2</sup>dm<sup>3</sup> / アンブル



## (5) 考察

以上の試験結果をもとに低酸素条件下の硝酸イオン共存系アルカリ性溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼およびジルカロイの腐食に伴う水素ガス発生挙動、硝酸イオン変遷挙動について昨年度実施した結果と比較し以下に述べる。

## (a) 硝酸イオン系共存系での炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生挙動および硝酸イオン変遷挙動について

## (1) 水素ガス発生挙動について

炭素鋼の腐食による水素ガス発生量は、図2-8に示したように昨年度とほぼ同じ結果が得られており、硝酸イオン濃度と溶液のpHの影響が大きいことが分かった。特に硝酸イオン濃度1.0Mにおける水素ガス発生量は、溶液のpHによる差異は顕著ではなく、硝酸イオン濃度0M、 $1.0 \times 10^{-3}$ M系と比較して2桁～3桁小さい。これは、硝酸イオンが共存すると炭素鋼の腐食電位 ( $E_{corr}$ ) が貴側にシフトするためと考えられ、本年度実施した低酸素グローブボックス内で自然電位測定においてもこのことが確認された。例えば、pH10.0の溶液中の炭素鋼腐食電位は、硝酸イオン濃度0Mでは約-660mVvs.NHE、1.0Mでは約-450mVvs.NHEであり、硝酸イオンを1.0M添加することにより200mV以上貴側に電位がシフトすることが確認された(表3.4.3-1)。図2-12にFe-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図を示したが、硝酸イオンが共存しないpH10.0溶液中の腐食電位は、水素ガス発生反応の平衡電位(約-590mVvs.NHE)よりも卑側にあり、水素ガス発生反応を生じやすい電位領域にあるが、硝酸イオン濃度1.0Mの場合には、水素ガス発生反応の平衡電位よりも貴側にシフトしており、水素ガスが発生し難い状態にあることが推察される。

一方、この電位は、図2-13に示したN-H<sub>2</sub>O系の電位 - pH平衡図より、硝酸イオンと亜硝酸イオン、アンモニアの平衡電位よりも卑であり、硝酸イオン変遷によりアンモニア、亜硝酸イオンが生じうる電位領域にあると言える。

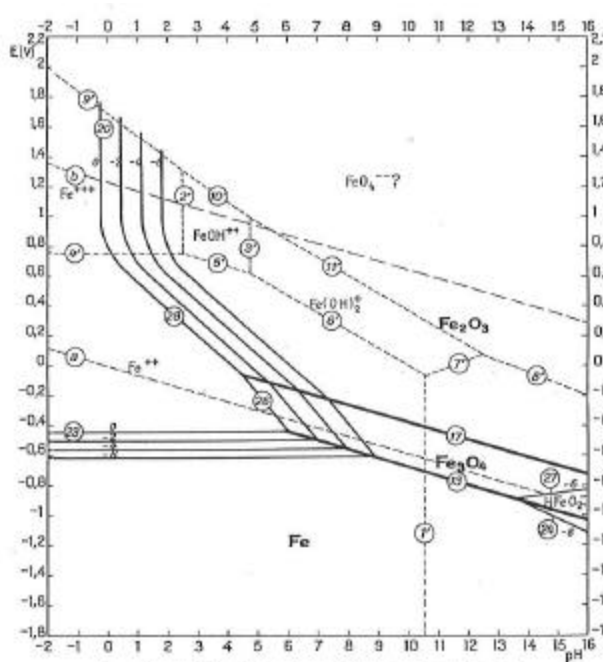


Fig. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

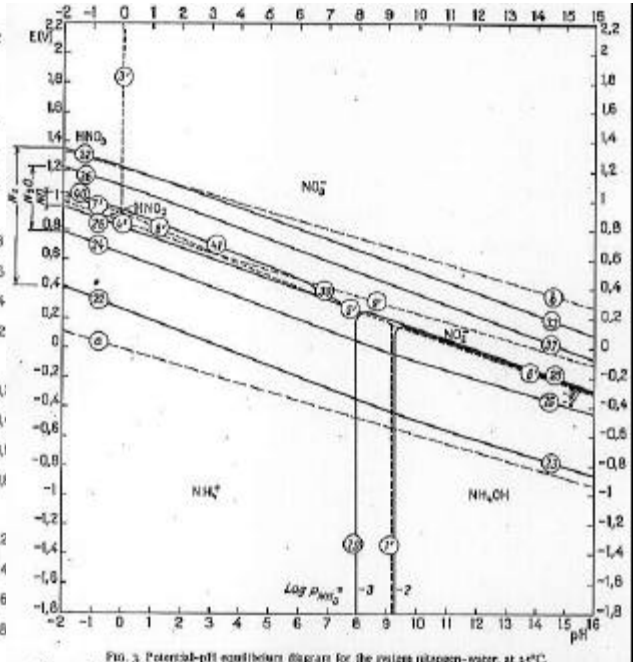


Fig. 3. Potential-pH equilibrium diagram for the system nitrogen-water, at 25°C. [The partial pressures indicated for NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NO refer to solutions containing 1 g-lit of dissolved nitrogen per liter in all the forms NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>OH + HNO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub>.]

図2-12 Fe-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図<sup>2)</sup>

図2-13 N-H<sub>2</sub>O系の電位-pH平衡図<sup>3)</sup>

(D) 窒素収支

硝酸イオン濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ の溶液中における試験前後の硝酸イオンおよび硝酸イオン起源物質濃度の比較を表2-11に示す。

試験前の硝酸イオン濃度と試験後のアンモニア、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度の合計を比較すると、窒素回収率は、ほぼ80~95%の範囲にあった。窒素ガスが検出されなかったことも併せて考慮すると、硝酸イオンの還元反応は、ほぼアンモニアおよび亜硝酸イオンの生成反応であると考えられる。

表2-11 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の浸漬試験前後の硝酸イオン濃度および硝酸塩起源物質濃度の比較

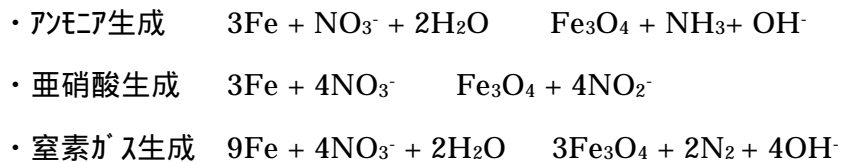
	試験条件						試験後の硝酸塩起源物質濃度					
	供試材	雰囲気 ガス	溶液系	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	期間 (日)	(1) 窒素 (M)	(2) アンモニア (M)	(3) 亜硝酸 イオン (M)	(4) 硝酸 イオン (M)	(1)~(4) 合計 (M)	試験前 に対する 比率 (%)
3	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	90	ND	4.8E-4	1.7E-4	2.9E-4	9.4E-4	94
9				1.0E-3	12.5	90	ND	1.8E-4	1.1E-4	6.5E-4	9.3E-4	93
15				1.0E-3	13.5	90	ND	2.0E-4	1.7E-4	5.3E-4	9.1E-4	91
19	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	ND	3.9E-5	<1E-4	8.4E-4	8.8E-4	88
20						90	ND	5.4E-5	<1E-4	7.6E-4	8.1E-4	81
23				1.0E-3	12.5	30	ND	2.1E-5	<1E-4	8.5E-4	8.8E-4	88
24						90	ND	2.9E-5	<1E-4	7.9E-4	8.2E-4	82
27				1.0E-3	13.5	30	ND	2.1E-5	<1E-4	8.2E-4	8.4E-4	84
28						90	ND	5.0E-5	<1E-4	7.7E-4	8.2E-4	82
31	ジルコイ 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	1.0E-3	10.0	30	ND	1.4E-5	<1E-4	8.5E-4	8.7E-4	87
32						90	ND	2.1E-4	<1E-4	7.1E-4	9.2E-4	92
35				1.0E-3	12.5	30	ND	2.1E-5	<1E-4	8.7E-4	8.9E-4	89
36						90	ND	3.6E-5	<1E-4	7.9E-4	8.3E-4	83
39				1.0E-3	13.5	30	ND	1.4E-5	<1E-4	8.2E-4	8.4E-4	84
40						90	ND	2.1E-5	<1E-4	7.6E-4	7.8E-4	78

ND : 検出下限

(b) 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量に基づく等価腐食速度(炭素鋼)

水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量に基づく等価腐食速度と重量減から算出した平均腐食速度を表2-12および図2-14に示す。

なお、等価腐食速度の算出はそれぞれ下記の反応を仮定した。



これらの結果をまとめると以下のとおりとなる。

pH10.0では、硝酸イオン濃度0Mと $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ での等価腐食速度は同等であり、硝酸イオン濃度1.0Mの場合は約1桁小さい速度になる。

pH12.5と13.5では、ともに硝酸イオン濃度の影響は顕著には認められず、等価腐食速度はほぼ $1.0 \pm 0.3 \times 10^{-1} \mu\text{m/y}$ の範囲にある。

pH10.0、硝酸イオン濃度1.0Mでの等価腐食速度はpH12.5と13.5の場合の値と同等であり、このことから硝酸イオン濃度1.0Mの共存により炭素鋼の腐食は、pH10.0においても、不動態による腐食抑制能と同等の性能を示すと考えられる。

ほとんど条件において重量法から算出した鉄の溶解反応量(アノード反応量)が水素ガス発生量および硝酸イオン還元反応量の和(カソード反応量)よりも大きい傾向にあり、重量法による腐食速度が脱スケール時のメタルロスにより過大評価されていることによるものと考えられる。

表2-12 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における平均腐食速度と水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成等価腐食速度の比較

	試験条件						平均腐食速度	等価腐食速度 (μm/y)				
	供試材	雰囲気ガス	溶液	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (M)	pH	期間 (日)		(1)重量減	(2)水素	(3)窒素	(4)アンモニア	(5)亜硝酸イオン
1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m <sup>2</sup>	Ar	降水系	0	10.0	90	1.1E+0	4.9E-1	ND	-	-	4.9E-1
3				1.0E-3	10.0	90	8.6E-1	3.3E-1	ND	1.7E-1	1.6E-2	5.2E-1
5				1.0	10.0	90	5.2E-1	1.4E-3	ND	7.5E-2	1.2E-2	8.8E-2
7				0	12.5	90	3.1E-1	8.2E-2	ND	-	-	8.2E-2
9				1.0E-3	12.5	90	4.2E-1	7.0E-2	ND	6.4E-2	9.8E-3	1.4E-1
11				1.0	12.5	90	4.4E-1	1.2E-3	ND	6.7E-2	1.2E-2	8.0E-2
13				0	13.5	90	5.0E-1	8.9E-2	ND	-	-	8.9E-2
15				1.0E-3	13.5	90	4.3E-1	4.6E-2	ND	7.2E-2	1.6E-2	1.3E-1
17				1.0	13.5	90	6.7E-1	1.1E-3	ND	7.5E-2	1.8E-2	9.3E-2

ND : 検出下限

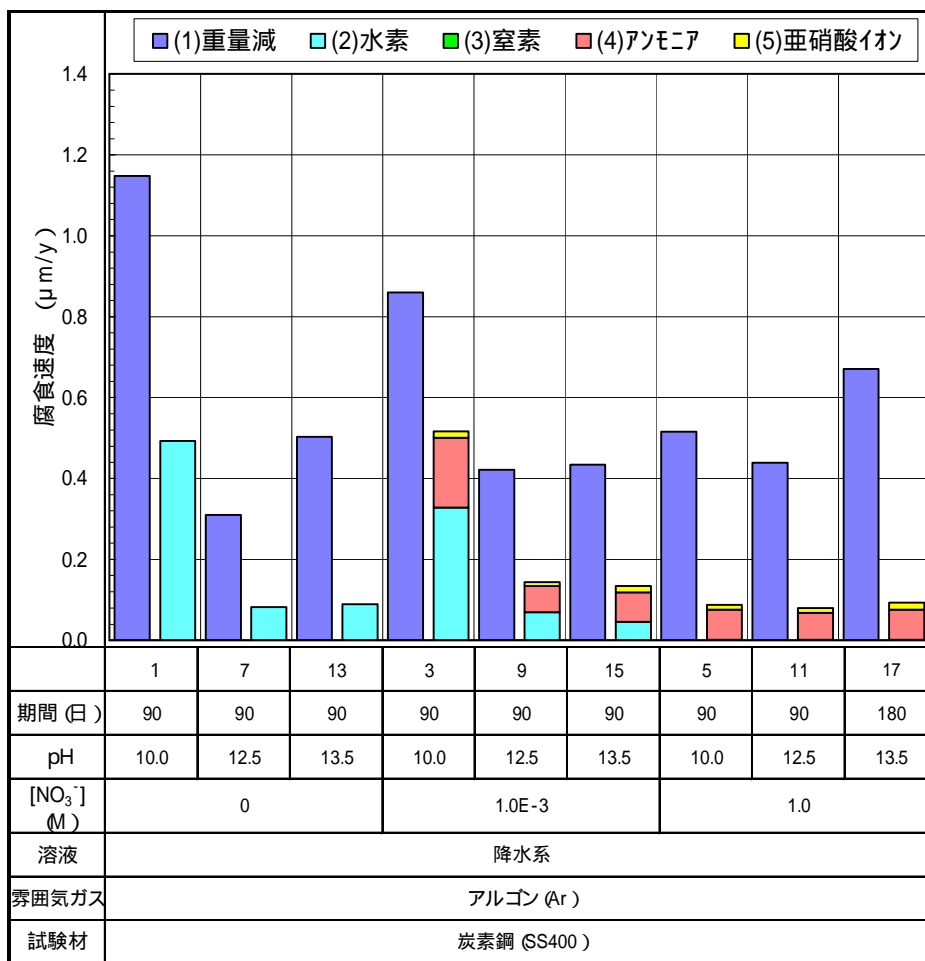


図2-14 硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼の重量減から算出した平均腐食速度とガス発生及び硝酸塩変遷による等価腐食速度の比較

## (c) 水素ガス発生量および硝酸イオン変遷量の繰り返し測定(炭素鋼)

試験精度の評価を行うため、炭素鋼試験材を用いて昨年度までと同一条件で90日間の試験を実施した。水素ガス発生量と硝酸イオン起源物質生成量をモル数で昨年度データと併記したものを表2-13と図2-15、16に示す。

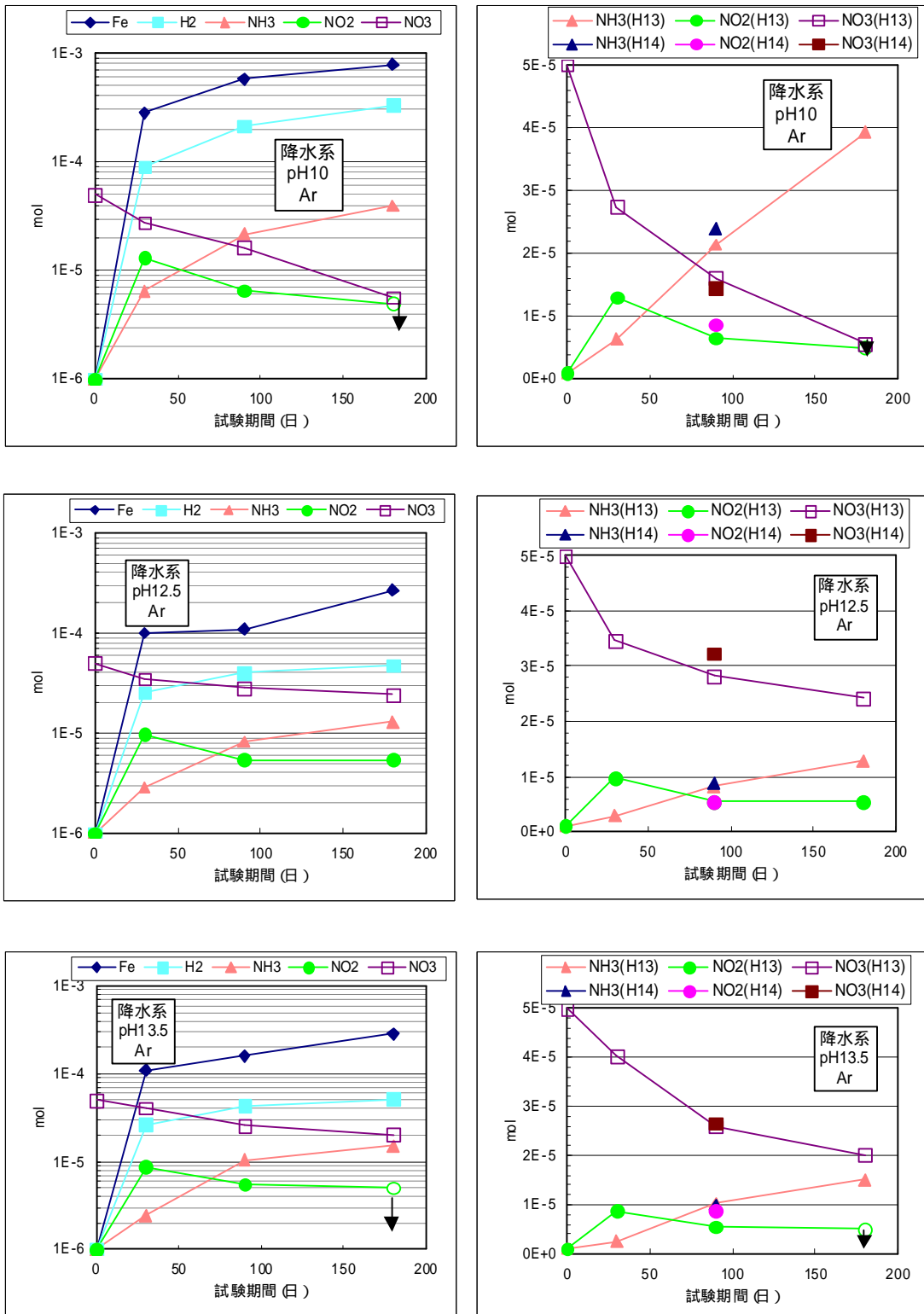
表2-13 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の比較

溶液系 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 濃度*	pH	期間 (日)	Fe 腐食量** (mol)	H <sub>2</sub> 発生量 (mol)	NH <sub>3</sub> 生成量 (mol)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 生成量 (mol)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 残存量 (mol)
降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1.0E-3M	10.0	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	2.8E-4	8.9E-5	6.4E-6	1.3E-5	2.7E-5
		90	5.7E-4	2.1E-4	2.1E-5	6.5E-6	1.6E-5
		90	3.6E-4	1.9E-4	2.4E-5	8.7E-6	1.5E-5
		180	7.7E-4	3.3E-4	3.9E-5	5.0E-6	5.6E-6
	12.5	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	1.0E-4	2.5E-5	2.9E-6	9.8E-6	3.5E-5
		90	1.1E-4	4.0E-5	8.2E-6	5.4E-6	2.8E-5
		90	1.8E-4	4.0E-5	8.9E-6	5.4E-6	3.2E-5
		180	2.7E-4	4.8E-5	1.3E-5	5.4E-6	2.4E-5
	13.5	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	1.1E-4	2.6E-5	2.4E-6	8.7E-6	4.0E-5
		90	1.6E-4	4.3E-5	1.0E-5	5.4E-6	2.6E-5
		90	1.8E-4	2.6E-5	1.0E-5	8.7E-6	2.7E-5
		180	2.8E-4	5.1E-5	1.5E-5	5.0E-6	2.0E-5
降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 1.0M	10.0	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	5.0E-5	2.0E-7	8.9E-6	3.5E-5	
		90	1.7E-4	4.1E-7	2.1E-5	2.6E-5	
		90	2.1E-4	8.2E-7	1.0E-5	6.5E-6	
		180	1.1E-4	4.6E-7	2.2E-5	1.6E-5	
	12.5	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	4.8E-5	2.0E-7	3.9E-6	1.5E-5	
		90	1.3E-4	3.8E-7	1.4E-5	1.1E-5	
		90	1.8E-4	6.7E-7	9.3E-6	6.5E-6	
		180	8.2E-5	4.4E-7	1.8E-5	7.6E-6	
	13.5	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	5.6E-5	2.6E-7	2.9E-6	9.8E-6	
		90	1.8E-4	4.2E-7	1.4E-5	1.1E-5	
		90	2.8E-4	6.1E-7	1.0E-5	9.8E-6	
		180	3.2E-4	4.9E-7	1.8E-5	6.5E-6	

■ : 本年度実施 □ : 平成14年度実施

\* 初期溶液量は $5.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ であるため、初期硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ および $1.0 \text{M}$ はそれぞれ初期硝酸イオン量 $5.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ および $5.0 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当する。

\*\* Feの腐食量は重量法より算出



NO<sub>2</sub>白抜き記号 検出下限以下

図2-15 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (硝酸イオン濃度:  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $5.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ ), 雰囲気ガス: Ar)

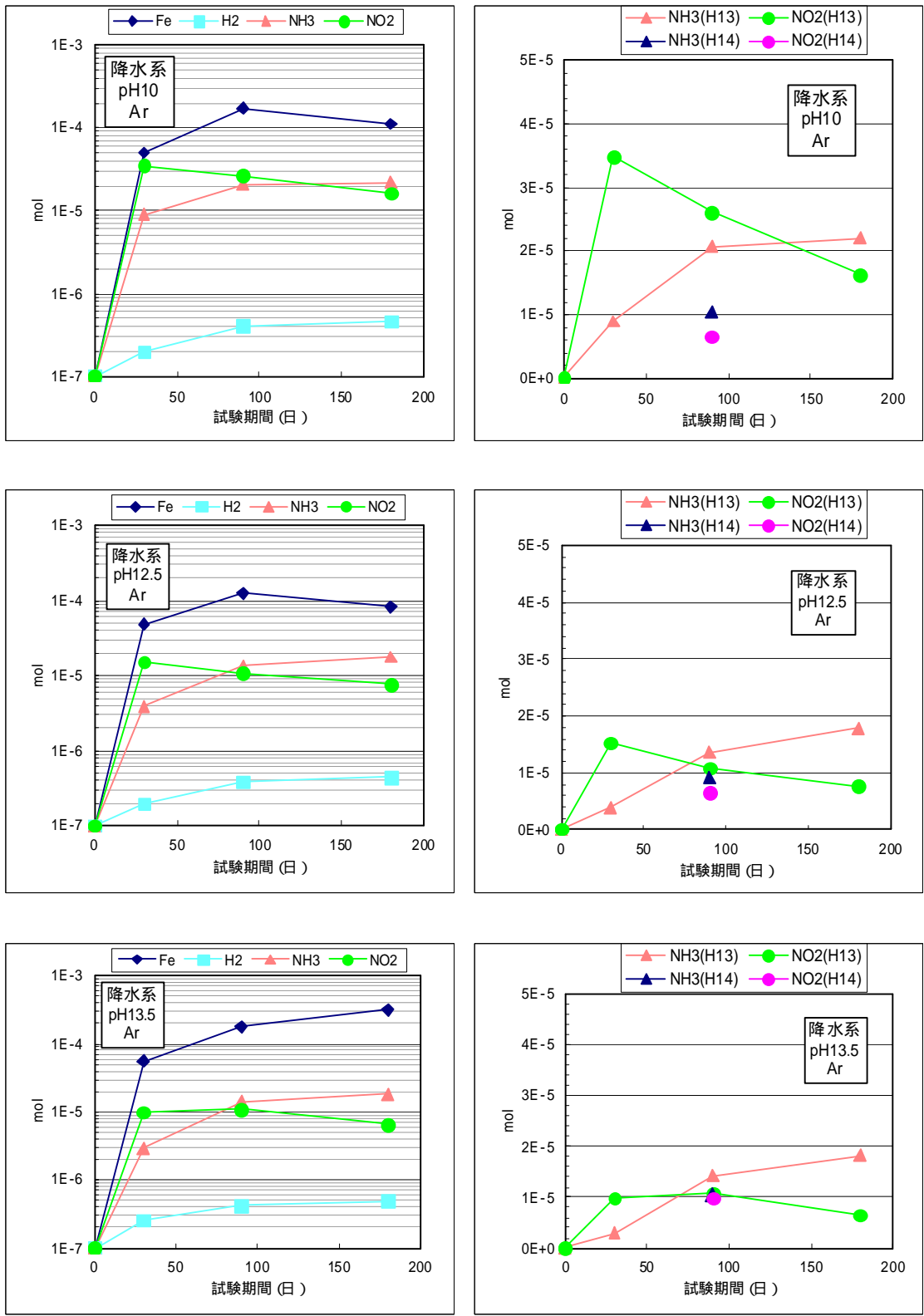


図2-16 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (硝酸イオン濃度: 1.0M(5.0 × 10<sup>-5</sup>mol)、雰囲気ガス: Ar)



また、水素ガス発生量および硝酸イオン起源物質濃度の2回繰り返しの差異を表2-14に示す。なお、表中には表2-12に示したカソード反応の等価腐食速度の合計についての差異も示した。これらの結果より判ることを以下に述べる。

表2-14 炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生量および硝酸イオン起源物質濃度の繰り返し測定の変異\*

溶液		繰り返し測定の変異* (%)				等価腐食速度 合計(%)
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	pH	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
0	10.0	±2	-	-	-	±2
	12.5	±1	-	-	-	±1
	13.5	±6	-	-	-	±6
1.0E-3	10.0	±7	±5	±13	±5	±3
	12.5	±2	±6	±0	±7	±0
	13.5	±26	±2	±21	±1	±10
1.0	10.0	±31	±32	±60	-	±39
	12.5	±26	±17	±26	-	±20
	13.5	±18	±16	±5	-	±13

\*  $100 \times (\text{測定値} - \text{平均値}) / (\text{平均値}) (\%)$

(イ) 硝酸イオン濃度0Mの場合

カソード反応は水の還元による水素ガス発生のみであり、2回の繰り返しの差異は表2-14に示したように、溶液のpHにかかわらず平均値の±6%以内であり、再現性が良いことが判る。

(ロ) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ M、1.0Mの場合

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ M、1Mにおけるカソード反応(水と硝酸イオンの還元)量の差を以下にまとめて示す。

カソード反応(水と硝酸イオンの還元)量の繰り返し測定の変異

- ・硝酸イオン濃度(M) :  $1.0 \times 10^{-3}$ の場合           : 平均値の±10%以内
- ・硝酸イオン濃度(M) : 1.0の場合                   : ほぼ平均値の±20%以内  
(pH10.0のみ±40%)

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ Mでは2回の試験におけるカソード反応(水と硝酸イオンの還元)量の差は±10%以内と比較的良く一致している。

硝酸イオン濃度1.0Mの条件における繰り返しの差は、pH10.0で±40%と大きい、pH12.5、pH13.5では平均値の±20%以内である。硝酸イオン濃度1.0Mの条件で繰り返し測定の違いが大きくなった要因としては、同条件下では炭素鋼の不働態化により反応が抑制され、水素ガス濃度数十～100ppm、亜硝酸イオン濃度 $10^{-4}$ M、アンモニア濃度 $10^{-4}$ Mオーダと定量下限値に近く、そのため測定誤差が他条件よりも大きくなったことが考えられる。

(c) ステンレス鋼およびジルカロイの腐食に伴う水素ガス発生および硝酸イオン変遷挙動について

ステンレス鋼およびジルカロイの水素ガス発生等価腐食速度を昨年度実施した硝酸イオン濃度1.0Mの人工海水系と比較して図2-17に示す。試験期間90日、pH12.5(ステンレス鋼およびジルカロイでは水素ガス発生へのpHの影響は認められないことを確認している)のでここではpH12.5で代表)における水素ガス生成量(等価腐食速度と量)を硝酸イオン濃度別に整理すると以下ようになる。

[NO <sub>3</sub> ] (M)	ステンレス鋼		ジルカロイ	
	降水系	海水系	降水系	海水系
1.0E-3	1.1E-2 (6.2E-6)	-	4.5E-3 (1.8E-6)	-
1.0	0.7E-3 (0.4E-6)	0.5E-3 (0.3E-6)	1.0E-3 (0.4E-6)	0.8E-3 (0.3E-6)

水素ガス発生等価腐食速度は、ステンレス鋼およびジルカロイともに硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度1.0Mでは $1.0 \times 10^{-3}$ Mの場合よりも約1桁低い濃度である。また、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液系では、顕著にガス発生等価腐食速度が小さく、炭素鋼( $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ )とほぼ同じオーダにある。この要因としては、硝酸イオンが共存すると腐食電位が貴にシフトすることや、硝酸イオンの変遷反応が水素ガス発生よりも優先的に起こることなどが考えられる。

硝酸イオン濃度1.0Mでは、ステンレス鋼およびジルカロイともに溶液組成による影響は認められない。

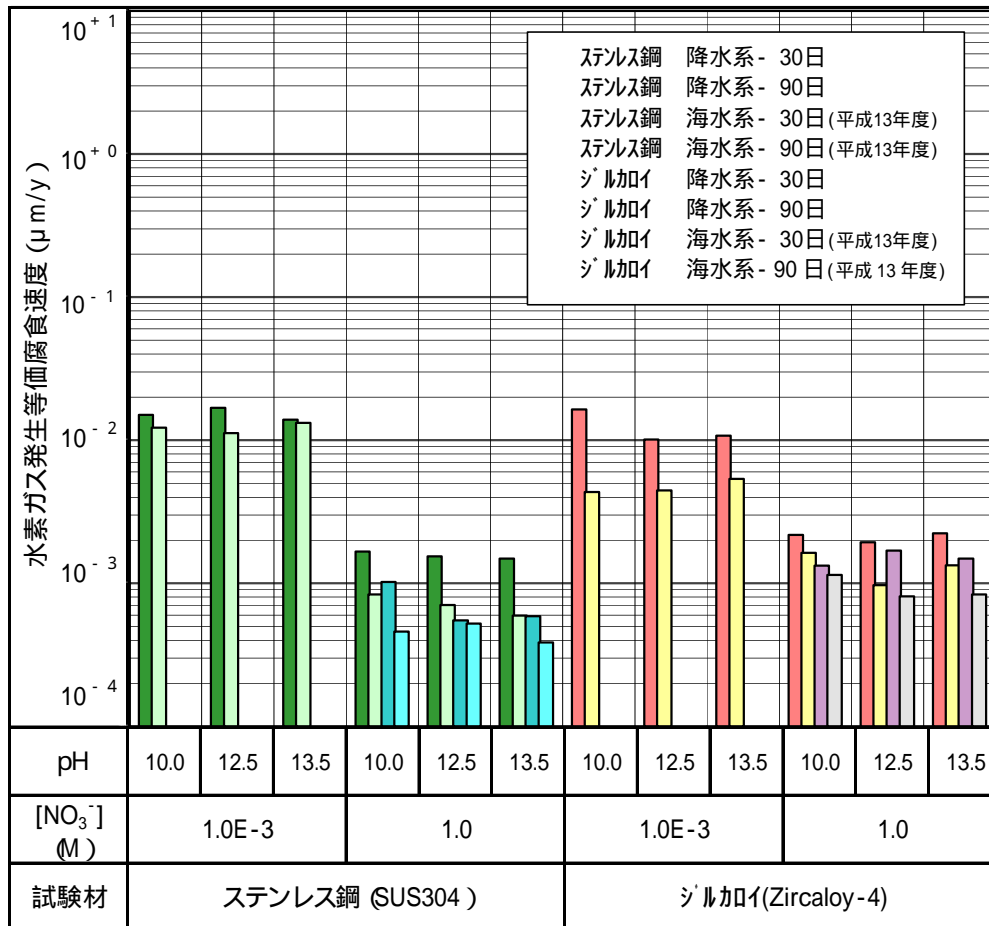


図2-17 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中におけるジルカロイおよびステンレス鋼の水素ガス発生等価腐食速度の比較

硝酸イオン変遷反応により生成したアンモニア量（試験期間30日、90日）を昨年度実施した海水系溶液中における結果と比較してまとめると以下のようなになる。

アンモニア生成量はステンレス鋼およびジルカロイでは、降水系と海水系でほぼ同じ範囲にある。

アンモニア生成量

単位(mol)

[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	ステンレス鋼		ジルカロイ	
	降水系	海水系	降水系	海水系
1.0E-3	1E-6 ~ 3E-6	-	1E-6 ~ 3E-6	-
1.0	2E-6 ~ 6E-6	2E-6 ~ 6E-6	1E-6 ~ 3E-6	2E-6 ~ 6E-6

一方、亜硝酸イオンについては、ジルカロイ、ステンレス鋼ともに溶液系(降水系、海水系)硝酸イオン濃度、溶液のpHを問わず、1条件を除き(硝酸イオン濃度1.0M、pH10.0)、定量下限値以下である。亜硝酸イオンが検出されず、アンモニアが検出された要因としては、亜硝酸イオンからアンモニアへの反応が速く亜硝酸イオン濃度が低くなったことと、イオンクロマトグラフによる両イオンの定量下限の差異(亜硝酸イオン $1.0 \times 10^{-4}$ M、アンモニア $1.0 \times 10^{-5}$ M)に拠り亜硝酸イオンのみが定量下限値濃度に達しなかったことが考えられる。現段階で要因を特定することは困難であるが、試験期間30日および90日ともに亜硝酸イオンは検出されていないことから、定量下限の差異によるところが大きいと考えられる。

## (6) 腐食皮膜分析による腐食量評価

硝酸イオンの影響を評価するうえで、硝酸イオン起源物質の長期的な経時変化を把握することとともに、硝酸イオン共存による炭素鋼表面での全反応量への影響を評価することも安全性評価上重要であると考えられる。

現状、低酸素、高アルカリの硝酸イオン溶液中での炭素鋼表面の全反応量(速度)評価には重量法を用いている。同法は容器からの試験材取り出しから脱錆工程で $\sim 0.02 \mu\text{m}$ 程度のメタルロスを生じることを確認している(平成13年度報告書添付資料2-2)。従って、重量法は腐食量の多い試験系では正確に全反応量を評価することが可能であるが、今回の試験系のように極めて腐食量の小さい系では約 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ の腐食量も誤差の要因となるため、全反応量を高精度で評価することは困難であることが考えられる。

そこで、腐食量の小さい系においても腐食量を精度良く評価するための1つの方法として、試験後の炭素鋼表面に生成した皮膜厚さから算出した腐食量評価を平成13年度より実施している。平成13年度は低濃度硝酸イオン( $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ )共存溶液系での評価を実施した。今年度は還元反応を水素ガス発生反応等価と評価可能な硝酸塩非共存溶液について腐食皮膜厚さ測定法、重量法、および水素ガス発生量測定法から算出した等価腐食速度の比較を行った。

## (a) 試験方法

表面皮膜厚さより腐食厚さの見積りは、表 2-1 に示した No.1 および No.7 の条件で実施した。詳細条件は以下の通りであり、今回は硝酸イオンを含まない単純系で比較的腐食速度の大きい pH10.0 の溶液と腐食速度の小さい pH12.5 の溶液条件で実施した。なお、浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜の物理分析フローを図 2-18 に示す。

- ・ 試験材 : 炭素鋼 1×90mm(45 本)+2×3×20mm(2 本)  
表面積  $1.24 \times 10^{-2}\text{m}^2$
- ・ 試験溶液系 : 降水系模擬地下水
- ・  $\text{NO}_3^-$ 濃度 : 0M
- ・ 溶液の pH : pH10.0、pH12.5
- ・ 雰囲気ガス : アルゴン (Ar)

・試験期間 : 90 日

(I) 発生ガス量および重量減による腐食量の算出

本試験において測定した発生水素量および腐食減量より等価腐食速度を算出し比較した。

(II) 試験材の取出し

試験材の取り出し時に酸素の影響により腐食量が増加することや腐食生成物の化合物形態が変化することを避けるため、ガス分析後のアンプル開封機を密封状態で低酸素グローブボックス内に搬入し、試験材を取り出し乾燥した。

また、極力酸素との接触をさけるため、低酸素グローブボックス内でポリエチレン袋に試料を入れ密封した後、分析装置装置まで運び分析を行った。

(III) 外観観察

試験後、ビデオマイクロスコープにより試験材表面の拡大観察を行った。

(IV) 表面皮膜分析

腐食による皮膜分析は、表面凹凸状態の分析(表面粗さ計)、皮膜厚さの測定分析(表面粗さ計 + SIMS、断面 SEM 観察)、と表面皮膜の化合物形態の分析(XPS、X線回折)を行った。

表面粗さ測定

腐食深さを評価する際の基準面となる皮膜表面状態を確認するために表面粗さ計による測定を実施した。

表面皮膜厚さ測定

・2次イオン質量分析(SIMS)

2次イオン質量分析装置(SIMS ; CAMACA社製ims5f)を用い、表面をスパッタリングしながら酸素を分析し、分析終了後分析部位の深さを触針式表面粗さ計 (SLOAN社製DEKTAK- ) で測定し皮膜厚さを算出した。

・皮膜断面の断面SEM観察

集束イオンビーム加工装置 ( FIB ; セイコーインスツルメント社製SMI2050 ) を用いて皮膜断面を切削加工した後、走査型電子顕微鏡 ( SEM ; 日立製作所製S-4600 ) を用いて皮膜断面を観察し、皮膜厚さを見積もった。

表面皮膜の化合物形態分析

・ X線回折

X線回折装置（リガク製RINT1500）により回折パターンを測定し、皮膜中の結晶性物質の同定を行った。

・ X線光電子分光分析(XPS)

X線光電子分光分析(XPS;パナソニック社製PHI5400MC)によるFeの状態分析を行い、化合物形態の解析を行った。

(ホ) 重量測定

試験前と脱試験後脱スケールを行った後の重量変化より、腐食量を算出した。

(ハ) 溶液分析

試験後の溶液中の鉄濃度より溶存鉄量を算出した。

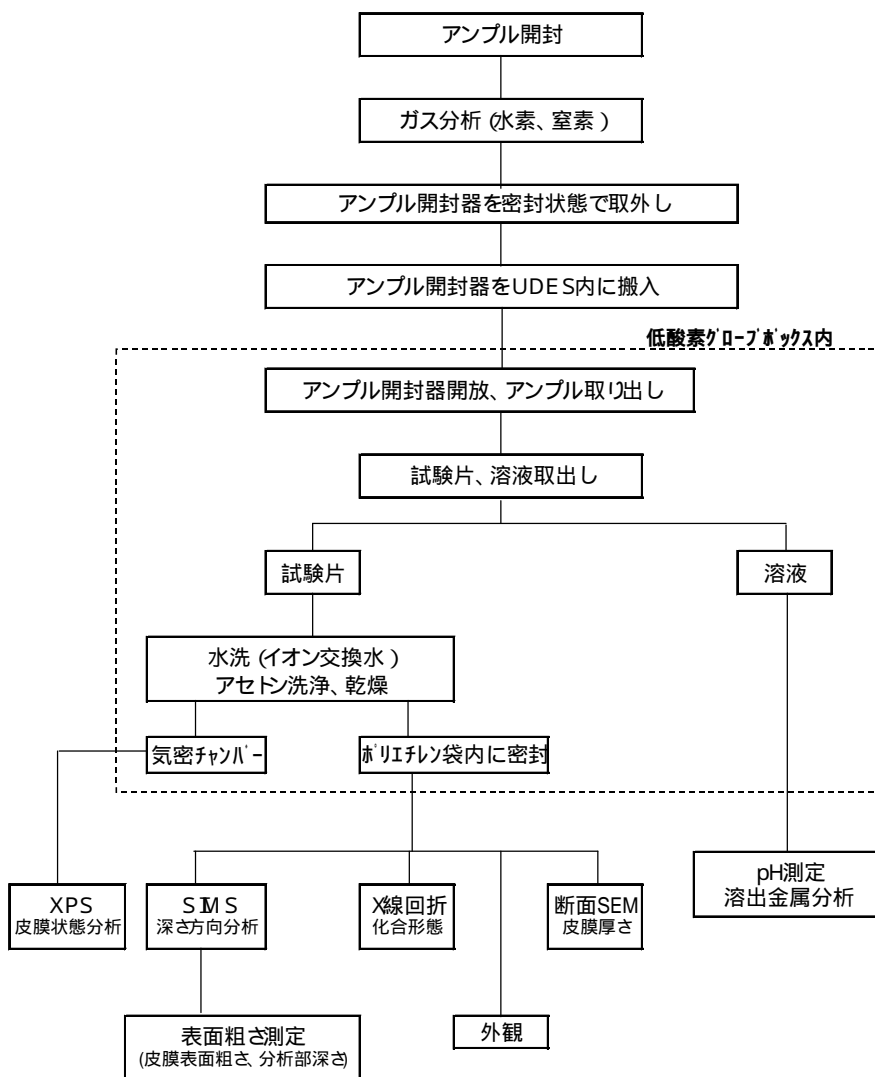


図2-18 腐食量評価のための炭素鋼表面皮膜の物理分析フロー

(b) 試験結果

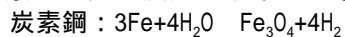
(1) 発生ガス量、重量法による腐食量の算出

90日試験後の水素ガス発生量および重量変化より算出した腐食速度の比較を表2-15に示す。同じ溶液条件における水素ガス発生に基づく等価腐食速度を比較した結果を図2-19に示す。重量法から算出した平均腐食速度は、ガス発生量より算出した等価腐食速度の約2～4倍大きかった。両者の差については、後で考察を行う。

表2-15 低酸素条件下の降水系模擬地下水溶液中における炭素鋼の水素ガス発生量および腐食減量より算出した等価腐食速度

	試験条件				水素ガス発生 等価腐食速度* ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )	重量法による 平均腐食速度 ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )
	供試材	溶液	pH	期間 (日)		
1	炭素鋼 表面積 1.24E-2m <sup>2</sup>	降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M	10.0	90	4.9E-1	1.1E0
7	炭素鋼 表面積 1.24E-2m <sup>2</sup>	降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M	12.5	90	8.2E-2	3.1E-1

\* 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(水素ガス発生率 100ml/m<sup>2</sup>・yは等価腐食速度0.024  $\mu\text{m}/\text{y}$ に相当)

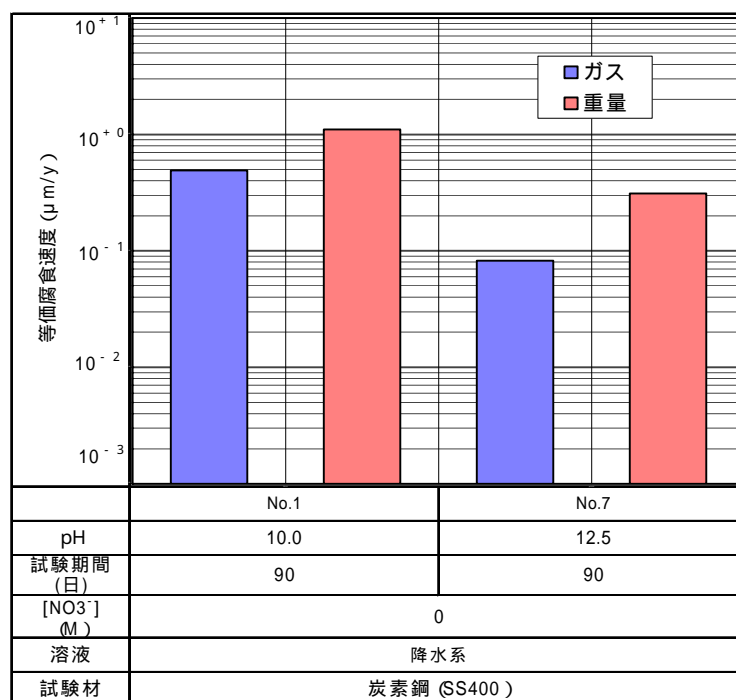


図2-19 90日浸漬試験後の炭素鋼からの水素ガス発生等価腐食速度と腐食減量から算出した平均腐食速度の比較



(D) 試験後の試験材の外観状況

90日試験後の外観状況および拡大写真を図2-20に示す。試験後の試験材表面には干渉色を呈する黒っぽい皮膜が観察され、比較的均一な皮膜が生成しているように見受けられる。No.1とNo.7の皮膜を比較するとNo.1の皮膜の方が黒く、皮膜が厚いように見受けられる。

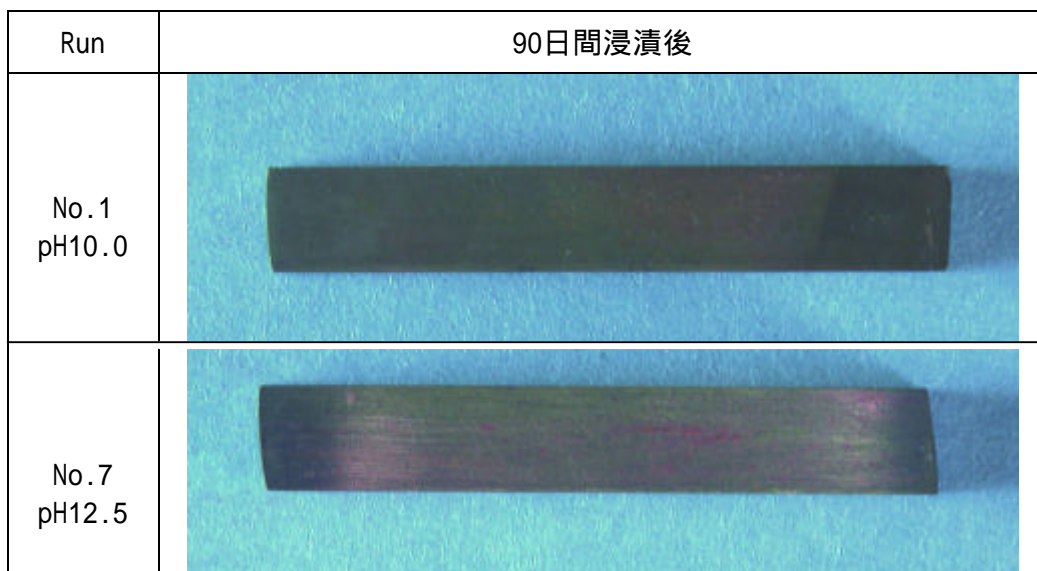


図2-20 90日浸漬試験後の炭素鋼試験材表面の拡大写真  
(降水系、硝酸イオン濃度：0M、pH10.0、pH12.5)

(H) 表面皮膜分析

表面粗さ測定

供試材の表面粗さ測定結果を図 2-21 に示す(測定距離：1mm)。図より、皮膜の凹凸幅は平均で約 0.3 μm(最大で 2 μm 程度)であることが確認された。この値は後述する腐食厚さ(断面 SEM 観察等)と同オーダーであることがわかる。従って、腐食深さから等価腐食速度を算出する場合には、複数回測定し平均値を求める等の考慮が必要であると考えられる。

表面皮膜厚さ測定

・SIMS分析

SIMSにより酸素の深さ方向分析を行い、分析後のスパッタリング部位の深さを表面粗さ計で測定し(図2-21)、スパッタリング時間を深さに換算した後の酸素の強度プロファイルを図2-22に示す。皮膜厚さは、酸素のピーク

強度の1/2の強度となる厚さとした。皮膜厚さは以下のとおりであり、No.1 (pH10.0) の皮膜厚さはNo.7 (pH12.5) の2.7倍であった。

SIMSによる皮膜厚さ測定結果

- ・ No.1 ( 降水系、 pH10.0、 90日 ) : 0.58  $\mu\text{m}$
- ・ No.7 ( 降水系、 pH12.5、 90日 ) : 0.21  $\mu\text{m}$

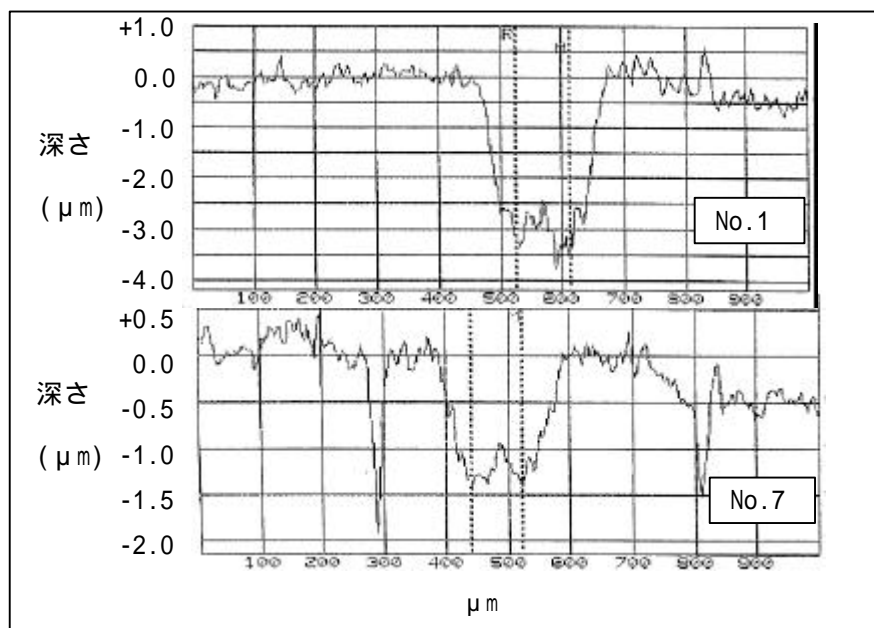


図2-21 炭素鋼皮膜表面の粗さとSIMSによるスパッタリング部位の粗さ測定結果

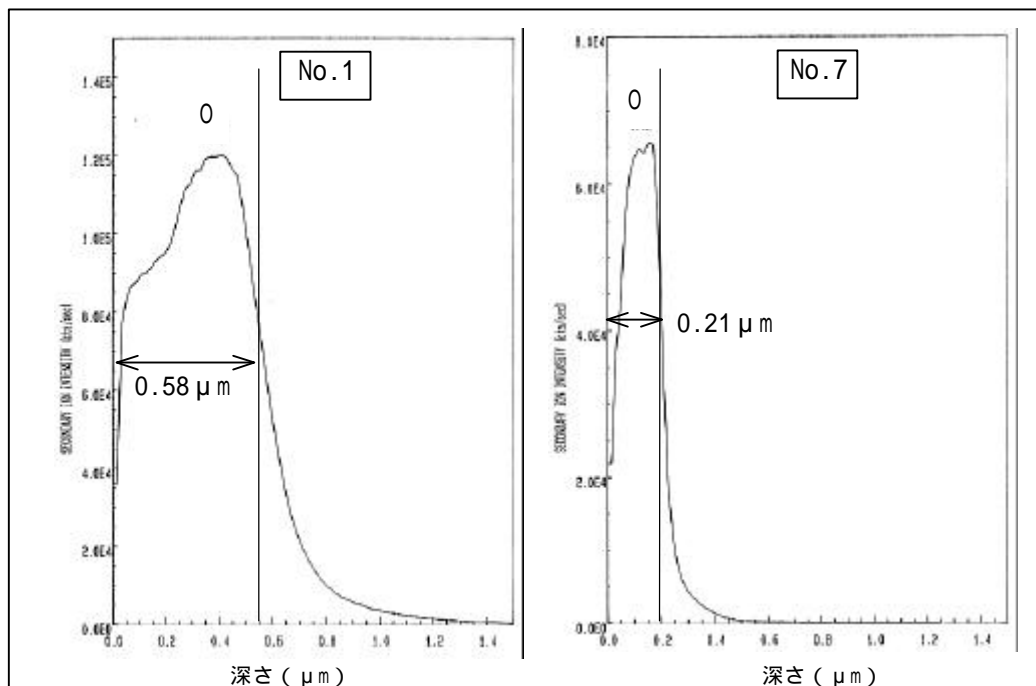


図2-22 SIMSによる炭素鋼試験材表面の酸素分析結果 (スパッタリング時間とスパッタリング部位の深さより分析深さを換算)

・断面SEM観察

収束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて試料断面を切削した後、高分解能走査型電子顕微鏡を用いて皮膜断面を観察した結果を図2-23に示す。表面皮膜の厚さは以下の通りである。

SIMSによる皮膜厚さ測定結果

- ・ No.1（降水系、pH10.0、90日）：0.60  $\mu\text{m}$
- ・ No.7（降水系、pH12.5、90日）：0.16  $\mu\text{m}$

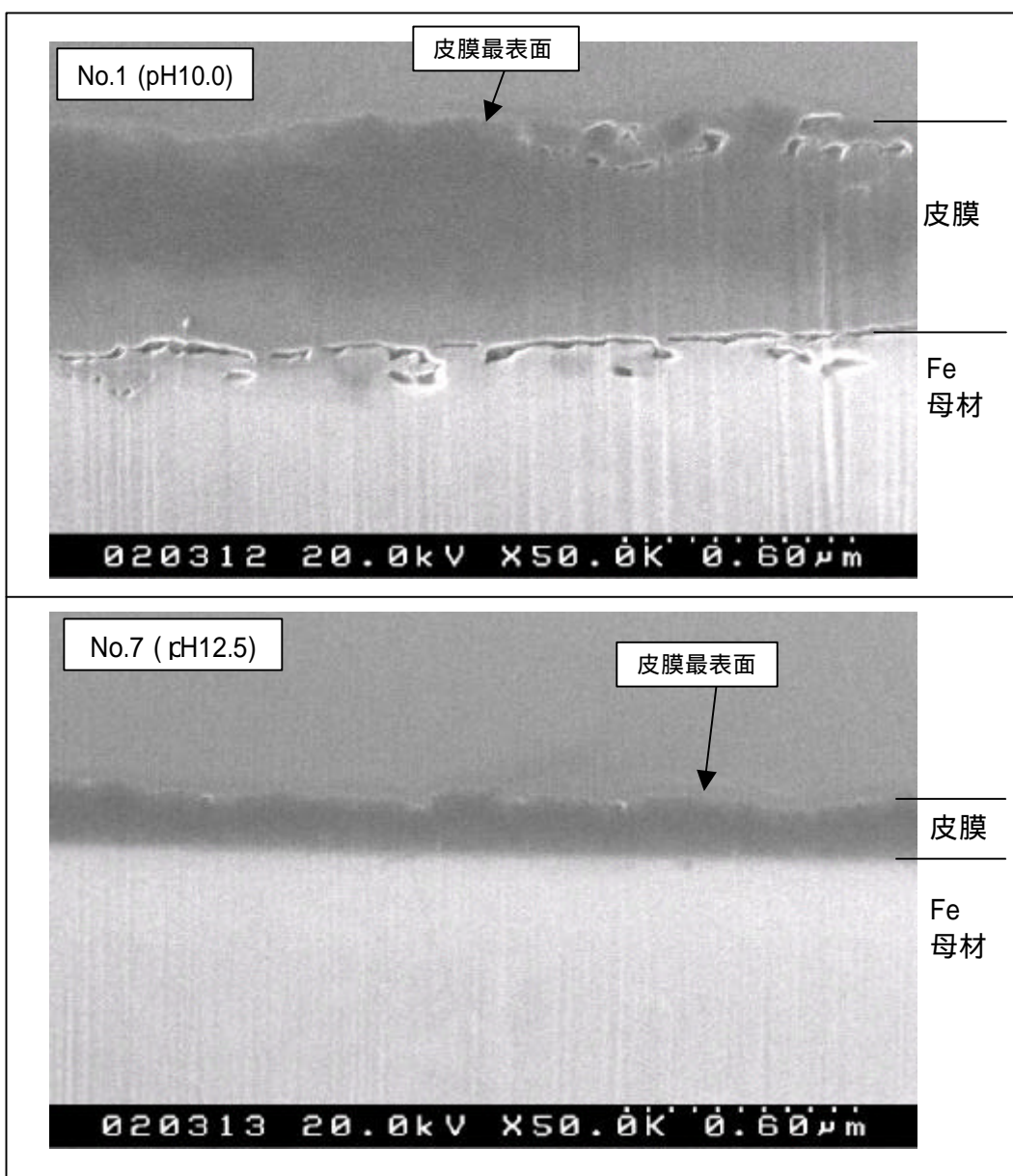


図2-23 90日浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜のSEM像（ $\times 50,000$ ）  
（降水系、硝酸イオン濃度：0M、pH10.0,12.5）

• X線回折

180日間浸漬試験後の試験材表面のX線回折結果を図2-24に示す。No.1の炭素鋼試験材で検出されたピークは、母材のFe以外では $2\theta = 35^\circ$ 付近に非常にブロードなピークが認められる。No.1の皮膜厚さはSIMSおよび断面SEM観察結果から $0.6\mu\text{m}$ 程度であり、結晶性の皮膜であればX線回折でピークとして検出可能であるが、明瞭なピークとして観察されないことから非晶質の皮膜である可能性が考えられる。 $2\theta = 35^\circ$ 付近の非常にブロードなピークはマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) のメインピーク位置に一致していることから、非晶質に近いマグネタイト皮膜の生成が考えられる。ただし、X線回折は大気中に取り出した後測定を行っているため、2価鉄の腐食生成物が酸化されて3価鉄を生成した可能性も考えられる。

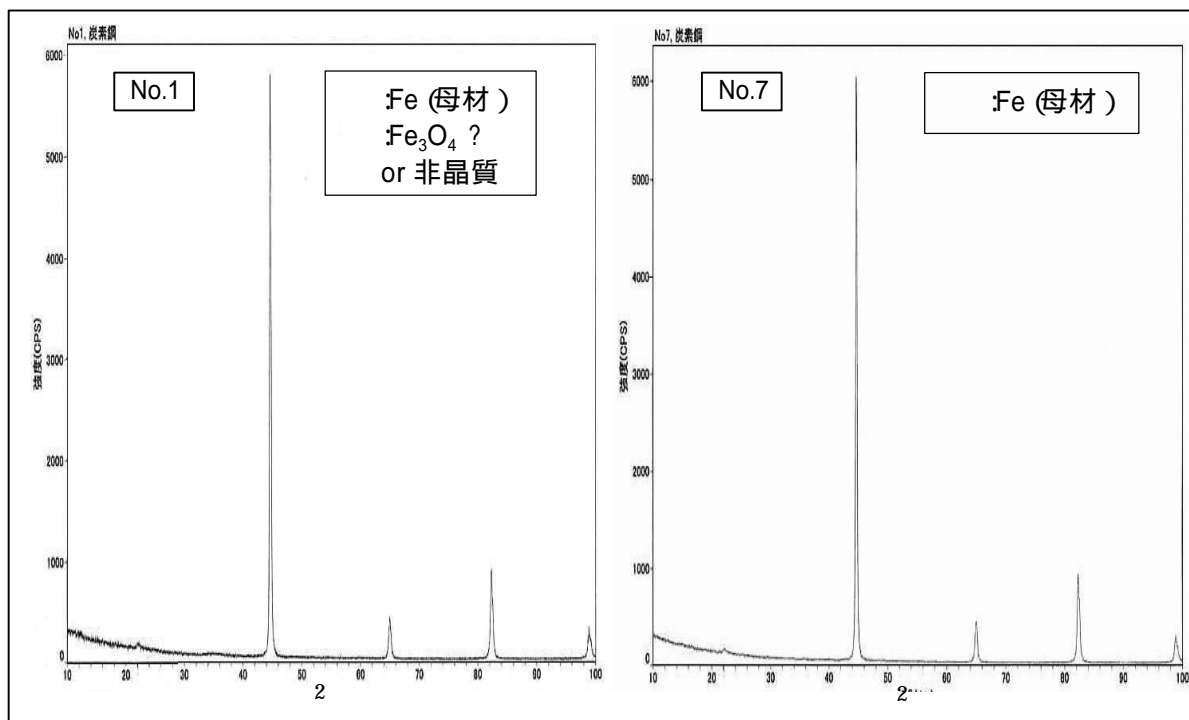


図2-24 90日間浸漬試験後の炭素鋼表面のX線回折結果  
(降水系、硝酸イオン濃度0M、pH10.0,12.5)

• X線光電子分光分析(XPS)

XPSによる深さ方向分析結果を図2-25に示す。XPSはスパッタリング速度がSIMSと比較し遅く、皮膜が無くなるまでスパッタリングすることが出来なかった(図中の深さはSiO<sub>2</sub>換算値)。

次に、表面皮膜の化合物形態に関する情報を得るため、皮膜中のFeの状態分析を行った結果を図2-26に示す。Feのピーク以外には710~715(eV)にピークが確認された。この範囲では酸化物、水酸化物の両化合物が考えられるが、ピークがブロードなためいずれであるかを判定することは困難であった。

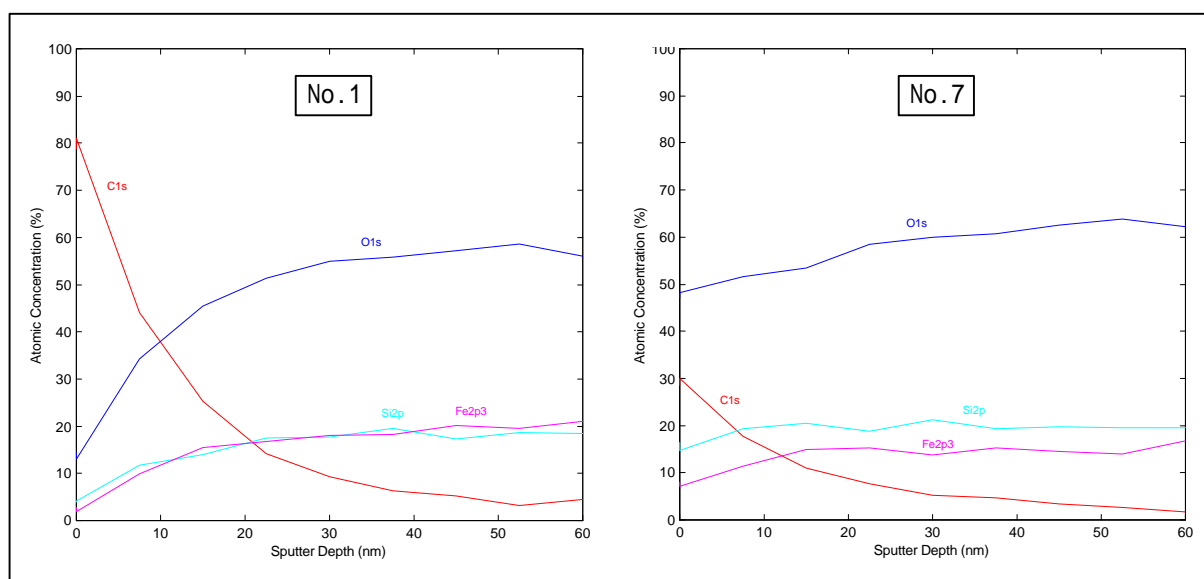


図 2-25 XPS による炭素鋼表面皮膜中の深さ方向分析結果

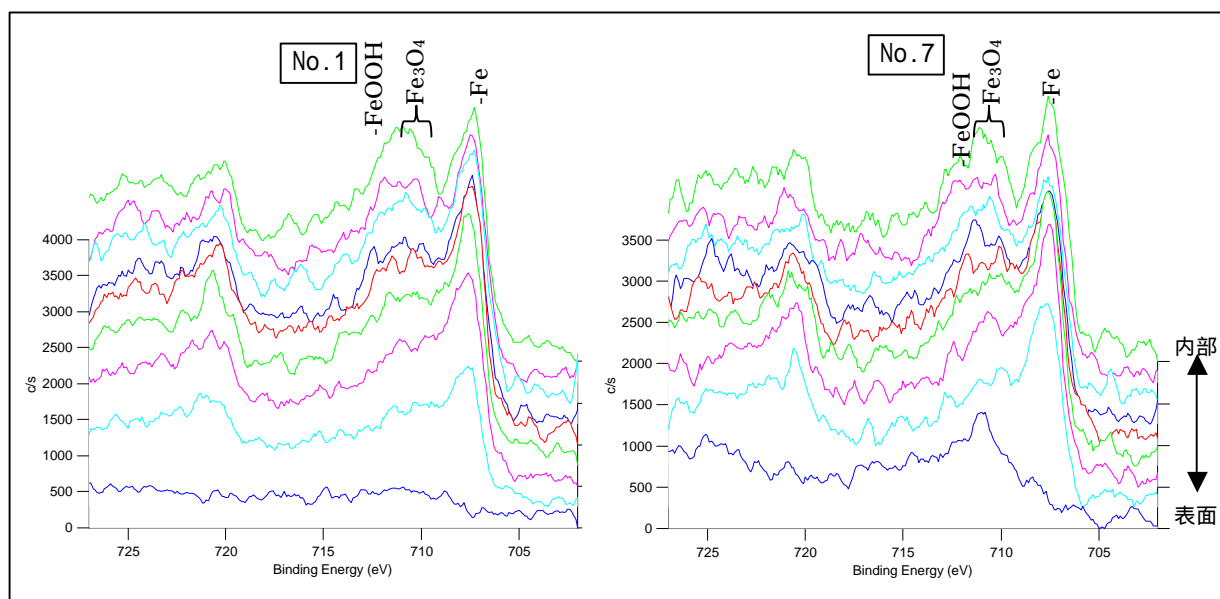


図 2-26 XPS による炭素鋼表面皮膜中の Fe の状態分析結果

(二) 溶液分析

90日試験後の溶液中の金属(Fe)濃度と鉄の溶存量より腐食深さおよび腐食速度を算出した結果を表2-16に示す。溶存鉄量から算出した等価腐食速度はNo.1(pH10.0)が $1.0 \times 10^{-1} \mu\text{m/y}$ 、No.7 (pH12.5)が $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ であり、重量法から求めた腐食速度と比較するとpH10.0では1桁小さく、pH12.5では2桁以上小さい。すなわち、腐食により溶出した鉄のほとんどは、試験材表面に皮膜として生成しているものと考えられる。

表2-16 低酸素条件下の降水系模擬地下水溶液中における90日試験後の溶存鉄濃度および腐食深さ算出結果

	試験条件				試験後溶液分析		腐食深さ ( $\mu\text{m}$ )	等価 腐食速度 ( $\mu\text{m/y}$ )
	供試材	溶液	pH	期間 (日)	溶液鉄濃度 ( $\text{mg/dm}^3$ )	溶存鉄量 (g)		
1	炭素鋼 表面積 $1.24\text{E}-2\text{m}^2$	降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M	10.0	90	50	2.5E-3	2.6E-2	1.0E-1
7	炭素鋼 表面積 $1.24\text{E}-2\text{m}^2$	降水系 [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 0M	12.5	90	1.2	6.0E-5	6.2E-4	2.5E-3

溶液量 :  $5.0 \times 10^{-2}\text{dm}^3$  / アンブル

(c) 腐食量の算出

上記の分析結果より、炭素鋼表面の皮膜厚さを求め、腐食生成物の化合物形態より、腐食生成物中のFeの含有率、密度を仮定し腐食量を算出した。腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件を表2-17に示す。

表 2-17 腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件

試験条件	No.1 ; pH10.0、[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]0M		No.7 ; pH12.5、[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]0M	
皮膜厚さ測定方法	SIMS	SEM	SIMS	SEM
皮膜組成	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (機器分析では同定出来ていないが、 従来同様の皮膜組成を仮定する)			
皮膜密度( $\text{g/cm}^3$ )	(実測せず) (真密度は $5.16\text{g/cm}^3$ 、既往文献 $2.6\text{g/cm}^3$ )			
皮膜厚さ( $\mu\text{m}$ ) : 実測値	0.58	0.60	0.21	0.16
試験期間(日) : 実測値	90		90	
腐食深さ( $\mu\text{m}$ )	5.3E-2	5.5E-2	1.9E-2	1.5E-2
等価腐食速度( $\mu\text{m/y}$ )	2.2E-1	2.2E-1	$7.8 \times \text{E}-2$	6.0E-2

本試験では、皮膜密度が実測されていないので皮膜分析による等価腐食速度を詳細に検討することは困難であるが、既往の情報等によれば発錆による体積膨張は約3倍(=2.6(g/cm<sup>3</sup>))であるとの報告があること、また Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の真密度は 5.1(g/cm<sup>3</sup>)であることから、皮膜密度を 2.6 ~ 5.1(g/cm<sup>3</sup>)の範囲に仮定すると、皮膜分析より算出した等価腐食速度および腐食深さは表 2-18 に示す範囲になる。また、なお、同表には比較のためガス発生量および重量法より求めた値も掲載する。皮膜厚さは断面 SEM 観察と SIMS では比較的良く一致しており、皮膜分析から求めた腐食速度は、水素ガス発生反応に基づく等価腐食速度と重量法から算出した値の間にあることがわかる。

表 2-18 皮膜分析より算出した等価腐食速度と重量法およびガス発生等価腐食速度の比較

No.	溶液	試験期間(日)	腐食量	皮膜厚さより算出		ガス発生量より算出	重量減少量より算出
				SIMS 分析	SEM 観察		
1	降水系 pH10.0	90	腐食深さ(μm)	0.14 ~ 0.28	0.15 ~ 0.28	0.12	0.28
			腐食速度(μm/y)	0.56 ~ 1.10	0.58 ~ 1.10	0.49	1.10
7	降水系 pH12.5	90	腐食深さ(μm)	0.05 ~ 0.10	0.04 ~ 0.10	0.02	0.08
			腐食速度(μm/y)	0.20 ~ 0.40	0.16 ~ 0.40	0.08	0.31

備考 1) 皮膜分析からの算出では、皮膜表面の凹凸は考慮していない。

備考 2) 皮膜分析からの算出では、皮膜密度を 2.6 ~ 5.1(g/cm<sup>3</sup>)と仮定した。

表 2-18 において各種方法より算出した等価腐食速度(μm/y)は、皮膜密度を真密度の 5.1 g/cm<sup>3</sup>を仮定すると以下のような傾向となる。この場合、pH12.5 において、重量法よりも皮膜法による腐食量が大きくなる。重量法では、脱スケール時のメタルロスが含まれるため、皮膜法により求めた腐食速度よりも小さくなることは考え難く、腐食生成物の密度は真密度よりも小さくなるのが通常であり、密度を過大評価している可能性が高い。

・ pH10.0 : 重量法 SIMS 分析 SEM 観察 > 水素ガス発生量

・ pH12.5 : 重量法 < SIMS 分析 SEM 観察 > 水素ガス発生量

表 2-17 において皮膜密度を真密度の 2.6 g/cm<sup>3</sup>を仮定すると各種方法より算出し

た等価腐食速度( $\mu\text{m}/\text{y}$ )は、以下のような傾向となる。

- ・ pH10.0 : 重量法 SIMS 分析 SEM 観察 水素ガス発生量
- ・ pH12.5 : 重量法 SIMS 分析 SEM 観察 > 水素ガス発生量

(イ) pH10.0の場合

本試験系では、試験後の腐食厚さは  $> 0.1 \mu\text{m}$  と高い値を示した。

皮膜厚さ分析法より算出した等価腐食速度( $\mu\text{m}/\text{y}$ )と重量法および水素ガス発生量からの算出値は皮膜密度の仮定幅範囲内で一致していることが分かる。したがって、皮膜厚さおよび重量法から求めたアノード反応量と水素ガス発生量から求めたカソード反応量はほぼ一致すると言える。今後、皮膜密度を正確に測定出来れば、腐食皮膜厚さ分析法でも精度良く腐食速度の算出が可能であると考えられる。

(ロ) pH12.5の場合

本試験系では、試験後の腐食厚さは  $0.02 \mu\text{m}$  と pH10.0 の場合よりも 1桁低い値であった。

皮膜厚さ分析法より算出した腐食速度は、水素ガス発生量からの算出値の約 2 倍であった。この要因の 1 つとして、試験期間中に発生した水素ガスがアンプルのガラス表面からの漏洩が考えられるが、この点についてはアンプルの水素ガス気密性確認試験を実施し(添付資料-1)、漏洩のないことを確認している。また、本試験期間での水素ガス発生量は 5,300ppm(定量下限値 50ppm)とガスクロマトグラフの分析精度の高い濃度領域であるため、水素ガス濃度分析精度に起因する可能性は低いと言える。

皮膜厚さ分析法では、試験材を短期間ではあるが大気中に取り出す工程があり、この工程中での腐食量が皮膜厚さに加算されていることが考えられる。

また、重量法より算出した等価腐食速度は水素ガス発生量からの算出値の約 4 倍である。この要因としては、重量法の場合、試験材の大気取り出し中および陰極電解工程中での腐食量の寄与率が加算されていることが考えられる。



(d) まとめ

今回の試験では、皮膜密度の測定が困難なため、皮膜厚さからの正確な等価腐食速度を見積もることは困難であったが、既往の情報と真密度から皮膜分析に基づく等価腐食速度を算出したところ、以下の知見が得られた。

試験期間中の腐食量の比較的多い( $> 0.1 \mu\text{m}$ )試験材(pH10.0)の場合、カソード反応の水素ガス発生量より算出した等価腐食速度とアノード反応量(腐食厚さ分析法、重量法)より算出した値は皮膜密度の仮定範囲内で一致が確認された。今後、皮膜密度を正確に測定出来れば腐食厚さ分析法の等価腐食速度算出への適用は有効であると考えられる。

一方、試験期間中の腐食量の小さい( $10^{-2} \mu\text{m}$  オーダ)試験材(pH12.5)では、腐食厚さ分析法からの算出した等価腐食速度は水素ガス発生量からの算出値の1~4倍となっている。その要因としては、試験期間中の腐食量が小さいため、試験材の大気取り出し中或いは陰極電解工程中での腐食量の寄与率が高くなり、重量法および腐食厚さ分析法による算出値が高く見積もられた可能性が考えられる。

今後は試験期間の長い腐食量の大きな試験材を用いて評価する等の工夫により、各種方法から算出した等価腐食速度より定量的な比較が可能になると考えられる。

(7) まとめ

低酸素条件下における硝酸イオン共存系アルカリ溶液中で30、90日間の密封アンブル試験および腐食皮膜分析による腐食量評価を実施し、得られた知見を以下にまとめる。

(a) 水素ガス発生量および硝酸イオン変遷量の繰り返し測定

炭素鋼については、今年度は昨年度までと同一条件で90日間の試験を実施し、主に試験精度の評価を実施した。その結果、以下のことが分かった。

(i) 硝酸イオン濃度0M系

硝酸イオン濃度0Mにおけるカソード反応は水の還元による水素ガス発生のみであり、水素ガス発生量の繰り返しの差異は、溶液のpHにかかわらず平均値の $\pm 6\%$ 以内であり、再現性が良いことが確認された。

(ii) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ 、1.0M系

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ 系における水素ガス発生量、アンモニアおよび亜硝酸イオン生成量は昨年度とほぼ同じ結果が得られ、カソード反応（水と硝酸イオンの還元反応）量の合計の差異は溶液のpHにかかわらずほぼ平均値の $\pm 10\%$ 以内にあることが確認された。

硝酸イオン濃度1.0Mにおけるカソード反応量の（水と硝酸イオンの還元反応）量の合計の差異は、pH10.0では平均値の $\pm 40\%$ 、pH12.5とpH13.5では平均値の $\pm 20\%$ 以内と他条件よりも大きくなった。その要因として炭素鋼の不働態化により反応が抑制され、水素ガス濃度数十～100ppm、亜硝酸イオン濃度が $10^{-4}M$ オーダーと定量下限値に近いいため測定値のばらつきが大きいことが考えられた。

以上のように、炭素鋼表面での反応量が少なく分析定量下限に近い試験条件では多少繰り返し試験の差異が大きくなるものの、その他の系では平均値の $\pm 10\%$ であった。これにより、アンブルによる浸漬試験方法は十分に信頼性のある試験方法であることを確認できたと考えられる。

(b) ステンレス鋼およびジルカロイの腐食に伴う水素ガス発生および硝酸イオン変遷挙動について

水素ガス発生量は以下に示したようにいずれも硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液系では、顕著に水素ガス発生量が小さいことが分かった。

ステンレス鋼の場合、アンモニア生成量は硝酸イオン濃度1.0Mでは $3.9 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ Mであり、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ Mの約2倍の濃度であるが、炭素鋼と比較すると約1桁低い濃度であった。

ジルカロイの場合、アンモニア生成量は硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}$ M、1.0M、溶液のpHや溶液系（降水系、海水系）影響は少なく、ほぼ同じオーダー（ $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-5}$ M）であり、炭素鋼と比較すると約1桁低い濃度であった。

亜硝酸イオン生成量は、ジルカロイ、ステンレス鋼ともに溶液系（降水系、海水系）硝酸イオン濃度、溶液のpHを問わずほとんどが定量下限（ $1 \times 10^{-4}$ M）以下であった。亜硝酸イオンが検出されず、アンモニアが検出された要因としては両者の定量下限の差異（亜硝酸イオン $1 \times 10^{-4}$ M、アンモニア $1 \times 10^{-5}$ M）によるところが大きいと考えられる。

(c) 腐食皮膜分析による腐食量評価について

試験期間中の腐食量の比較的多い（ $> 0.1 \mu\text{m}$ ）試験材（pH10.0）の場合、カソード反応の水素ガス発生量より算出した等価腐食速度とアノード反応量（腐食厚さ分析法、重量法）より算出した値は皮膜密度の仮定範囲内で一致が確認された。今後、皮膜密度を正確に測定や腐食量の大きな長期試験後の試験材を使用することで腐食厚さ分析法により正確な等価腐食速度算出が達成可能であることに見通しを得ることが出来た。

### 3. 低酸素条件下における炭素鋼と硝酸イオン反応の電気化学的試験

#### 3.1 目的

低酸素、高pH地下水環境下を正確に模擬した条件下での電気化学的試験を行うことで、炭素鋼と硝酸イオンとの反応の速度にかかわる情報を把握し、モデル化のための知見を得る。

#### 3.2 試験方法・条件

##### 3.2.1 試験方法

##### (1) 試験方法1：カソード定電位保持試験

##### (a) 試験概要

H13年度は主にカソード電位をパラメータとし、試験温度(室温)やpH(12.5)を固定した条件でカソード定電位保持試験を実施することで硝酸イオン、亜硝酸イオンに関する還元反応速度係数を取得した。

今年度は、硝酸イオンあるいは亜硝酸イオンが共存する水溶液中で炭素鋼を電極に定電位電解を行うことにより炭素鋼表面における硝酸イオン及び中間還元生成物の分解反応速度を調査し、反応に対する a.硝酸イオン及び亜硝酸イオンの濃度依存性、b.温度依存性、c.pH依存性を評価する。

##### (b) 装置

カソード定電位保持試験は、分極により生成する還元性物質を定量して反応速度を評価するので、還元された物質のアノード電極表面での再酸化の影響を除くため、試料極と対極を隔膜で分離したセルを使用した。対極セルは、ポリエチレン製円筒容器(115mm×115mm)の下部に開口部(20×40mm)を設け、開口部にデュポン社製のナフィオン膜(膜厚0.17mm)を取り付けて試料極セルと分離した。セルの容量は試料極セル $2 \times 10^{-1} \text{dm}^3$ 、対極セル $8 \times 10^{-3} \text{dm}^3$ とした。

対極として白金線(1×200mm)を使用し、5mm程度のらせん状に巻いて使用した。試料極には炭素鋼(SS400, 20×40×3mm,  $1.6 \times 10^{-3} \text{m}^2$ , 旗型)を使用した。

参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極(Hg/HgO, エー・エル・エス社製)を使用した。酸化水銀電極は常温使用タイプなので、温度上昇を避けるために液絡法を用いた。液絡法としては塩橋が一般的であるが、本研究では高アルカ

り性かつ一部の条件において高温の溶液で試験を実施するため、塩橋では寒天の溶出がおこり耐久性に問題があると考えられた。そこで、試験溶液と同一組成の液絡を採用した。また、液絡の中央部にはガラスフィルタ(G4)を挿入し、液絡部での溶液の途絶え、試料液と参照電極液との混和を抑制した。試験期間中の溶液の蒸発防止のためにセル上面はシリコン栓で密栓した。

分極には、ポテンシostat(北斗電工社製HA-151型)を、電流計としてデジタルマルチメータ(横河電機製7551型)を用いた。デジタルマルチメータの出力はパーソナルコンピュータに取り込み、これを変換・演算して電気量等を算出した。

図3.2.1-1～2にカソード定電位保持試験装置の概略図および外観写真を示す。

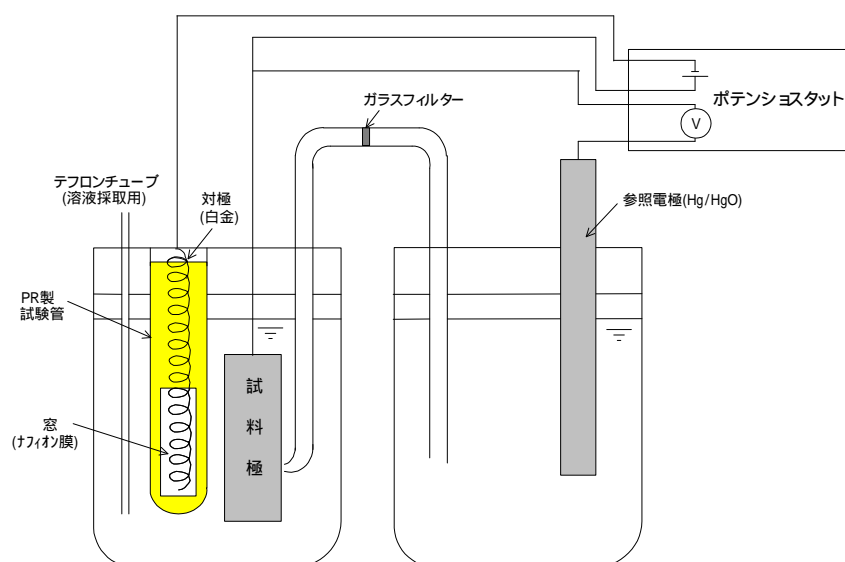


図3.2.1-1 電解セルの概略図



図3.2.1-2 電解セルの概要外観写真

(c) 操作手順

溶液の調製

所定濃度となるよう量りとった硝酸ナトリウムまたは亜硝酸ナトリウムの水溶液を水酸化ナトリウム溶液( $3 \times 10^{-1}M$ )または粒状水酸化ナトリウムを併用して所定pHに調整し、硝酸ナトリウム濃度及びpHを調整した。試験溶液の調製は低酸素グローブボックス外で実施した。所定濃度、所定pHに調整後、試験溶液を低酸素グローブボックス(酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気)に搬入し、溶液中の溶存酸素を除去するために窒素ガスで試料溶液のバブリングを24時間実施した。

試料極の調製

試料極の炭素鋼は低酸素グローブボックス外で 600エメリー紙により研磨後、スポット溶接でリード線を取り付けた。リード線部分を太陽化工(株)製サンエコンマスクケースによりマスキングした後、低酸素グローブボックス内に搬入し、試験開始前に再度乾式 600エメリー紙研磨を行い大気中で形成される可能性のある皮膜(エアフォームドフィルム)を除去した。

電解セルのセット

電解セル中に脱酸素した試料溶液を $2 \times 10^{-1}dm^3$ 投入し、試料極及び対極を設置したのち、白金板( $20 \times 40 \times 0.2mm$ )を指示電極としてEhを測定し、pH計(堀場製作所社製D-22型)でpHを測定した。試験溶液温度は恒温水槽(50 )、あるいはマントルヒータ(75 )を用いて調整した。

試験

試験は低酸素グローブボックス中で行い、試験期間中、ポテンショスタットを用いて電位を一定に保持し電流量を測定した。試験期間中の試験溶液のサンプリングは、溶液採取用として電解セルに設置しておいたテフロンチューブにシリコンチューブとシリンジを接続し、溶液を $2 \times 10^{-2}dm^3$ ずつ吸い上げた。図3.2.1-3にカソード定電位保持試験フローを示す。

(d) 分析項目

採取した試料溶液について、硝酸イオン起源物質として硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア濃度の測定を行った。硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法(ダイオネックス社製DX500)、亜硝酸イオン濃度はナフチルエチレンジ

アミン吸光光度法(JIS K0102)、アンモニア濃度はネスラー吸光光度法(Hach社製分光光度計DR2010)を用いて測定した。試料溶液の中和処理法などを改善することで、亜硝酸イオン：試料液量 $1 \times 10^{-3} \text{dm}^3$ で1ppm( $2 \times 10^{-5} \text{M}$ に相当)、アンモニア：試料液量 $1 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ で0.1ppm( $7 \times 10^{-6} \text{M}$ に相当)まで定量可能となった。

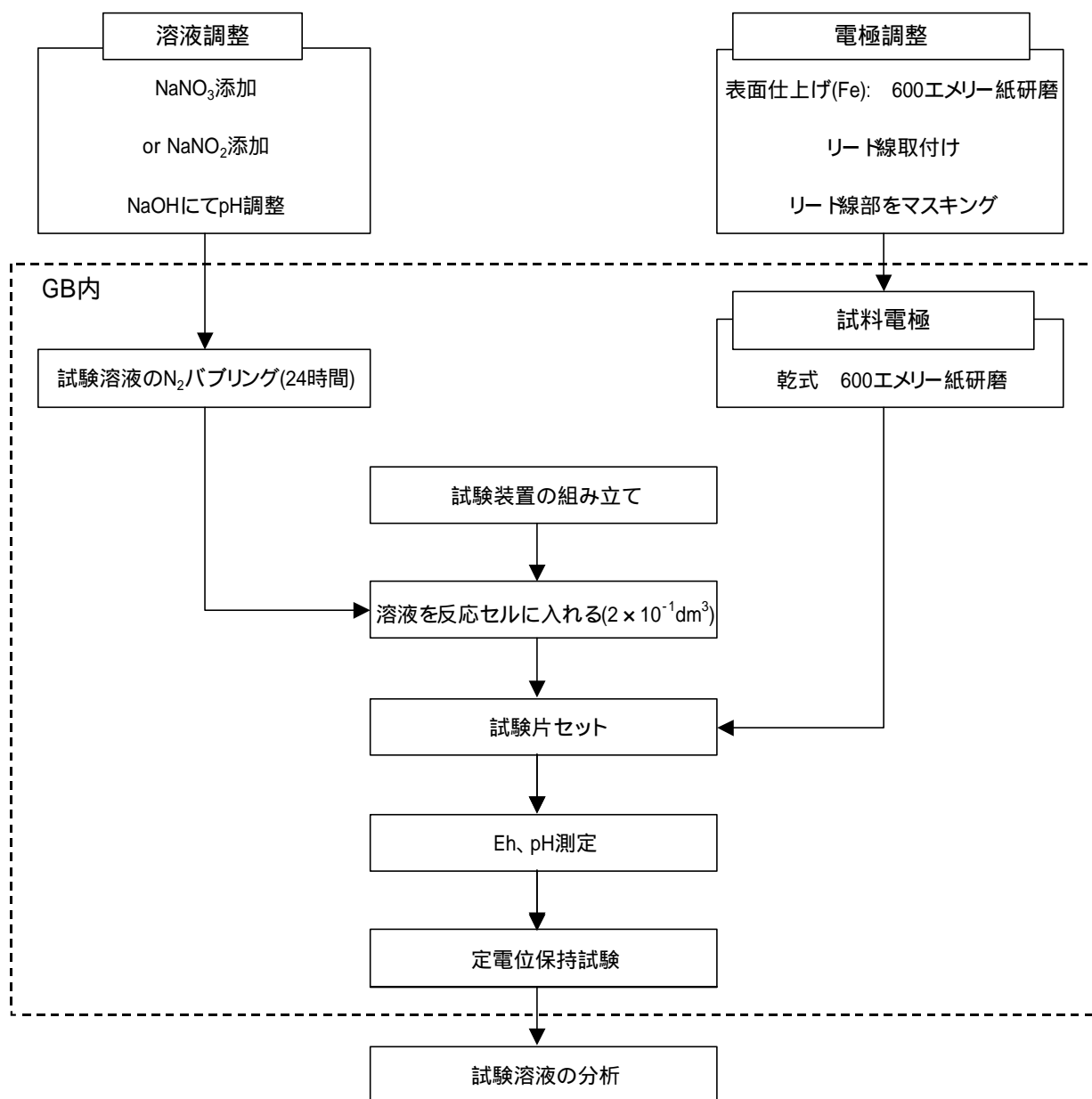


図3.2.1-3 試験フロー（カソード定電位保持試験）

(2) 試験方法2：アノード定電位試験

(a) 試験概要

H13年度までは、カソード側で電気化学試験を実施し、硝酸還元反応速度定数等の実験データを取得した。アンプル試験結果から、炭素鋼表面での硝酸イオンの還元反応速度へは炭素鋼の酸化(腐食)反応速度が影響を及ぼしている可能性が大きいことが確認された。

今年度、本試験では、アノード反応速度の評価を目的として、アノード電位の定電位に保持した炭素鋼の電流密度(アノード反応速度)の時間変化を測定した。

(b) 装置

アノード定電位保持試験では、分極により生成する酸化性物質等の定量を目的としていないので、試料極と対極を1室とする電解セルを使用した。電解セルには $2 \times 10^{-1} \text{dm}^3$ のフラスコを使用し、これに、ポテンショスタット(北斗電工社製HA-151型)、デジタルマルチメータ(横河電機製7551型)を用いて試験を行うこととした。

対極には白金板( $20 \times 40 \times 0.2 \text{mm}$ )を、試料極には炭素鋼板(SS400,  $25 \times 50 \times 3 \text{mm}$ )を使用した。試料極は測定面として $20 \times 40 \text{mm}$ を残して、残部をマスキングした。マスキングは太陽化工(株)製サンエコンマスクエースを塗布後、一昼夜風乾した。

参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極(Hg/HgO, エー・エル・エス社製)を使用した。カソード定電位試験同様ガラス管で液絡した。

図3.2.1-4にアノード定電位保持試験装置の概略図を示す。



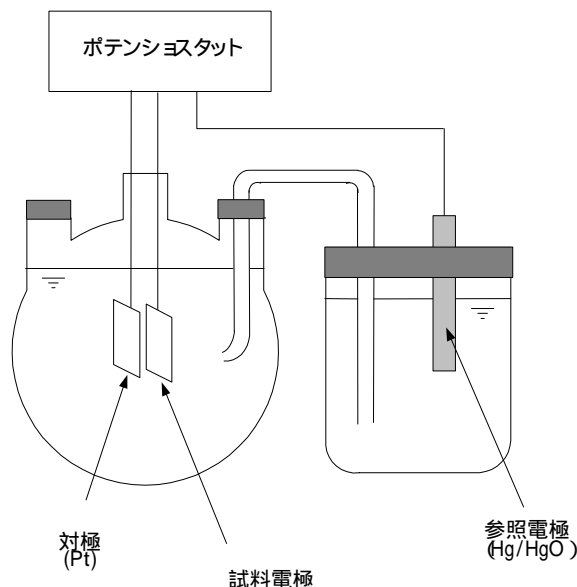


図3.2.1-4 アノード定電位保持試験装置概略図

(c) 操作手順

溶液の調製

所定濃度となるよう量りとした硝酸ナトリウムまたは亜硝酸ナトリウムの水溶液を水酸化ナトリウム溶液( $3 \times 10^{-1} \text{M}$ )または粒状水酸化ナトリウムを併用して所定pHに調整し、硝酸ナトリウム濃度及びpHを調整した。試験溶液の調製は低酸素グローブボックス外で実施した。

所定濃度、所定pHに調整後、試験溶液を低酸素グローブボックス(酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気)に搬入し、溶液中の溶存酸素を除去するために窒素ガスで試料溶液のバブリングを $8.64 \times 10^4 \text{s}$ (24時間)実施した。

試料極の調製

試料極の炭素鋼は低酸素グローブボックス外で 600エメリー紙により研磨後、スポット溶接によるリード線の取り付け、マスキングしたのち、低酸素グローブボックス内に搬入した。試験開始前に再度乾式 600エメリー紙研磨を行い大気中で形成される可能性のある皮膜(エアフォームフィルム)を除去した。

電解セルのセット

電解セル中に脱酸素した試料溶液を投入し、試料極及び対極を設置したの

ち、白金板(20×40×0.2mm)を指示電極としてEhを測定し、pH計(堀場製作所社製D-22型)でpHを測定した。試験溶液温度は恒温水槽(50 )、あるいはマントルヒータ(75 )を用いて調整した。

試験

試験は、低酸素グローブボックス中で行い、試験期間中、ポテンシオスタットを用いて一定電位に保持し電流量を測定した。

図3.2.1-5にアノード定電位保持試験フローを示す。

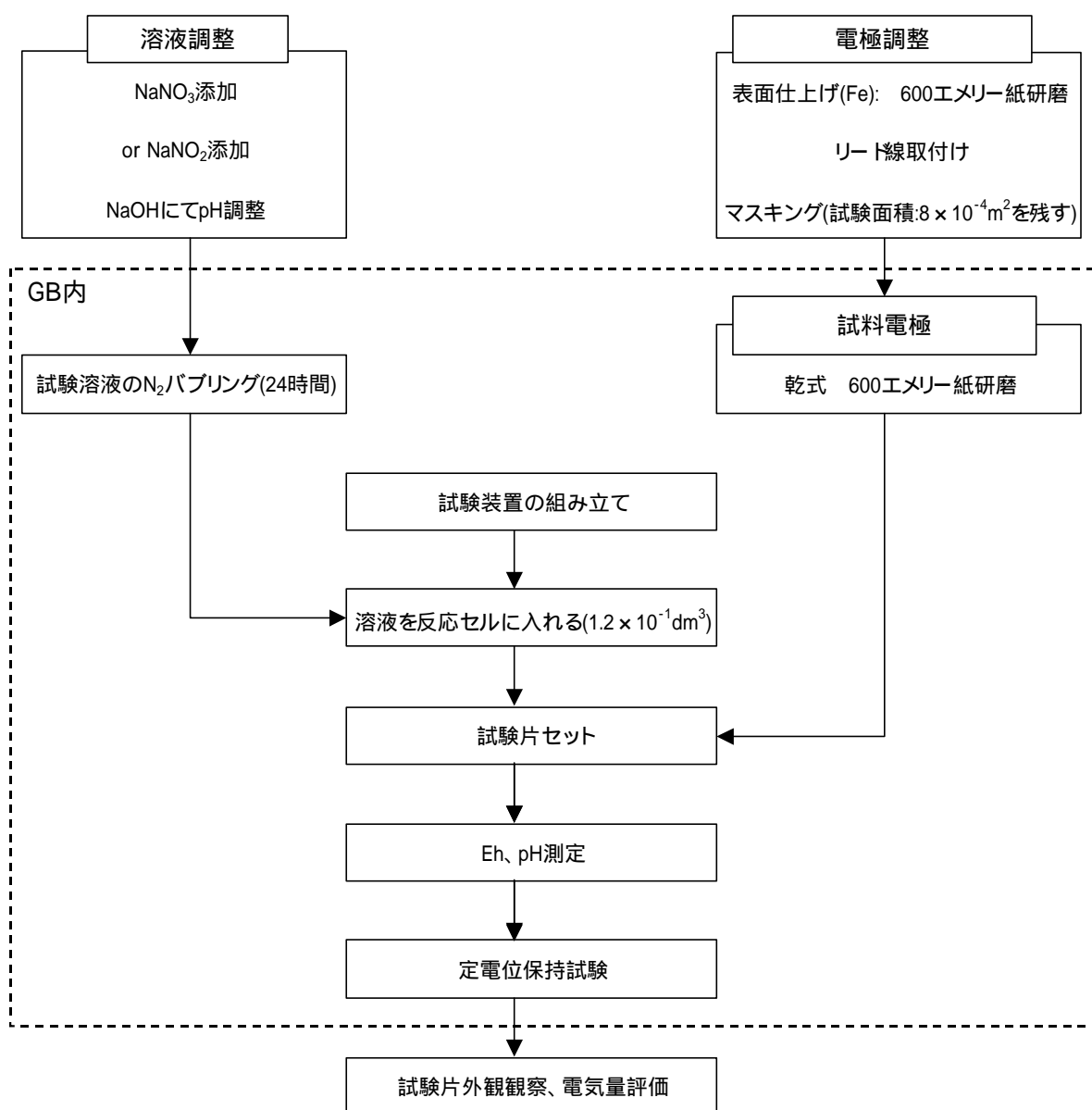


図3.2.1-5 試験フロー（アノード定電位保持試験）

(3) 自然浸漬電位の測定

(a) 試験概要

定電位保持試験の電位設定の参考にするため、硝酸イオン及び亜硝酸イオンの共存する水溶液中での炭素鋼の自然浸漬電位を測定した。

(b) 装置

自然浸漬電位の測定では、アノード定電位試験同様に試料極と対極を1室とする電解セルを使用した。電解セルは $2 \times 10^{-1} \text{dm}^3$ のフラスコを使用し、電位の測定にはポテンショスタット(北斗電工社製HA-151型)、デジタルマルチメータ(横河電機製7551型)を用いて試験を行った。

参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極(Hg/HgO, エー・エル・エス社製)を使用した。カソード定電位試験同様ガラス管で液絡した。

(c) 操作手順

溶液の調製

所定濃度となるよう量りとった硝酸ナトリウムまたは亜硝酸ナトリウムの水溶液を水酸化ナトリウム溶液( $3 \times 10^{-1} \text{M}$ )または粒状水酸化ナトリウムを併用して所定pHに調整し、硝酸ナトリウム濃度及びpHを調整した。試験溶液の調製は低酸素グローブボックス外で実施した。

所定濃度、所定pHに調整後、試験溶液を低酸素グローブボックス(酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気)に搬入し、溶液中の溶存酸素を除去するために窒素ガスで試料溶液のバブリングを24時間実施した。

試料極の調製

試料極の炭素鋼は低酸素グローブボックス外で 600エメリー紙により研磨後、スポット溶接でリード線を取り付け、試験面積が $8 \times 10^{-4} \text{m}^2$ となるようマスキングしたのち、低酸素グローブボックス内に搬入した。試験開始前に再度乾式 600エメリー紙研磨を行い大気中で形成される可能性のある皮膜(エアフォームフィルム)を除去した。

電解セルのセット

電解セル中に脱酸素した試料溶液を投入し、試料極及び参照電極を設置した。試験溶液温度は恒温水槽(50 )、あるいはマントルヒータ(75 )を用いて調整した。更に電極などに吸着した酸素を電解セルから除去するためにセ

ル内の溶液の窒素バブリングを1時間行った。窒素バブリング終了後、白金ワイヤーを指示電極として初期Ehを、低酸素グローブボックス内に設置したpH計(堀場製作所社製D-22型)でpHを測定した。

試験

試験は低酸素グローブボックス中で行い、試験期間中、ポテンシオスタットを用いて試料極の示す電位を連続的に測定した。

図3.2.1-6に試験装置概要を示す。試験フローは、図3.2.1-5に準じて実施した。

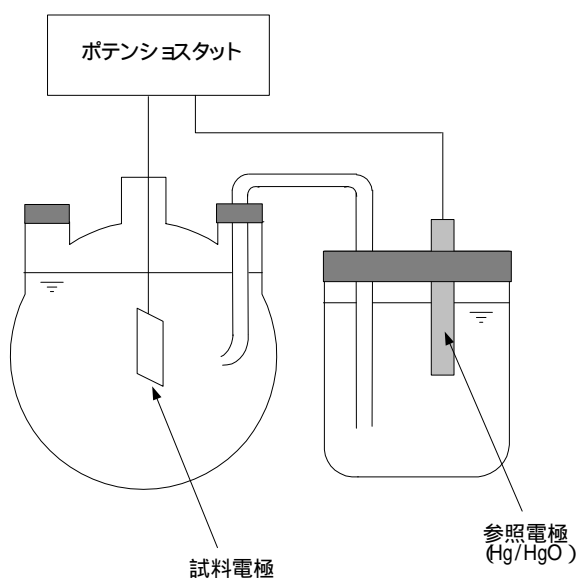


図3.2.1-6 自然浸漬電位測定装置概略図

## 3.2.2 試験条件

## (1) 試験条件1：カソード定電位保持試験

カソード定電位保持試験では、試験条件を次のように設定して実施した。

雰囲気：低酸素雰囲気（気相部の酸素濃度1ppm以下）

溶液組成；3水準以上 高pH溶液

硝酸ナトリウム濃度；2水準以上

金属；1種類（炭素鋼）

用いた炭素鋼(SS400)の成分を表3.2.2-1に示す。

温度；3条件

試験点数；64点

表3.2.2-1 炭素鋼の成分

単位：wt%

成分 試料名	C	Si	Mn	P	S
SS400	0.039	<0.01	0.28	0.012	0.007

分析方法：発光分光分析法

試験は、a. 硝酸イオンまたは亜硝酸イオン濃度をパラメータとして反応速度を求める試験、b. 反応温度を変化させてカソード反応への温度影響を評価する試験、c. 溶液pHを変化させてカソード反応へのpH影響を確認する試験、を行うこととした。これら試験の実施条件を表3.2.2-2に示す。各試験の設定内容を以下に示す。

## (a) 硝酸イオンまたは亜硝酸イオン濃度をパラメータとする試験

硝酸イオン及び亜硝酸イオン濃度をパラメータとする試験条件を、表3.2.2-2に示す。カソード定電位試験のパラメータは以下の通りとし、還元生成物として、アンモニア、亜硝酸イオン(一部、硝酸イオンを含む)を分析対象とした。

濃度(M)： $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $3.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $3.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$ 、

$3.0 \times 10^{-1}$

pH：12.5

溶液温度：室温

電位(mV vs. NHE) : -850

分極時間(s) : 最長 $1.728 \times 10^5$ (48時間)

(b) 反応温度をパラメータとする試験

低酸素環境下で温度をパラメータとしたカソード定電位試験を実施した。試験条件を、表3.2.2-2に示す。カソード分極の基本条件は、以下の通りとし、還元生成物として、アンモニア、亜硝酸イオン(一部、硝酸イオンを含む)を分析対象とした。

濃度(M) :  $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$

pH : 10.0、12.5

溶液温度( ) : 室温、50、75

電位(mV vs. NHE) : -710(亜硝酸イオン系)、-770(硝酸イオン系)、-850

分極時間(s) : 最長 $1.728 \times 10^5$ (48時間)

(c) pHをパラメータとする試験

低酸素環境下でpHをパラメータとしたカソード定電位試験を実施する。試験条件を、表3.2.2-2に示す。カソード分極の基本条件は、以下の通りとし、還元生成物として、アンモニア、亜硝酸イオン(一部、硝酸イオンを含む)を分析対象とした。

濃度(M) :  $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}$

pH : 10.0、12.5、13.5

溶液温度 : 室温

電位(mV vs. NHE) : -710(亜硝酸イオン系)、-770(硝酸イオン系)、-850

分極時間(s) : 最長 $1.728 \times 10^5$ (48時間)

表3.2.2-2(1) カソード反応試験条件(硝酸イオン系のケース)

試験No	pH	金属材料	硝酸イオン濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV vs. NHE)
1	10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-770
2	10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温	-770
3	12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-770
4	12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-770
5	13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-770
6	13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-770
7	10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
8	10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
9	12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
10	12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
11	13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
12	13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
13	12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-850
14	12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-850
15	12.5	炭素鋼	3.0E-02	室温	-850
16	12.5	炭素鋼	3.0E-01	室温	-850
17	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-770
18	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-770
19	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-770
20	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-770
21	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-850
22	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-850
23	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-850
24	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-850
25	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-770
26	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-770
27	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-770
28	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-770
29	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-850
30	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-850
31	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-850
32	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-850

表3.2.2-2(2) カソード反応試験条件(亜硝酸イオン系のケース)

試験No	pH	金属材料	亜硝酸イオン濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV vs. NHE)
33	10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-710
34	10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温	-710
35	12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-710
36	12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-710
37	13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-710
38	13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-710
39	10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
40	10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
41	12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
42	12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
43	13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-850
44	13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-850
45	12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-850
46	12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-850
47	12.5	炭素鋼	3.0E-02	室温	-850
48	12.5	炭素鋼	3.0E-01	室温	-850
49	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-710
50	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-710
51	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-710
52	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-710
53	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-850
54	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-850
55	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-850
56	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-850
57	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-710
58	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-710
59	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-710
60	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-710
61	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-850
62	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-850
63	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-850
64	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-850



(3) 試験方法2：アノード定電位試験

アノード定電位保持試験では、試験条件を次のように設定して実施した。

雰囲気：低酸素雰囲気（気相部の酸素濃度1ppm以下）

溶液組成；3水準以上 高pH溶液

硝酸ナトリウム濃度；2水準以上

金属；1種類（炭素鋼）

用いた炭素鋼(SS400)の成分を表3.2.2-1に示す。

温度；3条件

試験点数；36点

試験は、a. 反応温度を変化させてアノード反応への温度影響を評価する試験、b. pH影響を確認する試験、c. アノード電位の影響を確認する試験、として実施した。これら試験の実験条件を表3.2.2-3に示す。

試験の評価は、アノード電流とこれらパラメータの関係を整理し、影響を確認するので、アノード電流を測定した。そのほか試料電極の変化、腐食量なども評価対象とした。

表3.2.2-3 アノード定電位保持試験条件

試験No	pH	金属材料	硝酸イオン濃度 (M)	温度 ( )	電位の 設定*	電位 (mV vs. NHE)	分極時間
1	10.0	炭素鋼	0	室温	A	-300	最長2日
2	10.0	炭素鋼	1.0	室温	A	-300	最長2日
3	12.5	炭素鋼	0	室温	A	-300	最長2日
4	12.5	炭素鋼	1.0	室温	A	-300	最長2日
5	13.5	炭素鋼	0	室温	A	-300	最長2日
6	13.5	炭素鋼	1.0	室温	A	-300	最長2日
7	10.0	炭素鋼	0	室温	B	0	最長2日
8	10.0	炭素鋼	1.0	室温	B	0	最長2日
9	12.5	炭素鋼	0	室温	B	0	最長2日
10	12.5	炭素鋼	1.0	室温	B	0	最長2日
11	13.5	炭素鋼	0	室温	B	0	最長2日
12	13.5	炭素鋼	1.0	室温	B	0	最長2日
13	10.0	炭素鋼	0	50	A	-300	最長2日
14	10.0	炭素鋼	1.0	50	A	-300	最長2日
15	12.5	炭素鋼	0	50	A	-300	最長2日
16	12.5	炭素鋼	1.0	50	A	-300	最長2日
17	13.5	炭素鋼	0	50	A	-300	最長2日
18	13.5	炭素鋼	1.0	50	A	-300	最長2日
19	10.0	炭素鋼	0	50	B	0	最長2日
20	10.0	炭素鋼	1.0	50	B	0	最長2日
21	12.5	炭素鋼	0	50	B	0	最長2日
22	12.5	炭素鋼	1.0	50	B	0	最長2日
23	13.5	炭素鋼	0	50	B	0	最長2日
24	13.5	炭素鋼	1.0	50	B	0	最長2日
25	10.0	炭素鋼	0	75	A	-300	最長2日
26	10.0	炭素鋼	1.0	75	A	-300	最長2日
27	12.5	炭素鋼	0	75	A	-300	最長2日
28	12.5	炭素鋼	1.0	75	A	-300	最長2日
29	13.5	炭素鋼	0	75	A	-300	最長2日
30	13.5	炭素鋼	1.0	75	A	-300	最長2日
31	10.0	炭素鋼	0	75	B	0	最長2日
32	10.0	炭素鋼	1.0	75	B	0	最長2日
33	12.5	炭素鋼	0	75	B	0	最長2日
34	12.5	炭素鋼	1.0	75	B	0	最長2日
35	13.5	炭素鋼	0	75	B	0	最長2日
36	13.5	炭素鋼	1.0	75	B	0	最長2日

\* 電位A:活性域、電位B:不動態域(動分極測定結果による)

## (4) 自然浸漬電位の測定

自然浸漬電位測定試験は、試験条件を次のように設定して実施した。

雰囲気：低酸素雰囲気（気相部の酸素濃度1ppm以下）

溶液組成；3水準以上 高pH溶液

硝酸ナトリウム濃度；2水準以上

金属；1種類（炭素鋼）

用いた炭素鋼(SS400)の成分を表3.2.2-1に示す。

温度；3条件

総試験；7点

表3.2.2-4に示すように、pH10.0、12.5、13.5、室温、50、75の各条件で炭素鋼が示す自然浸漬電位を測定し、各パラメータの自然浸漬電位への影響を確認した。また、一部の浸漬試料については、アノード動分極測定を行い、浸漬による影響の確認実験を実施した。

表3.2.2-4 自然電位測定試験条件

試験No	pH	温度 ( )	硝酸イオン濃度 (M)	亜硝酸イオン濃度 (M)	期間	試験後の アノード分極
1	10.0	50	1.0		最長2日間	実施
2	10.0	50	0		最長2日間	実施
3	12.5	50	1.0		最長2日間	実施
4	12.5	室温	0		最長2日間	
5	12.5	室温	1.0E-1		最長2日間	
6	13.5	75	1.0E-1		最長2日間	
7	12.5	50		1.0E-1	最長2日間	

### 3.3 測定方法と項目

#### 3.3.1 溶液のpH、Eh値

pH、Eh計により測定した。

Ehは白金電極を指示電極として測定した。

試験に使用した機器を表3.3.1-1に示す。

#### 3.3.2 硝酸イオンの分解挙動

(1) 電流量の測定（アノード、カソード分極試験）

(2) 溶液中の硝酸イオン由来物質の分析（カソード分極試験）

亜硝酸イオン：ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS K0102に準じる)

定量下限：1ppm( $2 \times 10^{-5}M$ に相当)( $1 \times 10^{-3}dm^3$ 採取時)

アンモニア：吸光光度法

定量下限：0.1ppm( $7 \times 10^{-6}M$ に相当)

(3) 自然浸漬電位の測定

自然浸漬電位は、分極試験片を試験状態にセットした状態で、カソード分極等の試験前の値を読み取ることとした。

表3.3.1-1 使用した機器

機器	メーカー名、品番、等	備考
ポテンショスタット	北斗電工製HA-151型	<ul style="list-style-type: none"> <li>定電位保持試験などで、設定電位を維持させておくために使用</li> <li>Eh測定は、下記参照電極と白金電極を用いて本装置で測定</li> </ul>
デジタルマルチメータ	横河電機製7551,7552,7561型 KEITHLEY社製2000型	<ul style="list-style-type: none"> <li>電流値データをPCに取り込むために使用</li> <li>多水準のデータを同時に取り込むために使用</li> </ul>
参照電極	エー・エル・エス社製	耐アルカリ性の電極「酸化水銀電極」を使用
pH計	堀場製作所社製D-22型	溶液の水素イオン濃度を測定
温度調整方法	50 : 恒温水槽 75 : マントルヒータ	試験溶液温度を設定温度に調整
液絡方法	自社製の液橋を使用	<ul style="list-style-type: none"> <li>常温タイプの参照電極を使用しており、試験溶液と分離することで昇温回避</li> <li>液橋中央部にはガラスフィルタ(G4)を設置して逆流防止</li> <li>注)参照電極側の溶液は試験前の試験溶液と同一組成液を使用</li> </ul>

### 3.4 試験結果

#### 3.4.1 カソード定電位保持試験

##### (1) 電位-時間曲線

定電位保持におけるカソード電流-時間曲線の一例を図3.4.1-1(硝酸イオン系)、図3.4.1-2(亜硝酸イオン系)に示す。詳細は添付資料-4に示す。カソード電流は、一部のケースを除き、図に示されるように試験開始後徐々に減少し、 $1.728 \times 10^5$ s(48時間)の定電位保持後では初期電流の数分の一となっている。

硝酸イオン系、-850mVの定電位試験では、 $1.0 \times 10^{-2}$ Mの一部を除き、 $7.2 \times 10^3$ s(20時間)程度経過後から $10^0 \sim 10^{-1}$ A/m<sup>2</sup>レベルのほぼ安定した電流密度を示した。亜硝酸イオン系、-850mVの定電位試験においても、 $7.2 \times 10^4$ s(20時間)程度経過後から $10^2 \sim 10^1$ A/m<sup>2</sup>レベルのほぼ安定した電流密度を示した。硝酸イオン $1.0 \times 10^{-2}$ M、pH12.5および13.5、電位-770mVの定電位分極では、電流密度が安定せず、わずかではあるもののアノード電流を示したケースもあった。-770mVの電位設定では、自然電位に近い場合、鋼表面状況等による自然電位の変動のため、アノード電流を示したものと推定された。亜硝酸イオン系でも、同様な傾向が見られた。

カソード電流の電流密度等の測定データを表3.4.1-1(硝酸イオン系)、表3.4.1-2(亜硝酸イオン系)に示す。

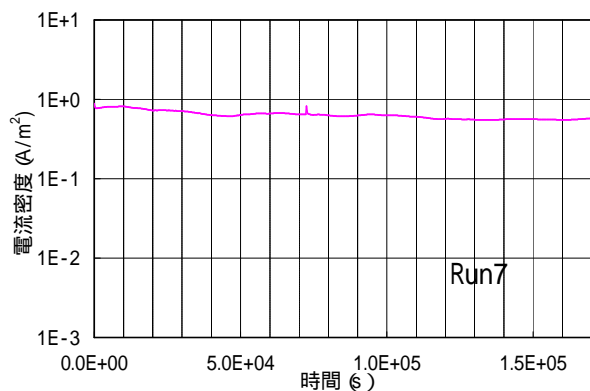
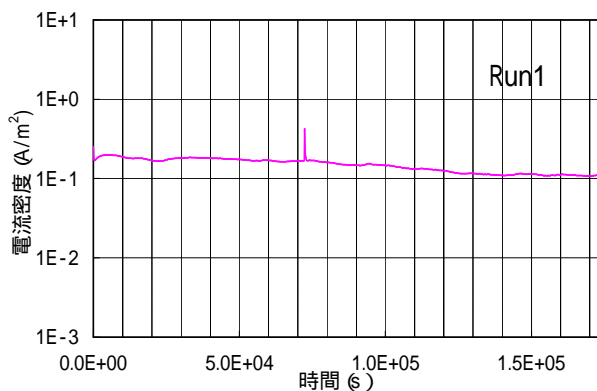


図3.4.1-1 カソード定電位保持試験におけるカソード電流の経時変化(硝酸イオン系)  
 (Run1 試験片:SS400、保持電位-770mV vs. NHE、硝酸イオン $1.0 \times 10^{-2}$ M, pH10.0, 室温)  
 (Run7 試験片:SS400、保持電位-850mV vs. NHE、硝酸イオン $1.0 \times 10^{-2}$ M, pH10.0, 室温)

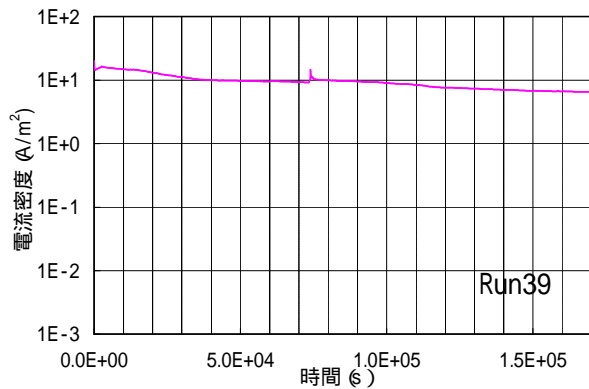
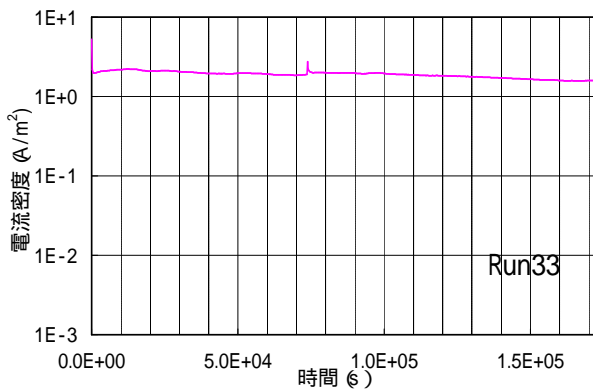


図3.4.1-2 カソード定電位保持試験におけるカソード電流の経時変化(亜硝酸イオン系)  
 (Run33 試験片:SS400、保持電位-710mV、亜硝酸イオン $1.0 \times 10^{-2}$ M, pH10.0, 室温)  
 (Run39 試験片:SS400、保持電位-850mV、亜硝酸イオン $1.0 \times 10^{-2}$ M, pH10.0, 室温)

表3.4.1-1 カソード定電位分極試験結果(硝酸イオン系)

試験 No	設定条件						試験結果					試験前測定データ			
	NaNO <sub>3</sub>	保持電位	設定pH	溶液 温度	溶液量	表面積	平均電流 密度	最大電流 密度	最小電流 密度	電気量	印加時間	pH	液温 ( )	Eh (mV vs.NHE)	Ecorr (mV vs.NHE)
	(M)	(mV vs.NHE)		( )	(dm <sup>3</sup> )	(m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(C) (=A・s)	(s)				
1	1.0E-02	-770	10.0	室温	0.2	1.6E-03	1.49E-01	4.22E-01	1.07E-01	4.13E+01	1.73E+05	9.5	18.6	-421	-621
2	1.0E-01	-770	10.0	室温	0.2	1.6E-03	6.95E-01	1.28E+00	5.48E-01	1.92E+02	1.73E+05	9.5	19.3	-421	-549
3	1.0E-02	-770	12.5	室温	0.2	1.6E-03	2.09E-03	1.12E-02	0.00E+00	5.78E-01	1.73E+05	12.3	18.1	-609	-767
4	1.0E-01	-770	12.5	室温	0.2	1.6E-03	4.69E-02	1.19E-01	1.95E-02	1.30E+01	1.73E+05	12.3	19.7	-510	-726
5	1.0E-02	-770	13.5	室温	0.2	1.6E-03	4.99E-04	8.36E-03	0.00E+00	1.38E-01	1.73E+05	13.4	15.5	-616	-800
6	1.0E-01	-770	13.5	室温	0.2	1.6E-03	1.82E-02	2.12E-02	8.10E-03	5.03E+00	1.73E+05	13.4	15.4	-600	-750
7	1.0E-02	-850	10.0	室温	0.2	1.6E-03	6.36E-01	8.89E-01	5.51E-01	1.76E+02	1.73E+05	13.4	15.5	-616	-800
8	1.0E-01	-850	10.0	室温	0.2	1.6E-03	2.96E+00	5.33E+00	1.83E+00	8.19E+02	1.73E+05	13.4	15.4	-600	-750
9	1.0E-02	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	3.80E-02	9.68E-02	1.72E-02	1.05E+01	1.73E+05	9.5	18.6	-421	-555
10	1.0E-01	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	5.06E-01	1.05E+00	2.64E-01	1.40E+02	1.73E+05	9.5	19.3	-421	-546
11	1.0E-02	-850	13.5	室温	0.2	1.6E-03	6.36E-01	8.89E-01	5.51E-01	1.76E+02	1.73E+05	13.4	15.5	-616	-710
12	1.0E-01	-850	13.5	室温	0.2	1.6E-03	2.96E+00	5.33E+00	1.83E+00	8.19E+02	1.73E+05	13.4	15.4	-600	-795
13	1.0E-03	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	5.07E-02	7.67E-02	4.48E-02	1.40E+01	1.73E+05	12.3	18.1	-609	-759
14	3.0E-03	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	1.16E-01	2.01E-01	7.69E-02	3.20E+01	1.73E+05	12.4	17.9	-449	-736
15	3.0E-02	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	3.42E-01	1.04E+00	2.01E-01	9.47E+01	1.73E+05	13.4	15.5	-616	-710
16	3.0E-01	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	2.12E+00	2.47E+00	9.00E-01	5.85E+02	1.73E+05	13.4	15.4	-600	-795
17	1.0E-02	-770	10.0	50	0.2	1.6E-03	2.48E-01	1.04E+00	1.70E-01	6.87E+01	1.73E+05	12.4	16.0	-604	-623
18	1.0E-01	-770	10.0	50	0.2	1.6E-03	6.59E-01	2.75E+00	4.84E-01	1.82E+02	1.73E+05	12.3	16.0	-596	-658
19	1.0E-02	-770	12.5	50	0.2	1.6E-03	3.06E-02	9.49E-02	2.58E-02	8.47E+00	1.73E+05	12.2	18.4	-564	-652
20	1.0E-01	-770	12.5	50	0.2	1.6E-03	3.85E-02	9.74E-02	3.25E-02	1.07E+01	1.73E+05	12.2	18.6	-581	-676
21	1.0E-02	-850	10.0	50	0.2	1.6E-03	5.85E-01	1.01E+00	5.30E-01	1.62E+02	1.73E+05	9.5	18.6	-421	-554
22	1.0E-01	-850	10.0	50	0.2	1.6E-03	2.36E+00	7.81E+00	1.74E+00	6.52E+02	1.73E+05	9.5	19.3	-421	-553
23	1.0E-02	-850	12.5	50	0.2	1.6E-03	2.13E+00	1.54E+02	2.32E-02	5.90E+02	1.73E+05	12.3	18.1	-609	-709
24	1.0E-01	-850	12.5	50	0.2	1.6E-03	1.62E-01	4.28E-01	1.39E-01	4.49E+01	1.73E+05	12.3	19.7	-510	-738
25	1.0E-02	-770	10.0	75	0.2	1.6E-03	9.35E-01	5.48E+00	4.61E-01	2.59E+02	1.73E+05	9.8	15.8	-344	-356
26	1.0E-01	-770	10.0	75	0.2	1.6E-03	1.94E+00	2.58E+01	8.97E-01	5.36E+02	1.73E+05	9.8	15.7	-351	-321
27	1.0E-02	-770	12.5	75	0.2	1.6E-03	7.18E-03	2.97E-01	0.00E+00	1.98E+00	1.73E+05	12.4	15.4	-493	-726
28	1.0E-01	-770	12.5	75	0.2	1.6E-03	5.29E-02	5.05E-01	1.31E-02	1.46E+01	1.73E+05	12.3	17.1	-574	-622
29	1.0E-02	-850	10.0	75	0.2	1.6E-03	1.56E+00	9.16E+00	8.94E-01	4.32E+02	1.73E+05	9.8	15.8	-344	-352
30	1.0E-01	-850	10.0	75	0.2	1.6E-03	9.33E+00	7.42E+01	7.45E+00	2.58E+03	1.73E+05	9.8	15.7	-351	-428
31	1.0E-02	-850	12.5	75	0.2	1.6E-03	5.31E-01	2.26E+00	3.98E-01	1.47E+02	1.73E+05	12.4	15.4	-493	-711
32	1.0E-01	-850	12.5	75	0.2	1.6E-03	3.70E-01	1.45E+00	2.87E-01	1.02E+02	1.73E+05	12.3	17.1	-574	-674

表3.4.1-2 カソード定電位分極試験結果(亜硝酸イオン系)

試験 No	設定条件						試験結果					試験前測定データ			
	NaNO <sub>2</sub>	保持電位	設定pH	溶液 温度	溶液量	表面積	平均電流 密度	最大電流 密度	最小電流 密度	電気量	印加時間	pH	液温 ( )	Eh (mV vs.NHE)	Ecorr (mV vs.NHE)
	(M)	(mV vs.NHE)		( )	(dm <sup>3</sup> )	(m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(A/m <sup>2</sup> )	(C) (=A・s)	(s)				
33	1.0E-02	-710	10.0	室温	0.2	1.6E-03	1.90E+00	5.27E+00	1.58E+00	5.25E+02	1.73E+05	9.8	16.2	-222	-425
34	1.0E-01	-710	10.0	室温	0.2	1.6E-03	5.35E-01	1.93E+00	3.91E-01	1.48E+02	1.73E+05	10.0	13.4	-202	-393
35	1.0E-02	-710	12.5	室温	0.2	1.6E-03	3.34E-01	5.41E-01	2.89E-01	9.22E+01	1.73E+05	12.5	14.2	-442	-699
36	1.0E-01	-710	12.5	室温	0.2	1.6E-03	6.28E-01	2.94E+00	2.23E-01	1.74E+02	1.73E+05	12.5	14.1	-342	-628
37	1.0E-02	-710	13.5	室温	0.2	1.6E-03	3.33E-01	1.16E+00	3.01E-01	9.19E+01	1.73E+05	13.4	16.4	-502	-623
38	1.0E-01	-710	13.5	室温	0.2	1.6E-03	2.81E-01	9.78E-01	2.38E-01	7.77E+01	1.73E+05	13.4	16.7	-442	-632
39	1.0E-02	-850	10.0	室温	0.2	1.6E-03	9.47E+00	2.01E+01	6.46E+00	2.62E+03	1.73E+05	9.8	16.2	-222	-411
40	1.0E-01	-850	10.0	室温	0.2	1.6E-03	2.60E+01	4.48E+01	2.16E+01	7.20E+03	1.73E+05	10.0	13.4	-202	-374
41	1.0E-02	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	2.76E+00	6.74E+00	1.92E+00	7.64E+02	1.73E+05	12.5	14.2	-442	-577
42	1.0E-01	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	2.87E+01	4.67E+01	2.03E+01	7.92E+03	1.73E+05	12.5	14.1	-342	-595
43	1.0E-02	-850	13.5	室温	0.2	1.6E-03	9.20E-01	7.26E+00	5.30E-01	2.54E+02	1.73E+05	13.4	16.4	-502	-665
44	1.0E-01	-850	13.5	室温	0.2	1.6E-03	9.84E+00	1.17E+01	7.62E+00	2.72E+03	1.73E+05	13.4	16.7	-442	-683
45	1.0E-03	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	9.55E-01	1.90E+00	6.85E-01	2.64E+02	1.73E+05	12.5	15.6	-552	-660
46	3.0E-03	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	2.30E+00	1.18E+01	1.16E+00	6.37E+02	1.73E+05	12.5	15.7	-482	-556
47	3.0E-02	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	7.65E+00	1.84E+01	5.06E+00	2.11E+03	1.73E+05	12.4	16.0	-362	-570
48	3.0E-01	-850	12.5	室温	0.2	1.6E-03	1.04E+02	1.65E+02	7.23E+01	2.87E+04	1.73E+05	12.4	15.8	-312	-547
49	1.0E-02	-710	10.0	50	0.2	1.6E-03	2.32E+00	1.30E+01	1.02E+00	6.41E+02	1.73E+05	9.8	16.2	-222	-446
50	1.0E-01	-710	10.0	50	0.2	1.6E-03	9.55E+00	4.94E+01	4.99E+00	2.64E+03	1.73E+05	10.0	13.4	-202	-359
51	1.0E-02	-710	12.5	50	0.2	1.6E-03	2.87E-01	4.99E-01	0.00E+00	7.93E+01	1.73E+05	12.5	14.2	-442	-720
52	1.0E-01	-710	12.5	50	0.2	1.6E-03	1.45E+00	7.11E+00	7.36E-01	4.02E+02	1.73E+05	12.5	14.1	-342	-569
53	1.0E-02	-850	10.0	50	0.2	1.6E-03	9.50E+00	2.41E+01	6.20E+00	2.63E+03	1.73E+05	9.8	16.2	-222	-419
54	1.0E-01	-850	10.0	50	0.2	1.6E-03	4.89E+01	1.95E+02	1.91E+01	1.35E+04	1.73E+05	10.0	13.4	-202	-350
55	1.0E-02	-850	12.5	50	0.2	1.6E-03	3.08E+00	1.22E+01	2.50E+00	8.53E+02	1.73E+05	12.5	14.2	-442	-612
56	1.0E-01	-850	12.5	50	0.2	1.6E-03	1.33E+01	5.98E+01	7.56E+00	3.69E+03	1.73E+05	12.5	14.1	-342	-550
57	1.0E-02	-710	10.0	75	0.2	1.6E-03	2.50E-01	1.71E+00	9.49E-02	6.92E+01	1.73E+05	9.9	14.9	-282	-403
58	1.0E-01	-710	10.0	75	0.2	1.6E-03	8.71E-01	7.39E+00	2.72E-01	2.41E+02	1.73E+05	9.9	15.0	-201	-304
59	1.0E-02	-710	12.5	75	0.2	1.6E-03	2.96E-02	5.79E-01	8.04E-03	8.49E+00	1.79E+05	12.4	14.9	-377	-601
60	1.0E-01	-710	12.5	75	0.2	1.6E-03	2.59E-01	1.97E+00	5.66E-02	7.16E+01	1.73E+05	12.4	17.0	-282	-180
61	1.0E-02	-850	10.0	75	0.2	1.6E-03	1.39E+00	6.72E+00	8.70E-01	3.98E+02	1.79E+05	9.9	14.9	-282	-79
62	1.0E-01	-850	10.0	75	0.2	1.6E-03	3.16E+00	1.70E+01	1.65E+00	8.74E+02	1.73E+05	9.9	15.0	-201	-299
63	1.0E-02	-850	12.5	75	0.2	1.6E-03	1.04E+00	4.67E+00	7.91E-01	2.97E+02	1.79E+05	12.4	14.9	-377	-557
64	1.0E-01	-850	12.5	75	0.2	1.6E-03	1.74E+00	1.00E+01	8.97E-01	4.82E+02	1.73E+05	12.4	17.0	-282	-532



(2) 硝酸塩還元物質の分析結果

硝酸塩還元物質として、硝酸イオン系について亜硝酸イオンおよびアンモニアを、亜硝酸イオン系についてアンモニアを分析した結果をそれぞれ表3.4.1-3、表3.4.1-4に示す。出発物質である硝酸イオンあるいは亜硝酸イオンの分析結果は、表3.4.1-5に示したように、反応による変化量(減少量)が初期濃度に比較して小さく、分析精度が十分ではないケースがあったため、反応量は還元物質で評価することとした。

時間経過と硝酸塩還元物質(亜硝酸イオン及びアンモニア)の濃度の関係を、モル濃度に換算して図3.4.1-3(硝酸イオン系)、図3.4.1-4(亜硝酸イオン系)に示す。詳細は添付資料-5、6に示す。

還元性物質の検出濃度は $10^{-4}\text{M}$ ～数 $10^{-3}\text{M}$ のオーダーで、硝酸イオン系ではほとんどのケースで亜硝酸イオンがアンモニアより数倍高い濃度を示した。亜硝酸イオン系でのアンモニアの検出濃度は、ほとんどのケースで硝酸イオン系と同様に $10^{-4}\text{M}$ ～数 $10^{-3}\text{M}$ であったが、一部のケース(Run48)では $2 \times 10^{-2}\text{M}$ 程度の高濃度を示した。

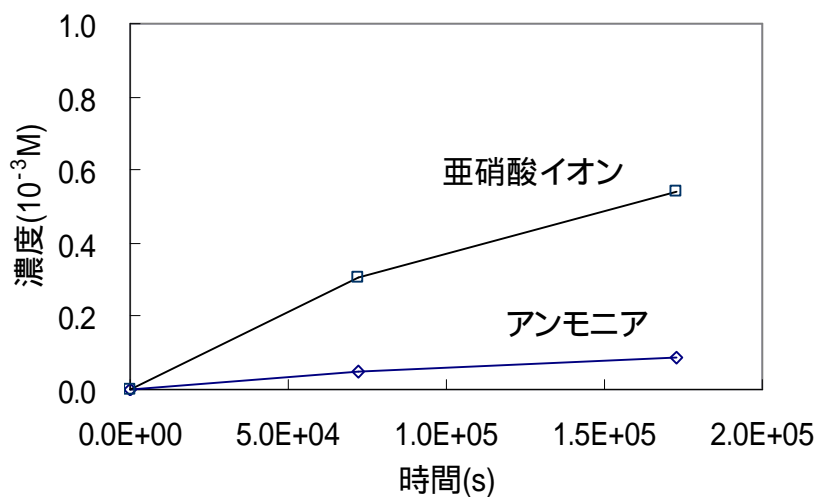


図3.4.1-3 カソード定電位保持時間と還元性成分の生成濃度

硝酸イオン系の場合、Run1:硝酸イオン(M);  $1.0 \times 10^{-2}$ , pH;10.0 ,  
 設定電位(mV); -770 , 温度;室温

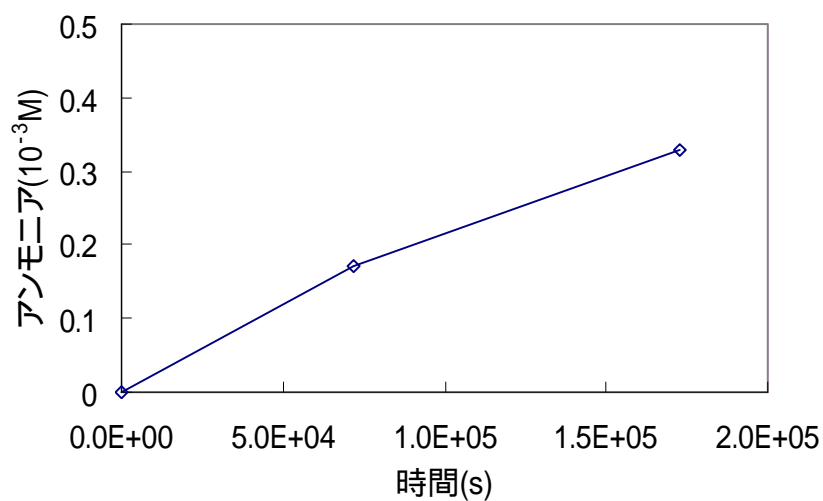


図3.4.1-4 カソード定電位保持時間と還元性成分の生成濃度

亜硝酸イオン系の場合、Run33:亜硝酸イオン(M);  $1.0 \times 10^{-2}$ , pH;10.0 ,  
 設定電位(mV); -710 , 温度;室温

表3.4.1-3 カソード定電位試験(硝酸イオン系)の溶液分析結果

試験条件					亜硝酸イオン分析値 (M)			アノニア態窒素分析値 (M)		
試験 No.	pH	硝酸イオン 濃度(M)	温度 ( )	電位 (mVvs.NHE)	時間(s)			時間(s)		
					0	7.2E4	1.728E5	0	7.2E4	1.728E5
1	10.0	1.0E-02	室温	-770	<2E-5	3.04E-04	5.43E-04	<7E-6	4.86E-05	8.57E-05
2	10.0	1.0E-01	室温	-770	<2E-5	1.48E-03	3.17E-03	<7E-6	1.91E-04	3.41E-04
3	12.5	1.0E-02	室温	-770	-	<2E-5	<2E-5	<7E-6	7.14E-06	1.36E-05
4	12.5	1.0E-01	室温	-770	-	1.52E-04	1.96E-04	<7E-6	1.93E-05	1.57E-05
5	13.5	1.0E-02	室温	-770	<2E-5	<2E-5	<2E-5	<7E-6	3.50E-05	3.07E-05
6	13.5	1.0E-01	室温	-770	<2E-5	<2E-5	<2E-5	<7E-6	5.64E-05	5.00E-05
7	10.0	1.0E-02	室温	-850	-	7.61E-04	1.52E-03	<7E-6	2.88E-04	5.56E-04
8	10.0	1.0E-01	室温	-850	-	7.65E-03	9.48E-03	<7E-6	1.26E-03	2.03E-03
9	12.5	1.0E-02	室温	-850	-	1.09E-04	1.30E-04	<7E-6	2.50E-05	2.50E-05
10	12.5	1.0E-01	室温	-850	-	1.33E-03	2.00E-03	<7E-6	1.77E-04	2.45E-04
11	13.5	1.0E-02	室温	-850	-	8.70E-05	1.96E-04	<7E-6	3.00E-05	1.93E-05
12	13.5	1.0E-01	室温	-850	-	7.17E-04	1.35E-03	<7E-6	5.57E-05	6.36E-05
13	12.5	1.0E-03	室温	-850	<2E-5	<2E-5	<2E-5	<7E-6	2.14E-05	2.57E-05
14	12.5	3.0E-03	室温	-850	<2E-5	1.52E-04	2.61E-04	<7E-6	4.29E-05	5.29E-05
15	12.5	3.0E-02	室温	-850	<2E-5	7.17E-04	1.09E-03	<7E-6	1.16E-04	1.51E-04
16	12.5	3.0E-01	室温	-850	<2E-5	4.20E-03	7.85E-03	<7E-6	6.17E-04	1.32E-03
17	10.0	1.0E-02	50	-770	-	2.17E-04	2.39E-04	<7E-6	7.79E-05	7.86E-05
18	10.0	1.0E-01	50	-770	-	1.04E-03	1.15E-03	<7E-6	2.38E-04	2.91E-04
19	12.5	1.0E-02	50	-770	<2E-5	<2E-5	<2E-5	<7E-6	4.29E-05	2.93E-05
20	12.5	1.0E-01	50	-770	-	<2E-5	<2E-5	<7E-6	2.93E-05	2.86E-05
21	10.0	1.0E-02	50	-850	-	2.83E-04	3.91E-04	<7E-6	1.77E-04	1.84E-04
22	10.0	1.0E-01	50	-850	-	3.30E-03	3.52E-03	<7E-6	8.77E-04	1.16E-03
23	12.5	1.0E-02	50	-850	-	<2E-5	1.30E-04	<7E-6	3.50E-05	3.02E-04
24	12.5	1.0E-01	50	-850	<2E-5	8.70E-05	1.30E-04	<7E-6	4.36E-05	5.71E-05
25	10.0	1.0E-02	75	-770	<2E-6	3.26E-04	3.70E-04	<7E-6	6.74E-04	7.59E-04
26	10.0	1.0E-01	75	-770	<2E-6	2.28E-03	2.28E-03	<7E-6	1.19E-03	1.26E-03
27	12.5	1.0E-02	75	-770	<2E-6	6.52E-06	8.70E-06	<7E-6	1.99E-04	1.61E-04
28	12.5	1.0E-01	75	-770	<2E-6	2.17E-05	4.78E-05	<7E-6	1.48E-04	1.99E-04
29	10.0	1.0E-02	75	-850	-	5.87E-04	4.57E-04	<7E-6	9.33E-04	8.98E-04
30	10.0	1.0E-01	75	-850	-	4.13E-03	2.65E-03	<7E-6	2.28E-03	2.11E-03
31	12.5	1.0E-02	75	-850	<2E-6	5.87E-05	5.65E-05	<7E-6	1.31E-04	1.32E-04
32	12.5	1.0E-01	75	-850	<2E-6	7.39E-05	8.91E-05	<7E-6	8.36E-05	8.50E-05

表3.4.1-4 カソード定電位試験(亜硝酸イオン系)の溶液分析結果

試験条件					アンモニア態窒素分析値 (M)		
試験 No.	pH	亜硝酸イオン 濃度(M)	温度 ( )	電位 (mVvs.NHE)	試験時間 (s)		
					0	7.2E4	1.728E5
33	10.0	1.0E-02	室温	-710	<7E-6	1.72E-04	3.29E-04
34	10.0	1.0E-01	室温	-710	<7E-6	5.22E-04	1.04E-03
35	12.5	1.0E-02	室温	-710	<7E-6	1.34E-05	9.79E-06
36	12.5	1.0E-01	室温	-710	<7E-6	8.84E-05	1.02E-04
37	13.5	1.0E-02	室温	-710	<7E-6	1.64E-05	2.00E-05
38	13.5	1.0E-01	室温	-710	<7E-6	3.50E-05	5.29E-05
39	10.0	1.0E-02	室温	-850	<7E-6	9.79E-04	1.71E-03
40	10.0	1.0E-01	室温	-850	<7E-6	2.61E-03	4.24E-03
41	12.5	1.0E-02	室温	-850	<7E-6	3.18E-04	5.29E-04
42	12.5	1.0E-01	室温	-850	<7E-6	2.72E-03	3.81E-03
43	13.5	1.0E-02	室温	-850	<7E-6	1.29E-04	2.26E-04
44	13.5	1.0E-01	室温	-850	<7E-6	1.08E-03	1.65E-03
45	12.5	1.0E-03	室温	-850	<7E-6	9.79E-05	1.71E-04
46	12.5	3.0E-03	室温	-850	<7E-6	2.52E-04	3.91E-04
47	12.5	3.0E-02	室温	-850	<7E-6	8.47E-04	1.48E-03
48	12.5	3.0E-01	室温	-850	<7E-6	6.49E-03	1.78E-02
49	10.0	1.0E-02	50	-710	<7E-6	2.22E-04	2.90E-04
50	10.0	1.0E-01	50	-710	<7E-6	1.16E-03	1.59E-03
51	12.5	1.0E-02	50	-710	<7E-6	2.50E-05	2.14E-05
52	12.5	1.0E-01	50	-710	<7E-6	1.16E-04	1.04E-04
53	10.0	1.0E-02	50	-850	<7E-6	1.05E-03	1.32E-03
54	10.0	1.0E-01	50	-850	<7E-6	4.07E-03	4.25E-03
55	12.5	1.0E-02	50	-850	<7E-6	1.71E-04	2.25E-04
56	12.5	1.0E-01	50	-850	<7E-6	1.28E-03	1.45E-03
57	10.0	1.0E-02	75	-710	<7E-6	3.54E-04	4.21E-04
58	10.0	1.0E-01	75	-710	<7E-6	9.78E-04	1.10E-03
59	12.5	1.0E-02	75	-710	<7E-6	4.03E-04	4.14E-04
60	12.5	1.0E-01	75	-710	<7E-6	4.73E-04	4.30E-04
61	10.0	1.0E-02	75	-850	<7E-6	1.30E-03	1.65E-03
62	10.0	1.0E-01	75	-850	<7E-6	3.93E-03	4.14E-03
63	12.5	1.0E-02	75	-850	<7E-6	5.22E-04	5.01E-04
64	12.5	1.0E-01	75	-850	<7E-6	1.55E-03	1.87E-03

表3.4.1-5(1) カソード定電位保持試験の溶液中硝酸イオン濃度分析結果

試験条件					硝酸イオン濃度分析値 (M)		
試験 No.	pH	硝酸イオン (M)	温度 ( )	電位 (mVvs.NHE)	時間(s)		
					0	7.2E4	1.728E5
1	10.0	1.0E-02	室温	-770	9.81E-03	9.85E-03	9.48E-03
2	10.0	1.0E-01	室温	-770	9.94E-02	9.63E-02	9.31E-02
3	12.5	1.0E-02	室温	-770	-	9.87E-03	1.01E-02
4	12.5	1.0E-01	室温	-770	-	9.87E-02	9.92E-02
5	13.5	1.0E-02	室温	-770	1.00E-02	1.02E-02	1.04E-02
6	13.5	1.0E-01	室温	-770	9.82E-02	9.94E-02	9.31E-02
7	10.0	1.0E-02	室温	-850	-	8.94E-03	7.55E-03
8	10.0	1.0E-01	室温	-850	-	9.27E-02	8.81E-02
9	12.5	1.0E-02	室温	-850	-	9.85E-03	9.85E-03
10	12.5	1.0E-01	室温	-850	-	9.66E-02	9.74E-02
11	13.5	1.0E-02	室温	-850	-	1.01E-02	9.87E-03
12	13.5	1.0E-01	室温	-850	-	9.69E-02	9.82E-02
13	12.5	1.0E-03	室温	-850	9.52E-04	9.68E-04	9.35E-04
14	12.5	3.0E-03	室温	-850	2.95E-03	2.79E-03	2.60E-03
15	12.5	3.0E-02	室温	-850	2.79E-02	2.79E-02	2.68E-02
16	12.5	3.0E-01	室温	-850	2.89E-01	2.76E-01	2.74E-01
17	10.0	1.0E-02	50	-770	-	1.05E-02	1.02E-02
18	10.0	1.0E-01	50	-770	-	9.97E-02	9.84E-02
19	12.5	1.0E-02	50	-770	9.89E-03	1.07E-02	1.09E-02
20	12.5	1.0E-01	50	-770	-	9.95E-02	1.00E-01
21	10.0	1.0E-02	50	-850	-	9.97E-03	1.29E-02
22	10.0	1.0E-01	50	-850	-	9.60E-02	9.73E-02
23	12.5	1.0E-02	50	-850	-	1.06E-02	1.00E-02
24	12.5	1.0E-01	50	-850	9.68E-02	9.95E-02	1.00E-01

表3.4.1-5(2) カソード定電位保持試験の溶液中亜硝酸イオン濃度分析結果

試験条件					亜硝酸イオン分析値 (M)		
試験 No.	pH	亜硝酸イオン (M)	温度 ( )	電位 (mVvs.NHE)	試験時間 (s)		
					0	7.2E4	1.728E5
35	12.5	1.0E-02	室温	-710	9.35E-03	9.72E-03	9.48E-03
36	12.5	1.0E-01	室温	-710	1.01E-01	9.65E-02	9.52E-02
42	12.5	1.0E-01	室温	-850	-	9.24E-02	8.70E-02
51	12.5	1.0E-02	50	-710	-	1.00E-02	1.02E-02
52	12.5	1.0E-01	50	-710	-	9.67E-02	9.74E-02
56	12.5	1.0E-01	50	-850	-	9.91E-02	1.26E-01

## (3) 還元反応に及ぼす各種パラメータの影響

## (a) 定電位試験における硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度の時間変化

カソード定電位試験結果について、硝酸イオン濃度および亜硝酸イオン濃度の経時変化の代表的な例を図3.4.1-5に示す。硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの残留率を対数でプロットして時間との関係を直線近似することとし、一次反応速度を仮定して解析することとした。一次反応速度を仮定すると、反応生成物の量が反応前駆体の初期濃度に比べて十分に小さい場合は、以下のように定義した反応率は反応速度に比例すると考えられる。

一定時間経過後の硝酸イオンの反応率

$$= \text{一定時間経過後の亜硝酸イオン濃度とアンモニア濃度の和} \div \text{初期硝酸イオン濃度}$$

一定時間経過後の亜硝酸イオンの反応率

$$= \text{一定時間経過後のアンモニア濃度} \div \text{初期亜硝酸イオン濃度}$$

そこで、反応速度への各種パラメータの影響度の傾向を調べるため、反応率と各種パラメータの相関を整理することとした。整理に用いた反応率のデータは、 $7.2 \times 10^4$ s(20時間)経過後のデータである。

## (b) pHの影響

pHの影響を調べるため、10.0、12.5および13.5の3点において取得している室温での実験結果を整理した。電位は-850mVおよび-770mV(亜硝酸イオンの場合は-710mV)、初期濃度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ Mの条件の実験結果が含まれている。硝酸イオンから出発したときの結果を図3.4.1-6、亜硝酸イオンから出発したときの結果を図3.4.1-7に示す。

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンいずれの場合も、反応率の対数とpHとはほぼ直線関係にあることがわかった。したがって、硝酸イオンの反応速度に関するpHの依存性は水素イオン濃度のべき乗に依存すると考えられる。

## (c) 温度の影響

pH12.5において溶液温度の反応率に対する影響を調べた結果を図3.4.1-8および図

3.4.1-9に示す。設定電位によって反応率は異なるが、温度に対する依存性はばらつきの範囲内でほぼ一定と見られるような結果となった。したがって、実験結果より、反応速度への温度の影響は少ないと考えられる。

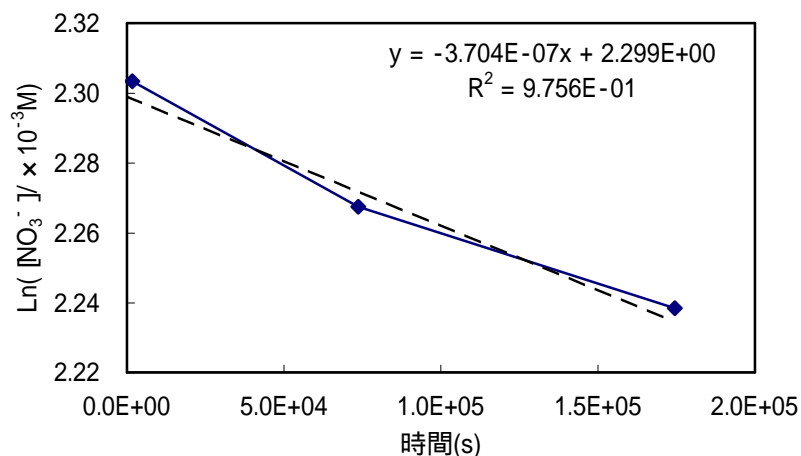
(d) 電位の影響

上記検討結果において、いずれの図においても、電位が異なると反応率が大きく変化し、その影響が大きいことがわかる。反応速度は、電位 770mVに対して 850mVでは約1桁小さい値を示しており、この電位依存性はTafel型の依存性に起因するものと考えられる。

(e) 初期濃度の影響

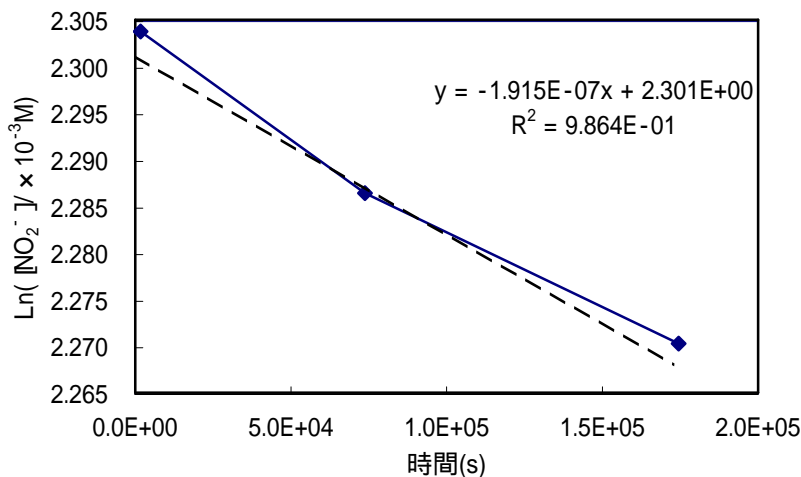
図3.4.1-10および図3.4.1-11に、反応率に及ぼす初期硝酸イオン濃度および初期亜硝酸イオン濃度の影響を調べた結果を示す。 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{M}$ の濃度範囲では反応率への濃度依存性は小さいと考えられる。

以上のように、カソード定電位試験によって、炭素鋼上の硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応速度に影響する因子として、電位、pHが重要であることがわかった。



硝酸イオンの経時変化の例

Run1 : 硝酸イオン(M);  $1.0 \times 10^{-2}$  pH; 10.0 設定電位(mV); -770 設定温度; 室温



亜硝酸イオンの経時変化の例

Run33 : 亜硝酸イオン(M);  $1.0 \times 10^{-2}$  pH; 10.0 設定電位(mV); -710 設定温度; 室温

図3.4.1-5 反応速度定数の算出のためのプロット

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は初期濃度から還元物質(亜硝酸イオン、アンモニア)生成量を差し引いて算出、亜硝酸イオン濃度は初期濃度から還元物質(アンモニア)生成量を差し引いて算出した。点線は一次近似直線を示す。



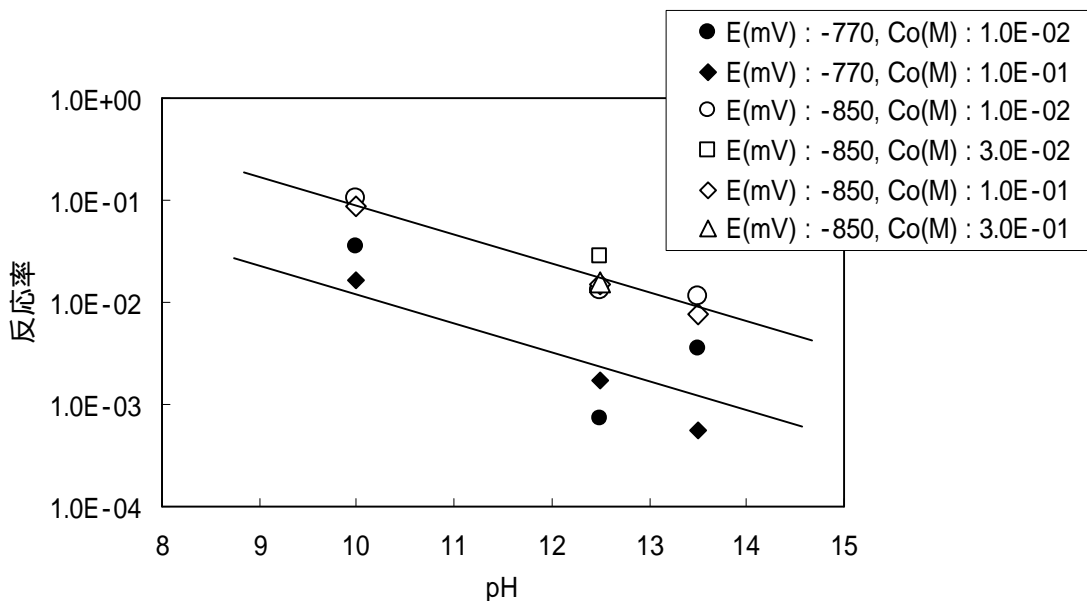


図3.4.1-6 反応率とpHの関係 (硝酸イオン)  
 設定電位(E(mV)) : -770, -850, 設定温度 : 室温,  
 初期硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$

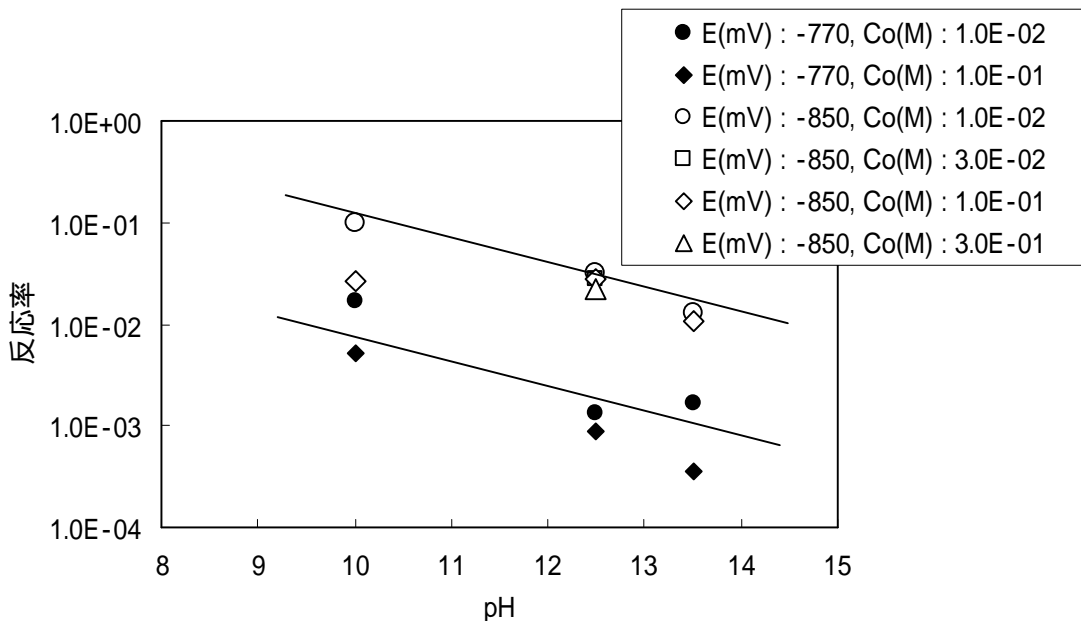


図3.4.1-7 反応率とpHの関係 (亜硝酸イオン)  
 設定電位(E(mV)) : -710, -850, 設定温度 : 室温,  
 初期亜硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$

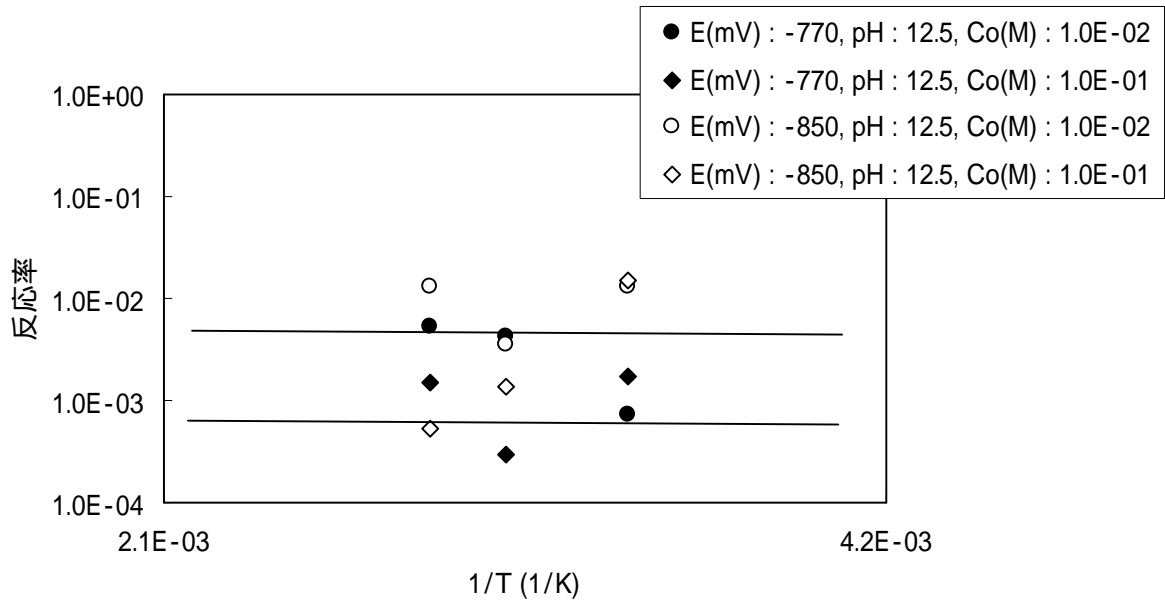


図3.4.1-8 反応率と温度の関係（硝酸イオン）

pH:12.5, 設定電位(E(mV)) : -770, -850,  
 設定温度( ) : 室温, 50, 75(ただし室温は、平均的な温度として17 を適用)  
 初期硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{-1}$

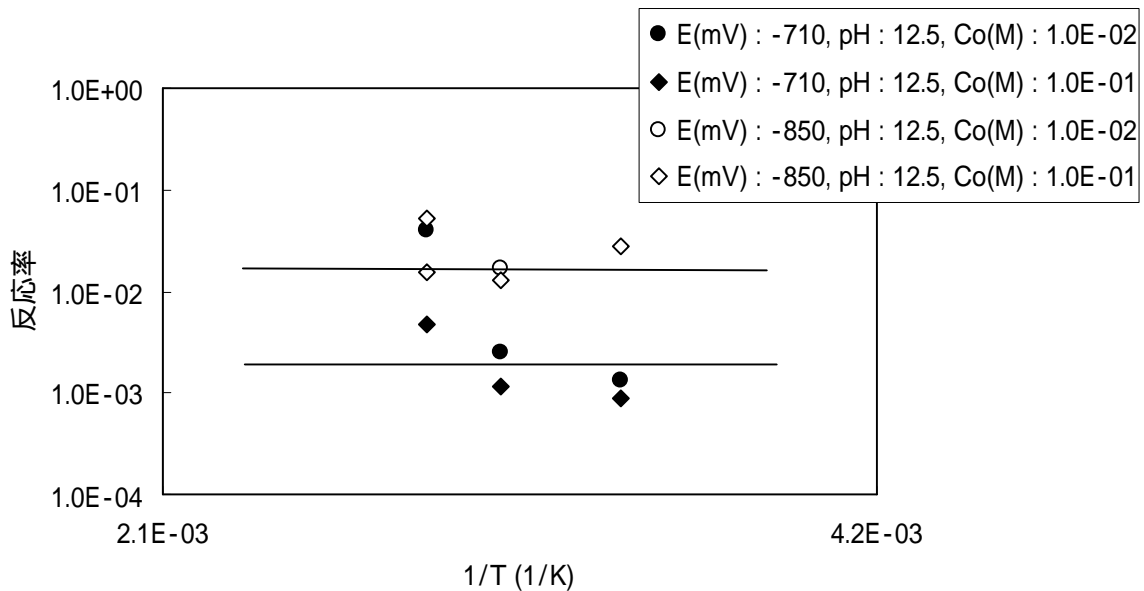


図3.4.1-9 反応率と温度の関係（亜硝酸イオン）

pH:12.5, 測定電位(E(mV)) : -710, -850,  
 測定温度( ) : 室温, 50, 75(ただし室温は、平均的な温度として17 を適用)  
 初期亜硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{-1}$

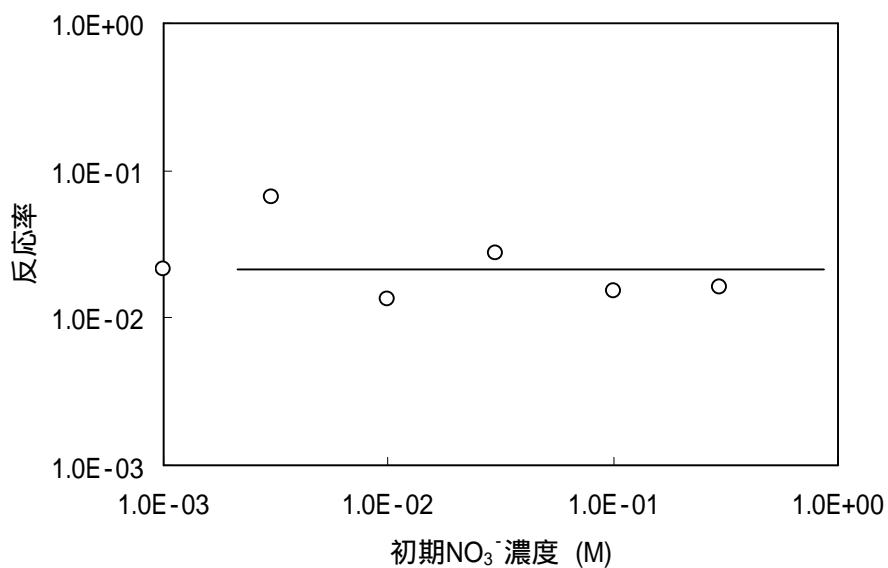


図3.4.1-10 反応率と初期濃度の関係 (硝酸イオン)  
 pH:12.5, 測定電位(E(mV)) : -850, 測定温度: 室温,  
 初期硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$

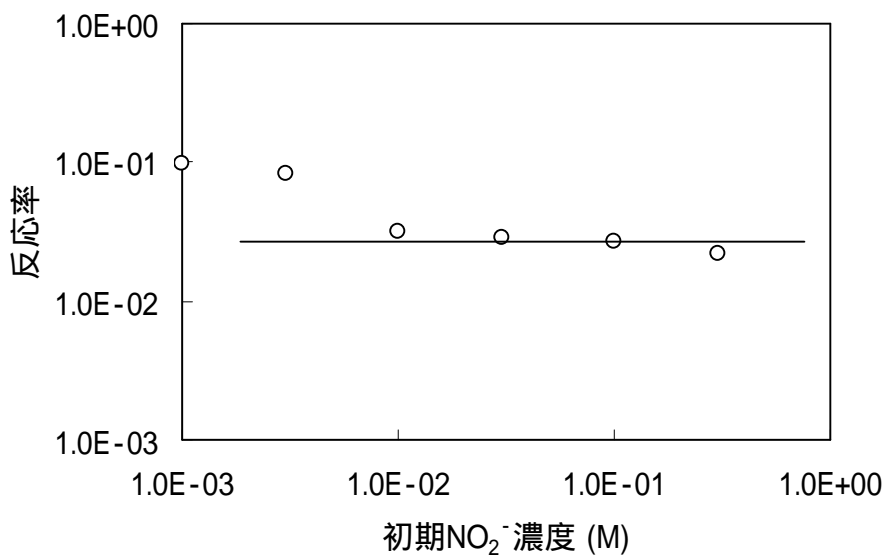


図3.4.1-11 反応率と初期濃度の関係 (亜硝酸イオン)  
 pH:12.5, 測定電位(E(mV)) : -850, 測定温度: 室温,  
 初期亜硝酸イオン濃度(Co(M)) :  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$

### 3.4.2 アノード定電位保持試験

アノード定電位保持試験の結果、電流経時変化は図3.4.2-1に示すように、時間とともに指数関数的に減少していく傾向が認められた(詳細データ：添付資料)。アノード定電位保持試験による電気量等の試験結果を表3.4.2-1に示す。

試験後の試験片を観察すると、一部の試験では、図3.4.2-2に示すように試験片の変色・腐食等の顕著な現象が認められた。試験片外観観察結果をまとめて表3.4.2-2に示す。

表3.4.2-1の結果に示す通電電気量から数Cでは、電気的な焼け現象の変色程度の変化であったが、数10C以上になると、局部腐食や全面腐食が認められるケースが多い結果であった。アノード定電位保持では、局部腐食が顕著で、マスク剤の接着境界のようにすきま腐食しやすい部位からアノード反応が進行していることが確認された。顕著な腐食の認められるRun8、10、22、24、32、34、36を除いて解析した。

アノード電流に対するpHの影響を図3.4.2-3に示す。分極電位 300mVではいずれの条件においてもpHが高いほどアノード電流が小さくなる傾向が認められ、この傾きから、電流値はpHが2高くなるとおよそ一桁小さくなる関係であった。分極電位0mVでは、硝酸1Mのケースでは $10^2 \text{ A/m}^2$ を超える電流で全面腐食が顕著であったため、プロット対象外としたが、硝酸0Mでは、分極電位-300mVと同様、pHが2高くなると電流が一桁小さくなる傾向が認められた。pHとアノード電流の関係は、

$$I(\text{A/m}^2) = C \cdot [\text{H}^+]^n \quad \text{ここで、} C; \text{定数、} n; 0.38 \sim 0.59$$

として整理された。試験期間の後半の比較的電流変化が小さくなった期間( $1.44 \times 10^5 \sim 1.728 \times 10^5 \text{ s}$ )での平均電流をプロットして算出されたnは、上記値と大きな変化はないものの、0.1～0.9であった。

分極電位と電流の関係は、図3.4.2-4に示されるように、1、2点高い電流値を示す条件があるものの、総じてアノード電流は電位によらず一定であることが確認された。

温度と分極電流の関係は、顕著な関係は認められず、電流はpHが支配的であることが示された。

また、上記の顕著な腐食の認められるケース、電流値がごくわずかでアノード電位保持であってもカソード電流が計測されたRun4、15、16、18、23、28、30、お

よび、電流値の変動の著しいケースなどを除いて、指数近似した結果(表3.4.2-3)、

$$I(\text{A/m}^2) = C \cdot t^n \quad \text{ここで、} C ; \text{定数、} n(\text{指数項}) ; 0.56 \sim 1.5$$

として整理された。長期現象として、H13年度の研究結果(アンプル試験; pH12.5, 50 )に基づく近似曲線  $I = 3.7 \times 10^{-1} \cdot t^{-0.56}$  で評価すると図3.4.2-1に示されるように、電流値はオーダーとして近似曲線とよく一致している。アノード分極初期では、近似曲線とのずれが顕著であるが、アノード電流変化が小さくなってくると( $3.6 \times 10^4$ s程度以上経過後)、電流値およびその低下傾向が一致している。分極初期は、表面の研磨状態や酸化皮膜状態など試験片性状に影響されるためにずれが顕著であると推定される。

表3.4.2-1 アノード定電位試験結果

試験 No	試験条件				試験測定データ				
	pH	硝酸イオン濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV)	試験前測定値				総電気量 (C)
					pH	液温 ( )	Eh (mV vs. NHE)	Ecorr (mV vs. NHE)	
1	10.0	0	室温	-300	9.78	17.1	-360	-570	4.81E+00
2	10.0	1.0	室温	-300	9.34	17.2	-296	-503	2.90E+01
3	12.5	0	室温	-300	12.67	19.4	-539	-625	8.90E-02
4	12.5	1.0	室温	-300	12.70	19.3	-490	-632	-1.40E-01
5	13.5	0	室温	-300	13.74	17.0	-631	-827	2.21E-01
6	13.5	1.0	室温	-300	13.78	16.8	-584	-780	6.60E-02
7	10.0	0	室温	0	9.79	17.6	-488	-643	1.91E+01
8	10.0	1.0	室温	0	9.34	17.7	-276	-521	5.10E+02
9	12.5	0	室温	0	12.67	19.5	-528	-668	7.50E-02
10	12.5	1.0	室温	0	12.76	16.9	-531	-692	1.92E+03
11	13.5	0	室温	0	13.68	17.1	-582	-804	8.20E-02
12	13.5	1.0	室温	0	13.74	17.9	-603	-767	1.06E+02
13	10.0	0	50	-300	10.06	17.7	-385	-655	3.49E+00
14	10.0	1.0	50	-300	10.03	17.9	-226	-519	2.10E+01
15	12.5	0	50	-300	12.68	17.7	-460	-600	3.28E-01
16	12.5	1.0	50	-300	12.70	15.6	-484	-661	5.50E-02
17	13.5	0	50	-300	13.67	15.7	-554	-776	1.72E-01
18	13.5	1.0	50	-300	13.65	16.0	-503	-752	-5.00E-03
19	10.0	0	50	0	10.06	17.7	-309	-561	2.11E+01
20	10.0	1.0	50	0	10.03	17.9	-266	-458	7.07E+03
21	12.5	0	50	0	12.68	17.7	-471	-680	8.17E-01
22	12.5	1.0	50	0	12.70	15.6	-555	-639	1.10E+04
23	13.5	0	50	0	13.67	15.7	-625	-808	3.28E-01
24	13.5	1.0	50	0	13.65	16.0	-605	-762	1.74E+03
25	10.0	0	75	-300	9.83	15.2	-367	-538	2.99E+00
26	10.0	1.0	75	-300	9.76	15.2	-334	-449	5.81E+00
27	12.5	0	75	-300	12.38	14.8	-568	-652	1.03E-01
28	12.5	1.0	75	-300	12.28	15.2	-584	-662	8.50E-02
29	13.5	0	75	-300	13.30	15.3	-640	-782	3.69E-01
30	13.5	1.0	75	-300	13.28	15.7	-626	-752	6.40E-02
31	10.0	0	75	0	9.83	15.2	-367	-558	2.88E+01
32	10.0	1.0	75	0	9.76	15.2	-334	-451	4.05E+03
33	12.5	0	75	0	12.38	14.8	-568	-694	1.60E+00
34	12.5	1.0	75	0	12.28	15.2	-584	-654	2.77E+03
35	13.5	0	75	0	13.30	15.3	-640	-787	9.38E-01
36	13.5	1.0	75	0	13.28	15.7	-626	-752	3.68E+02

表3.4.2-2 試験片目視観察結果

試験 No	目視観察
Run 1	電気的な焼け現象
Run 2	黒さび発生
Run 7	緑さび様の腐食と電気的な焼け現象
Run 8	局部腐食及び全面腐食でぼろぼろに腐食
Run 10	局部腐食様で黒さび発生
Run 12	軽く局部腐食
Run 17	電気的な焼け様の変色
Run 22	全面腐食および局部腐食
Run 24	局部腐食様に周囲が腐食
Run 25	電気的な焼け様変色
Run 26	電気的な焼け様に強く変色
Run 27	電気的な焼け様変色
Run 31	電気的な焼け様変色
Run 32	全面腐食および局部腐食
Run 33	電気的な焼け様変色
Run 34	全面腐食および局部腐食
Run 36	一部局部腐食
その他のRun	顕著な腐食は認められず

表3.4.2-3 アノード電流の時間依存性

試験No	試験条件				近似結果 (指数項n)
	pH	硝酸イオン濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV vs. NHE)	
Run3	12.5	0	室温	-300	-1.3
Run5	13.5	0	室温	-300	-1.0
Run6	13.5	1.0	室温	-300	-1.1
Run9	12.5	0	室温	0	-0.56
Run17	13.5	0	50	-300	-1.5
Run21	12.5	0	50	0	-0.72
Run35	13.5	0	75	0	-0.58

指数項n :  $I(A/m^2) = C \cdot t^n$

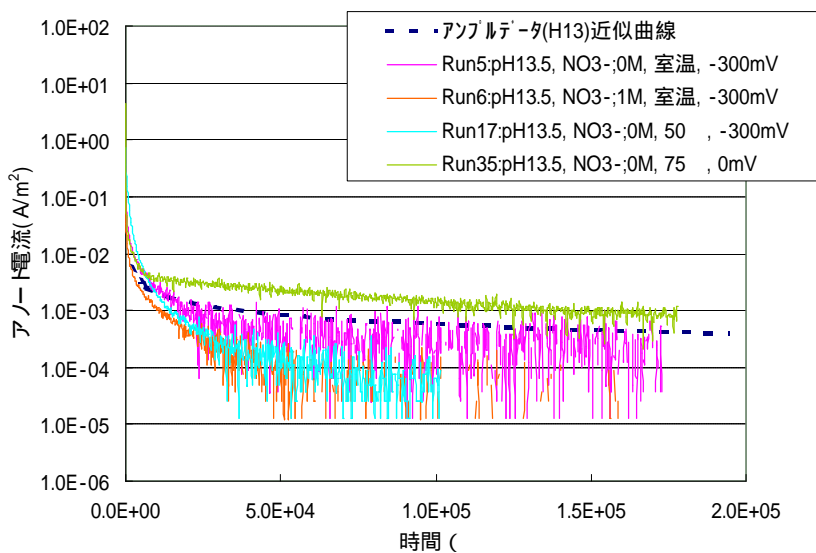
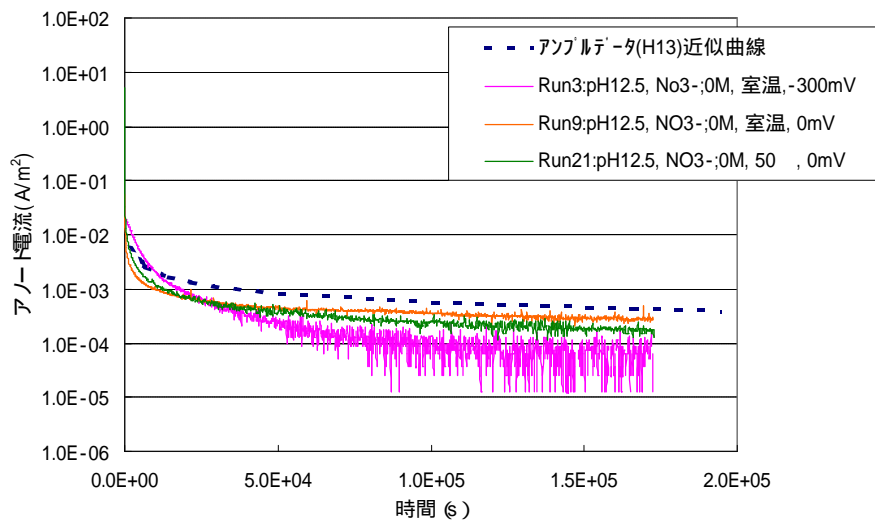


図3.4.2-1 アノード電流の経時変化

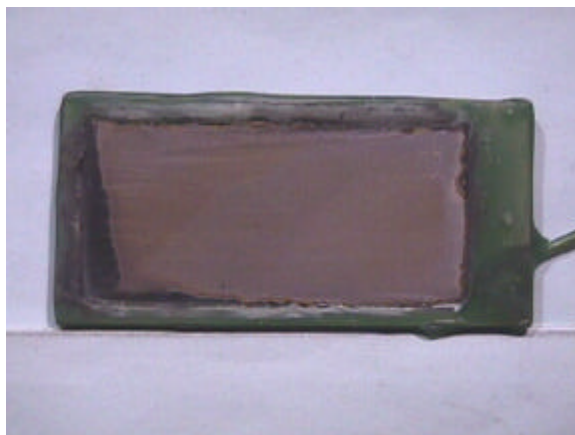
測定パラメータ pH : 12.5, 13.5  
 硝酸イオン(M) ; 0, 1  
 電位(mV) ; 0, -300  
 温度( ) ; 室温, 50, 75

点線は研究結果(H13年度アノード試験 ; pH12.5, 50 )に基づく近似曲線：  
 $I = 3.7E-1 \cdot t^{-0.56}$





電氣的焼け現象 (Run1の試験後の試験片)



黒さび腐食 (Run2の試験後の試験片)



電氣的焼けと緑さび様 (Run7試験後試験片)

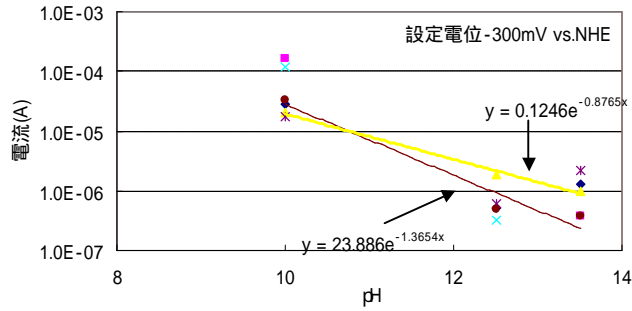


全面腐食 (Run8の試験後の試験片)

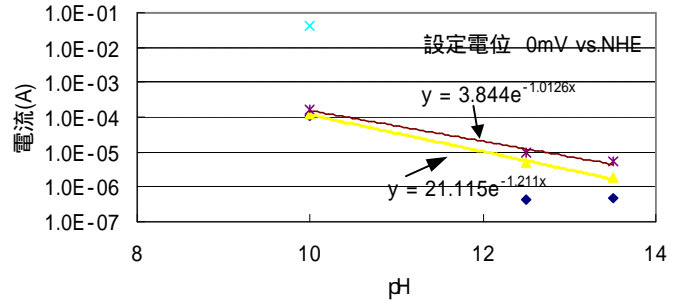


局部腐食 (Run10の試験後の試験片)

図3.4.2-2 アノード試験後の特徴的な腐食外観

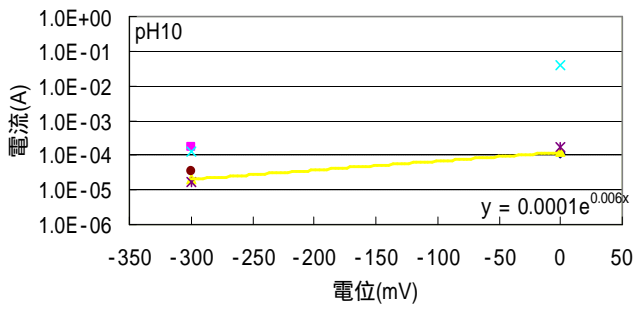


◆ NO3 0M 17 -300mV    ◆ NO3 1M 17 -300mV    ▲ NO3 0M 50 -300mV  
 × NO3 1M 50 -300mV    × NO3 0M 75 -300mV    ● NO3 1M 75 -300mV

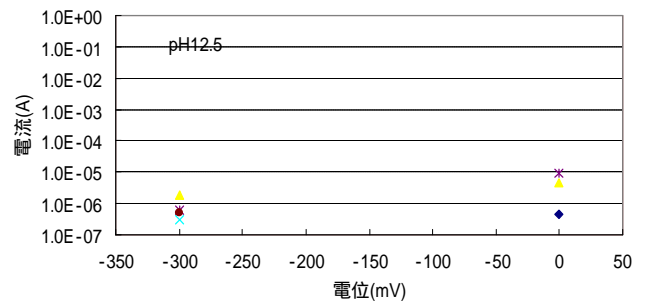


◆ NO3 0M 17 0mV    ◆ NO3 1M 17 0mV    ▲ NO3 0M 50 0mV  
 × NO3 1M 50 0mV    × NO3 0M 75 0mV    ● NO3 1M 75 0mV

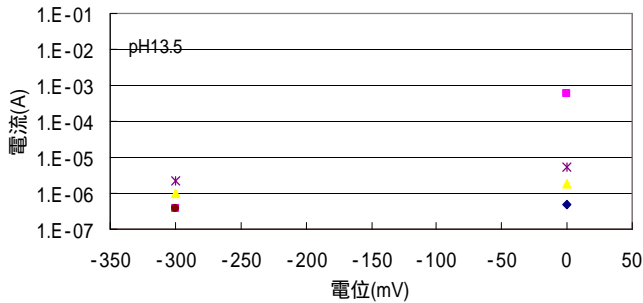
図3.4.2-3 アノード電流のpH依存性



◆ NO3 0M 17 pH10    ◆ NO3 1M 17 pH10    ▲ NO3 0M 50 pH10  
 × NO3 1M 50 pH10    × NO3 0M 75 pH10    ● NO3 1M 75 pH10



◆ NO3 0M 17 pH12.5    ◆ NO3 1M 17 pH12.5    ▲ NO3 0M 50 pH12.5  
 × NO3 1M 50 pH12.5    × NO3 0M 75 pH12.5    ● NO3 1M 75 pH12.5



◆ NO3 0M 17 pH13.5    ◆ NO3 1M 17 pH13.5    ▲ NO3 0M 50 pH13.5  
 × NO3 1M 50 pH13.5    × NO3 0M 75 pH13.5    ● NO3 1M 75 pH13.5

図3.4.2-4 アノード電流の電位依存性

## 3.4.3 自然浸漬電位の測定

自然電位測定結果を図3.4.3-1～3に示す。電位の測定結果を表3.4.3-1に示す。

自然電位は、初期の数時間は変化が大きいが、その後、ほぼ一定の値を示していた。同じ濃度、温度では、pHが高いほど負の電位を示していた。

表3.4.3-1 自然電位の測定結果

試験 No	試験パラメータ				電位 (mV vs NHE)	
	pH	温度 ( )	硝酸イオン濃度 (M)	亜硝酸イオン濃度 (M)	初期	1.728 × 10 <sup>5</sup> s
1	10.0	50	1.0		-518	-453
2	10.0	50	0		-619	-664
3	12.5	50	1.0		-697	-624
4	12.5	室温	0		-727	-754
5	12.5	室温	1.0E-1		-689	-696
6	13.5	75	1.0E-1		-778	-765
7	12.5	50		1.0E-1	-523	-509

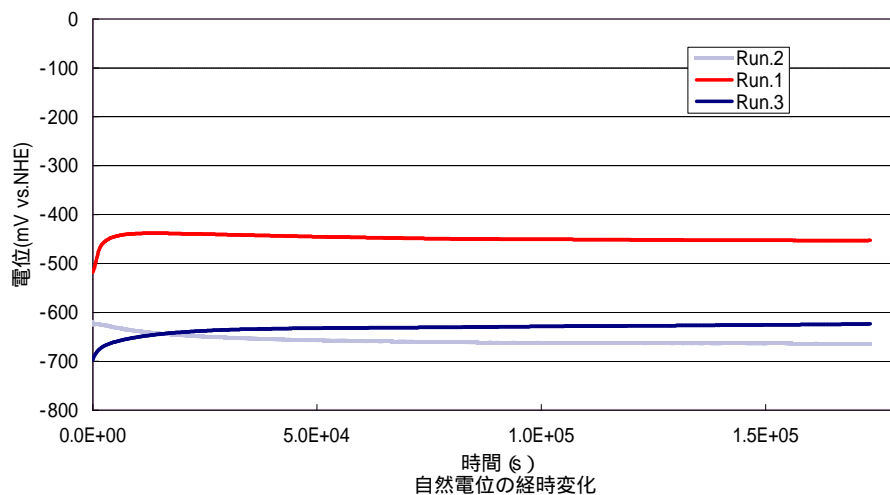


図3.4.3-1 自然浸漬電位の経時変化

Run1: pH10.0, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 1M, 50、Run2: pH10.0, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0M, 50、Run3: pH12.5, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 1M, 50

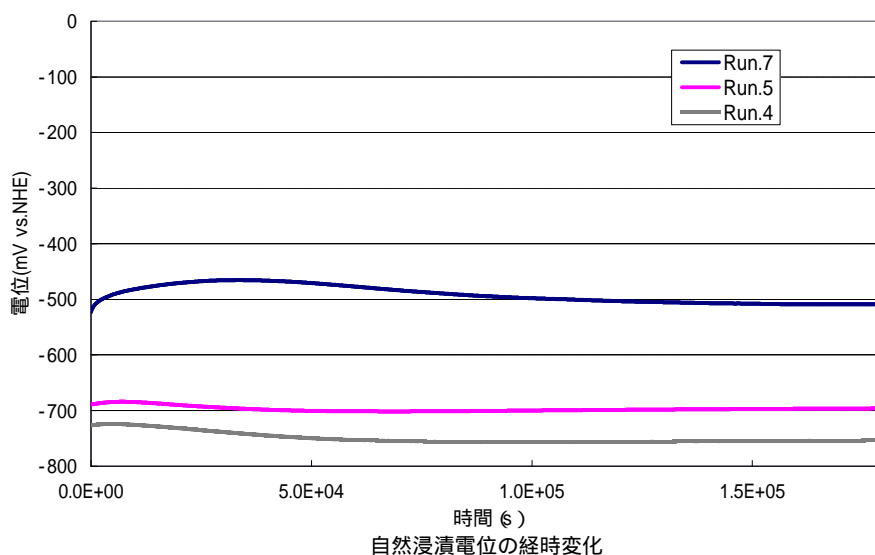


図3.4.3-2 自然浸漬電位の経時変化

Run4 : pH12.5, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0M, 室温、Run5 : pH12.5, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 10<sup>-1</sup>M, 室温、Run7 : pH12.5, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 10<sup>-1</sup>M, 50

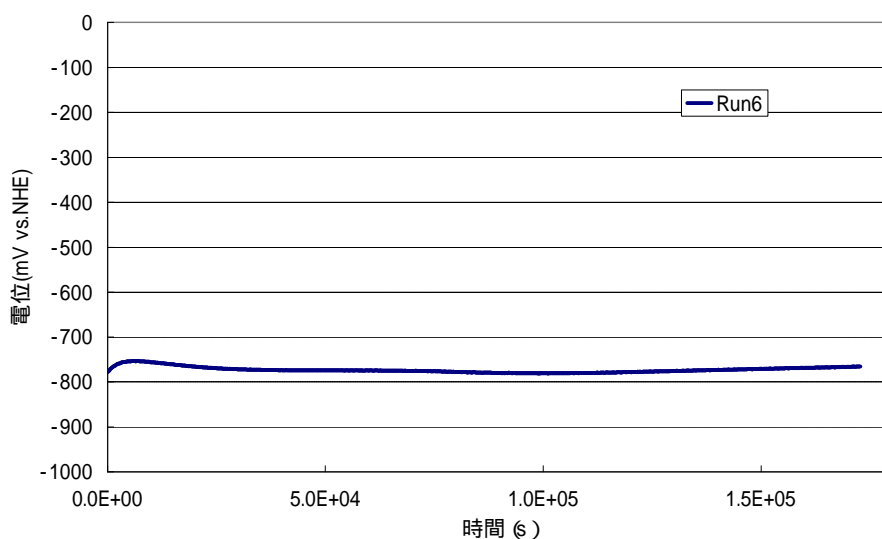


図3.4.3-3 自然浸漬電位の経時変化

Run6 : pH13.5, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 10<sup>-1</sup>M, 75

### 3.5 試験結果のまとめ

#### (1) 試験方法1：カソード定電位保持試験

硝酸イオン及び亜硝酸イオンの濃度、温度、溶液のpHをパラメータとして、炭素鋼を電極に定電位電解を行うことにより、炭素鋼表面における硝酸イオン及び中間還元生成物の分解反応速度を調査した結果、以下のことがわかった。

##### pHの影響

硝酸の還元反応では、反応率の対数とpHとはほぼ直線関係にあることがわかった。したがって硝酸イオンの反応速度に関するpHの依存性は水素イオン濃度のべき乗に依存すると考えられた。

##### 濃度の影響

硝酸イオンの初期濃度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{M}$ の範囲では、初期濃度によらず反応率はほぼ一定で、影響はほとんど認められないため、解析では反応率は初期濃度に依存しないものとして取り扱えると考えられた。

##### 温度の影響

電位によって反応率が異なるが、温度に対する依存性は、ばらつきの範囲内でほぼ一定と見られる結果であった。

#### (2) 試験方法2：アノード定電位保持試験

アノード定電位分極試験を、-300mVと0mVに電位を設定して実施した。電位、pHによって腐食挙動が異なり、不働態化の観察されるケースも存在した。pH10.0では、電位、硝酸イオンの有無による変化が顕著であったが、pH12.5及び13.5の-300mV設定では、不働態化によると推定される低い電流値を示し、表面も金属色ないし黒錆色の状況であった。0mVでは、硝酸イオンの存在により、これらの系でも腐食の進展が認められた。

pHが高くなるほど、アノード電流が小さくなる傾向が認められ、いっぽう温度は試験の範囲内で影響が認められなかった。

#### (3) 自然浸漬電位の測定

各試験条件における自然浸漬電位を測定した。いずれの系でも数時間経過後は一定値に収斂し、硝酸イオンの有無あるいは濃度を反映した電位を示した。

### 3.6 反応速度論を考慮した硝酸塩類の変遷挙動解析

#### 3.6.1 基本的な考え方

##### (1) 本検討の目的

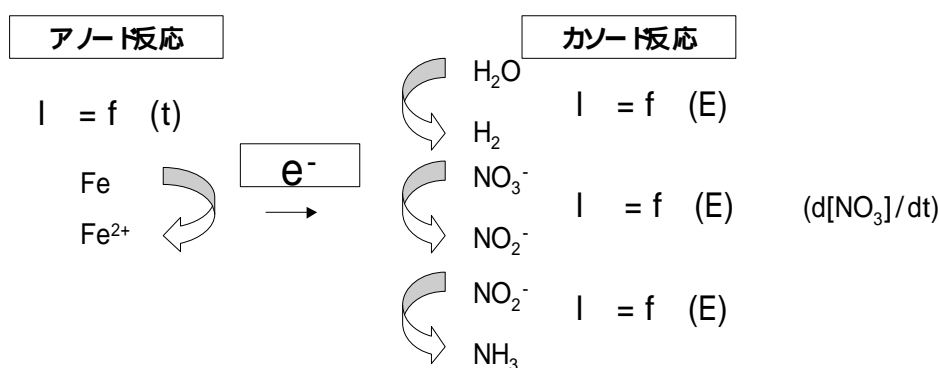
平成 13 年度に JNC で開発された"NEON"のアルゴリズムに準拠したモデルに従い解析した。すなわち、アノード反応とカソード反応のつりあいを、電位を媒介にして求め、金属鉄上の反応の時間変化をシミュレーションするモデルとした。今回は、そのモデルを拡張するため、平成 14 年度に新たに得られるデータに基づき、温度、pH の影響を取り入れたモデルを作成する。

##### (2) NEON の概要

高アルカリ溶液中の金属鉄共存下における硝酸塩の還元反応を、鉄の溶解反応による電子供給（アノード反応）と水の分解による水素発生、硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元および亜硝酸イオンのアンモニアへの還元（カソード反応）による電子の消費とのバランスであると考える。

アノード電流を  $I_a$  とし、カソード側のそれぞれの反応によって生じる電流を、 $I_{H_2}$ 、 $I_{NO_3^-}$  および  $I_{NO_2^-}$  とすると、これらの電流は電位の関数であるとともに、電極上ではアノード電流とカソード電流は釣り合っている。

$$I_a = I_{H_2} + I_{NO_3^-} + I_{NO_2^-} = f_a(E) + f_{H_2}(E) + f_{NO_3^-}(E) + f_{NO_2^-}(E)$$



それぞれの反応の電位依存性が関数化できれば、それを代入して上式を解くと、その系の電位が求まる。電流値は反応量に対応するため、電位が求まるとそれぞれの関数からその瞬間の各物質の変化量が求まり、結果として、トータルの反応の時間変化を追跡できることになる。

JNC において、温度 50℃、pH12.5 の条件下で検討された結果を受け、本検討では、温度および pH の影響を取り入れてモデルを拡張することを目的とした。

## 3.6.2 元になるデータ

解析に用いることのできるデータとして、定電位試験、動電位分極およびアンプル試験結果がある。アノード、カソードの各反応について、実験データの対応を表 3.6-1 に示す。

表 3.6-1 パラメータフィッティングに使用するデータ

要素		使用するデータ
アノード		<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸塩非共存系のアンプル試験の水素発生量</li> <li>pH : 10.0, 12.5, 13.5</li> <li>温度( ) : 50</li> </ul>
カソード	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸イオンの定電位試験</li> <li>初期濃度(M) : <math>1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}</math></li> <li>pH : 10.0, 12.5, 13.5</li> <li>温度( ) : 室温, 50, 75</li> </ul>
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>亜硝酸イオンの定電位試験</li> <li>同上</li> </ul>
	水素	<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸塩非共存系の動電位分極曲線データ</li> <li>pH : 12.5</li> <li>温度( ) : 17, 50, 80</li> </ul>

## 3.6.3 各影響因子の関数化

## (1) アノード側

平成 13 年度 JNC の解析では、硝酸塩非共存系における腐食試験結果を元に、鉄腐食に伴うアノード電流変化を解析した。



この反応が電位に無関係に時間に依存すると仮定して、水素発生量の時間変化から時間  $t$  (s) に対する電流密度  $I$  (A/m<sup>2</sup>) の関係を表す次の式が導かれた。

基本式

$$I = k \cdot t^n \quad (3.6-2)$$

導かれた式

$$I = 3.7 \times 10^{-1} \cdot t^{-0.56} \quad (3.6-3)$$

今回は、さらに pH10.0 および 13.5 の実験結果（平成 13 年 3 月 JNC 請負契約調査報告書「硝酸塩変遷挙動及びガス発生に関する試験」：30 日データ、平成 14 年 3 月「金属の長期腐食速度の取得及び炭素の化学形態の同定」）を加え、pH の影響を考慮した。上記試験での、30 日、60 日および 90 日後の水素発生量測定結果を基に電気量を計算し、その時間変化を式(3.6-2)の積分形である式(3.6-4)に pH の影響を考慮してフィッティングした。

$$C = \frac{1}{n+1} k' \cdot f(pH) \cdot t^{n+1} \quad (3.6-4)$$

(ここに示す  $k'$  は、ファラデー定数、電子数を考慮した電流密度ベースの値である)

より具体的には、式(3.6-4)の両辺の対数を取り、 $\log(C)$ 、 $\log(t)$ 、 $\log(H^+)$  に関する線形方程式に変形し、 $\log(t)$  および pH を説明変数、 $\log(C)$  を目的変数とする線形回帰分析を行い、係数を求めた。

表 3.6-2 に用いたデータとフィッティング結果を示す。電流の対数と pH が比例関係にあると考えられたことから、次の式が得られた。



$$I = 5.52 \times 10^2 \cdot [H^+]^{0.207} \cdot t^{-0.631} \quad (3.6-5)$$

(ただし、温度は 50 である)

## (2) カソード側

カソード側は、硝酸イオンの還元および亜硝酸イオンの還元および水の電解による水素発生が解析対象となる。

### (a) 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元反応

#### (i) 式の整理

平成 14 年度には、pH と温度をパラメータに加え、炭素鋼を電極とした硝酸イオン溶液および亜硝酸イオン溶液の定電位試験が追加された。

3.6.1 の検討結果から、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元反応速度は一次反応に従うことを仮定した。

$$d[NO_3^-]/dt = -k[NO_3^-] \quad (3.6-6)$$

また、その速度に及ぼす、 $pH (= -\log[H^+])$ 、温度および電位の影響を調べた。そこで、これら因子の影響を考察するにあたり、それぞれの因子は独立しており相互作用は無視できるとし、次の式を仮定した。

$$d[NO_3^-]/dt = -k[NO_3^-] = -f(pH) \cdot g(T) \cdot h(E) \cdot [NO_3^-] \quad (3.6-7)$$

すなわち、pH、温度および電位一定の元で、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元速度を一次反応で整理して反応速度定数  $k$  を得る。その  $k$  に対する pH、温度および電位による影響を関数化することにより反応速度に関する各パラメータの影響を考慮した実験式が導かれる。

ここで、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元反応速度に対する各パラメータの影響については、3.4.1(3)で検討した結果から、以下のように考える。

反応速度の対数と pH が比例することから pH の影響は、水素イオンのべき乗で表されると仮定する。

$$k \propto [H^+]^a \quad (3.6-8)$$

温度の影響は、3.4.1(3)で検討した結果から、今回の実験結果の範囲では無視できると考えた。

反応速度に対する電位の影響は大きく、平成 13 年度の検討結果も考慮して、Tafel 型の依存性を示すと考える。

$$k \propto \exp(-b \cdot E) \quad (3.6-9)$$

以上をまとめると、式(3.6-10)および(3.6-11)のようになる。

$$k = a \cdot [H^+]^a \cdot \exp(-b \cdot E) \quad (3.6-10)$$

$$d[NO_3^-]/dt = -k[NO_3^-] = -a \cdot [H^+]^a \cdot \exp(-b \cdot E) \cdot [NO_3^-] \quad (3.6-11)$$

a は、比例定数である。標準条件の pH および電位を pH<sub>0</sub> (= -log [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>) および E<sub>0</sub> とおき、そのときの反応速度定数を k<sub>0</sub> とすると、上記の式は次のように変形できる。この式は、比例定数として標準条件の k<sub>0</sub> を使うことができるので、標準条件を基準にしたパラメータ変化を考える場合は、この式が理解しやすい。

$$\begin{aligned} d[NO_3^-]/dt &= -k_0 \cdot ([H^+]/[H^+]_0)^a \cdot \exp\{-b \cdot (E - E_0)\} \cdot [NO_3^-] \\ &= -k_0 \cdot (10^{-(pH - pH_0)})^a \cdot \exp\{-b \cdot (E - E_0)\} \cdot [NO_3^-] \end{aligned} \quad (3.6-12)$$

式(3.6-10)の関係を用いてパラメータの影響を整理するため、まず各測定条件下で反応速度定数 k を求めた。その結果を表 3.6-3 および 3.6-4 に示す。次に、これら反応速度定数 k に対する pH および電位の依存性を関数化した。

添付資料 5 に、これら k を求めたときの濃度の時間変化に関するプロットデータを示す。

## (D) pH の影響

図 3.6-1 に硝酸イオンおよび図 3.6-2 に亜硝酸イオンについて、反応速度定数  $k$  と pH の関係を検討した結果を示す。この結果から、初期濃度  $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 、室温、電位-850mV において求めた反応速度定数  $k$  の自然対数( $\ln(k)$ )と pH の関係を直線近似したところ次の式が導かれた。

$$\text{硝酸イオン} \quad \ln(k) = -0.6736 \cdot pH - 7.1945 \quad (3.6-13)$$

$$\text{亜硝酸イオン} \quad \ln(k) = -0.6381 \cdot pH - 7.2159 \quad (3.6-14)$$

pH は水素イオン濃度の逆数の常用対数 ( $-\log[\text{H}^+]$ )であることから、上記の式を水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の自然対数の式に直すと以下のようなになる。

$$\text{硝酸イオン} \quad \ln(k) = (0.6736/\ln(10)) \cdot \ln[\text{H}^+] - 7.1945 \quad (3.6-15)$$

$$\text{亜硝酸イオン} \quad \ln(k) = (0.6381/\ln(10)) \cdot \ln[\text{H}^+] - 7.2159 \quad (3.6-16)$$

したがって、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応速度定数の水素イオン濃度に対する依存性は次のようなべき乗関数で表せることになる。

$$\text{硝酸イオンの反応速度定数 } k \quad [\text{H}^+]^{0.6736/\ln 10} = [\text{H}^+]^{0.293} \quad (3.6-17)$$

$$\text{亜硝酸イオンの反応速度定数 } k \quad [\text{H}^+]^{0.6381/\ln 10} = [\text{H}^+]^{0.277} \quad (3.6-18)$$

## (H) 電位の影響

図 3.6-3 および図 3.6-4 に反応速度定数と電位の関係を検討した結果を示す。初期濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$  および  $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 、温度 50 の条件について Tafel 型の依存性を仮定して  $k$  の自然対数と電位の関係を直線近似することにより、電位の影響を表す次の式が導かれた。

$$\text{硝酸イオン} \quad \ln(k) = -0.0302 \cdot E - 42.435 \quad (3.6-19)$$

$$\text{亜硝酸イオン} \quad \ln(k) = -0.0181 \cdot E - 31.5231 \quad (3.6-20)$$

したがって、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応速度定数に対する電位の依存性は次の関数形で表せることになる。

$$\text{硝酸イオンの反応速度定数} \quad k \propto \exp(-0.0302 \cdot E) \quad (3.6-21)$$

$$\text{亜硝酸イオンの反応速度定数} \quad k \propto \exp(-0.0181 \cdot E) \quad (3.6-22)$$

## (二) 実験式の結合

pH および電位依存性について上記の関係が得られたことから、これらを結合して式(3.6-11) または(3.6-12)の形で実験式にまとめる。

ここで、試験データの中心条件である pH12.5 および電位-850mV、初期濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$  および  $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$  の試験結果の平均値を  $k_0$  と設定することにする。

$$d[NO_3^-]/dt = k_0 \cdot (10^{-(pH-12.5)})^a \cdot \exp\{-b \cdot (E + 850)\} \cdot [NO_3^-] \quad (3.6-23)$$

または、

$$\begin{aligned} d[NO_3^-]/dt &= k[NO_3^-] = a \cdot [H^+]^a \cdot \exp(-b \cdot E) \cdot [NO_3^-] \\ a &= k_0 / \left\{ (10^{-12.5})^a \cdot \exp(+850 \cdot b) \right\} \end{aligned} \quad (3.6-24)$$

## (b) 水素発生

平成 13 年度 JNC 解析結果に準拠し、硝酸塩非共存系における動分極測定結果を利用した。元になった動分極曲線を図 3.6-5 に示す。この結果から、電流値と電位の関係を次式で仮定し、係数 を求めた。

$$I = k \cdot \exp(-aE) \quad (3.6-25)$$

さらに係数 は温度に関わらず一定と仮定し、同一電位における電流の温度依存性を Arrhenius 型に近似した。表 3.6-5 に電位-880mV の電流値を示す。これから、次の式が得られた。

$$I = 1.16 \times 10^{-20} \cdot \exp\left(\frac{-5030}{T}\right) \cdot \exp(-0.0610E) \quad (3.6-26)$$

(ただし、T は絶対温度である)

表 3.6-2 硝酸非共存系におけるアンプル試験結果からのアノード電流の pH 依存性に関する解析結果

元になるデータ 水素ガス発生量のデータ

Time		水素ガス発生量 (mol)		
Time(d)	Time(s)	pH10.0	pH12.5	pH13.5
30	2.5920E+06	1.7E-04	3.7E-05	6.7E-05
90	7.7760E+06	2.8E-04	4.5E-05	5.8E-05
180	1.5552E+07	5.4E-04	8.0E-05	8.0E-05

回帰式導出のための変換データ

log(t)	pH	log(電気量(C))	推算値
6.414	10.0	1.526	1.549
6.891	10.0	1.735	1.725
7.192	10.0	2.014	1.836
6.414	12.5	0.849	1.031
6.891	12.5	0.935	1.207
7.192	12.5	1.191	1.318
6.414	13.5	1.111	0.824
6.891	13.5	1.049	1.000
7.192	13.5	1.191	1.111

回帰統計	
重相関 R	0.892
重決定 R2	0.795
補正 R2	0.727
標準誤差	0.203
観測数	9

$I = kt^n \cdot [H^+]^m$  の積分形は、  
 Coulomb量 =  $(1/(n+1)) \cdot k \cdot t^{(n+1)} \cdot [H^+]^m$   
 両辺の対数をとると  
 $\log(\text{Coulomb量})$   
 $= \log((1/(n+1)) \cdot k) + (n+1) \log(t) - m \cdot \text{pH}$

分散分析表

	自由度	変動	分散	観測された分散比	有意 F
回帰	2	9.6E-01	4.8E-01	1.2E+01	8.6E-03
残差	6	2.5E-01	4.1E-02		
合計	8	1.2E+00			

	係数	標準誤差	t	P-値	下限 95%	上限 95%
切片	1.3E+00	1.5E+00	8.1E-01	4.5E-01	-2.5E+00	5.0E+00
X 値 1	3.7E-01	2.1E-01	1.7E+00	1.3E-01	-1.5E-01	8.9E-01
X 値 2	-2.1E-01	4.6E-02	-4.5E+00	4.1E-03	-3.2E-01	-9.5E-02

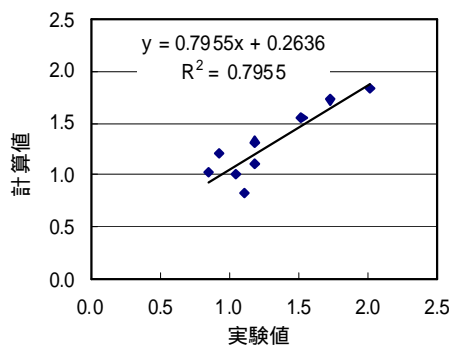
上式から、

$$10^{1.25464} = k / (n+1),$$

$$n+1 = 0.368637,$$

$$m = 0.2071,$$

$$I (A/m^2) = 5.52E + 2 \cdot [H]^{0.2071} \cdot t^{-0.631}$$



計算値と実験値の比較

表 3.6-3 カソード定電位試験から求めた硝酸イオンの反応速度定数一覧表

試験 No	pH	金属材料	初期 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV vs NHE)	反応速度定数 k <sup>*1</sup> (1/s)
1	10.0	炭素鋼	1.0E-02	17	-770	3.70E-07
2	10.0	炭素鋼	1.0E-01	17	-770	2.06E-07
3	12.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-770	7.76E-09 4.79E-08
4	12.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-770	1.17E-08
5	13.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-770	1.64E-08 2.74E-08
6	13.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-770	2.67E-09
7	10.0	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	1.34E-06
8	10.0	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	6.81E-07
9	12.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	8.62E-08
10	12.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	1.28E-07
11	13.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	1.24E-07
12	13.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	8.11E-08
13	12.5	炭素鋼	1.0E-03	17	-850	1.44E-07 1.04E-06
14	12.5	炭素鋼	3.0E-03	17	-850	6.26E-07 5.67E-07
15	12.5	炭素鋼	3.0E-02	17	-850	2.37E-07
16	12.5	炭素鋼	3.0E-01	17	-850	1.77E-07
17	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-770	1.76E-07
18	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-770	7.98E-08
19	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-770	1.50E-08
20	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-770	1.54E-09
21	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-850	3.29E-07
22	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-850	2.63E-07
23	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-850	2.65E-07 1.21E-07
24	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-850	1.10E-08
25	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-770	6.58E-07 1.12E-07
26	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-770	1.96E-07
27	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-770	9.97E-08
28	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-770	1.44E-08
29	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-850	7.76E-07
30	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-850	2.53E-07
31	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-850	1.10E-07
32	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-850	1.01E-08

\*1 複数のデータは確認のための再実験データを含む。

表 3.6-4 カソード定電位試験から求めた亜硝酸イオンの反応速度定数一覧表

試験 No	pH	金属材料	初期 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 濃度 (M)	温度 ( )	電位 (mV vs NHE)	反応速度定数 k <sup>*1</sup> (1/s)
33	10.0	炭素鋼	1.0E-02	17	-710	1.91E-07
34	10.0	炭素鋼	1.0E-01	17	-710	5.97E-08
35	12.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-710	5.07E-09
36	12.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-710	5.61E-09
37	13.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-710	1.11E-08
38	13.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-710	2.98E-09
39	10.0	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	1.07E-06
40	10.0	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	2.46E-07
41	12.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	3.08E-07
42	12.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	2.18E-07
43	13.5	炭素鋼	1.0E-02	17	-850	1.30E-07
44	13.5	炭素鋼	1.0E-01	17	-850	9.38E-08
45	12.5	炭素鋼	1.0E-03	17	-850	1.07E-06 3.69E-07
46	12.5	炭素鋼	3.0E-03	17	-850	7.90E-07 6.01E-07
47	12.5	炭素鋼	3.0E-02	17	-850	2.88E-07
48	12.5	炭素鋼	3.0E-01	17	-850	3.57E-07
49	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-710	1.64E-07
50	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-710	8.93E-08
51	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-710	1.14E-08
52	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-710	5.57E-09
53	10.0	炭素鋼	1.0E-02	50	-850	7.86E-07
54	10.0	炭素鋼	1.0E-01	50	-850	2.36E-07
55	12.5	炭素鋼	1.0E-02	50	-850	1.27E-07
56	12.5	炭素鋼	1.0E-01	50	-850	8.02E-08
57	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-710	2.38E-07
58	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-710	6.06E-08
59	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-710	2.29E-07
60	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-710	2.31E-08
61	10.0	炭素鋼	1.0E-02	75	-850	1.01E-06
62	10.0	炭素鋼	1.0E-01	75	-850	2.30E-07
63	12.5	炭素鋼	1.0E-02	75	-850	2.77E-07
64	12.5	炭素鋼	1.0E-01	75	-850	1.04E-07

\*1 複数のデータは確認のための再実験データを含む。

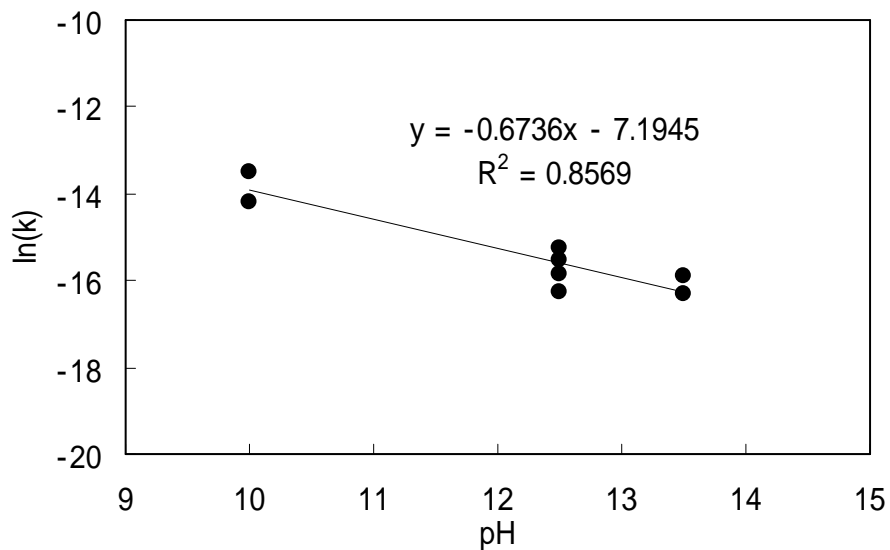


図 3.6-1 反応速度定数と pH の関係 (硝酸イオンの系)

(設定温度：室温, 初期硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{M}$ , 電位：-850mV)

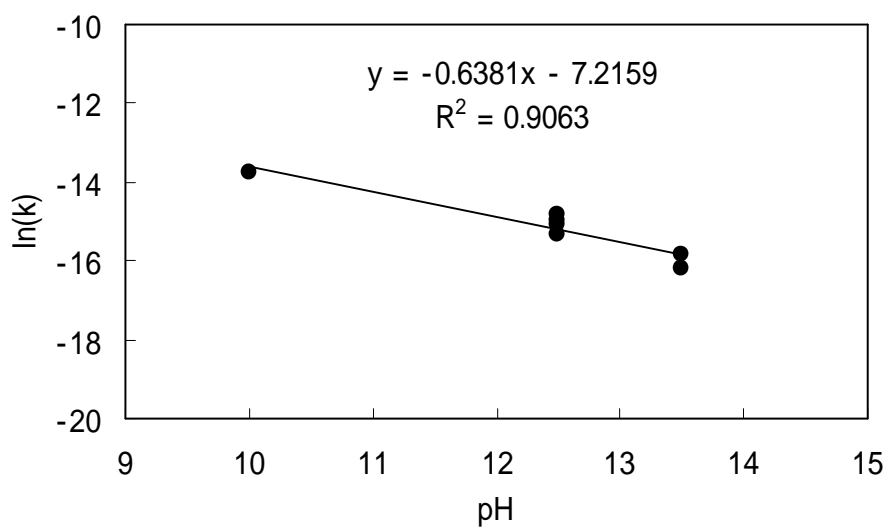


図 3.6-2 反応速度定数と pH の関係 (亜硝酸イオンの系)

(設定温度：室温, 初期亜硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{M}$ , 電位：-850mV)



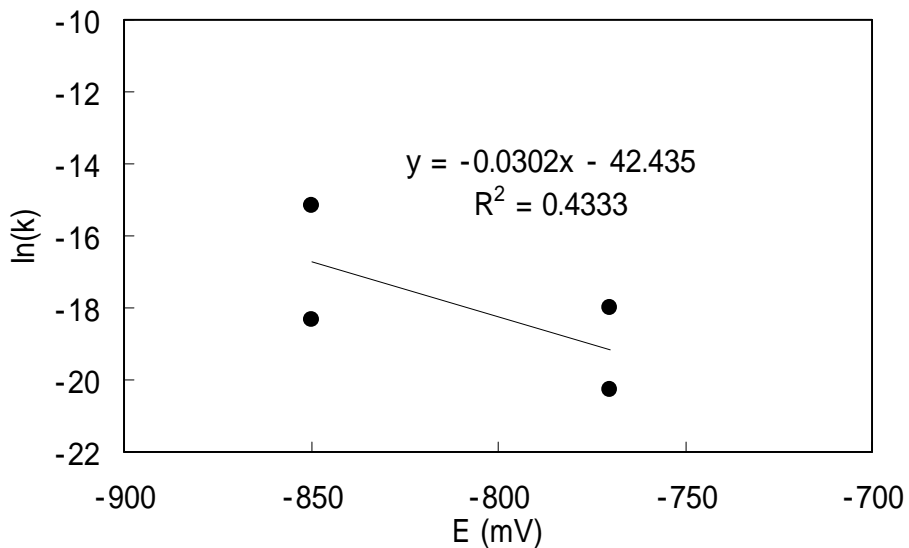


図 3.6-3 反応速度定数と電位の関係（硝酸イオンの系）

（設定温度：50℃，初期硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$  M，pH：12.5）

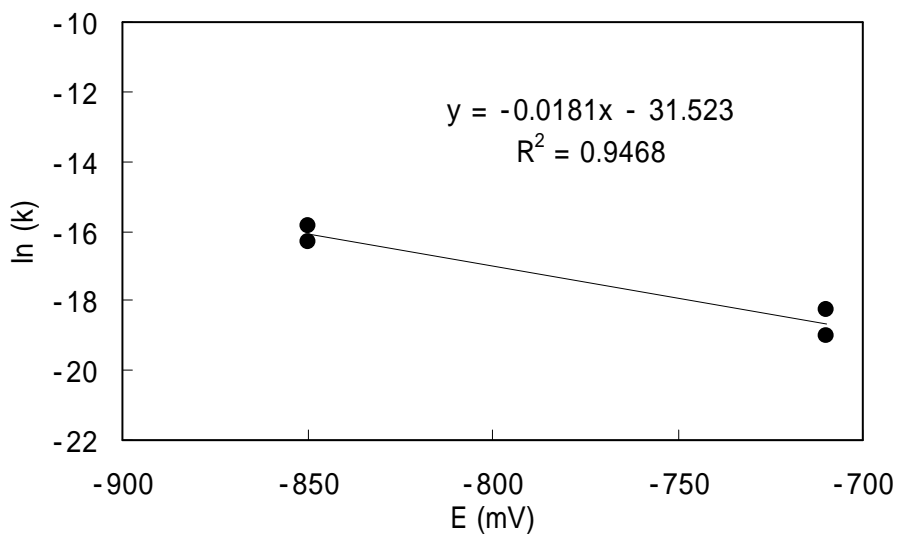


図 3.6-4 反応速度定数と電位の関係（亜硝酸イオンの系）

（設定温度：50℃，初期亜硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$  M，pH：12.5）

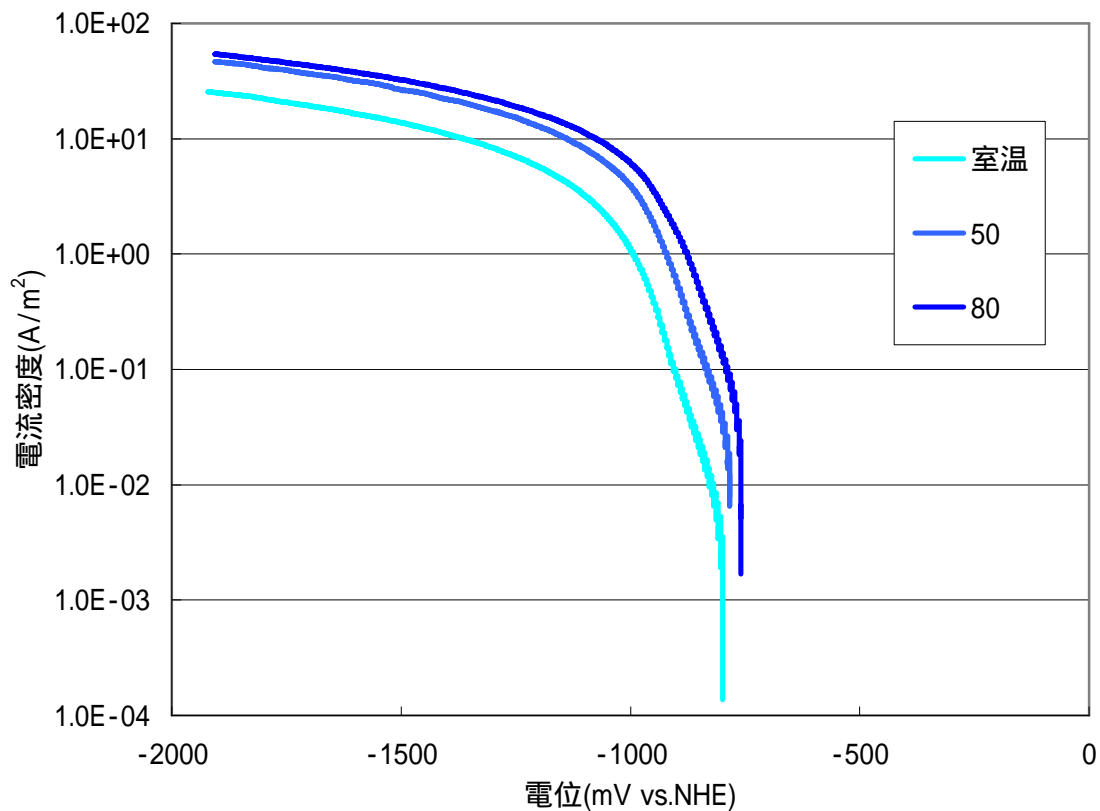


図 3.6-5 水素ガス発生に関する電位依存性と温度依存性  
pH 12.5, 硝酸塩非共存系

表 3.6-5 特定電位における電流値と温度の関係

測定温度 ( )	-880mV vs NHE における 電流値 (A/m <sup>2</sup> )
17	4.85E-02
50	3.43E-01
80	1.05E-00

### 3.6.4 アンブル試験を用いた解析モデルの検証

#### (1) パラメータの確認

以上検討したモデルを用いて、温度依存性および pH 依存性を織り込んだ形で、50、pH10.0, 12.5, 13.5 の条件下における硝酸塩の変遷過程をシミュレートした。その結果をアンブル試験のデータと比較した。

計算には、JNC から提供されたプログラムをアレンジして利用した。表 3.6-6 に、アノードおよびカソード反応に関する式をまとめた。

#### (2) プログラム

JNC より提供されたプログラムのソルバー部分に今回得られた表 3.6-6 に示した式を織り込み再構成した。

#### (3) 比較結果

硝酸塩初期濃度  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  および  $1.0 \text{M}$  の 2 条件下において、pH10.0, 12.5, 13.5 (試験期間中 pH は一定と仮定した) における、硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアの生成量の経日変化をシミュレートした。図 3.6-6 が  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、図 3.6-7 が  $1.0 \text{M}$  の結果である。

図 3.6-6 の  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  の計算結果を見ると、pH が低い方が硝酸塩の変遷が進む様子で、硝酸イオンの低下量やアンモニアの発生量などの時間変化は、かなり実験結果と似た様子を示している。亜硝酸イオンは、実験結果では 30 日で極大を迎えたような印象に見えるが、計算結果から、測定データのない 30 日よりも前の初期過程で亜硝酸イオンの生成量が大きかった可能性も示唆しているとも考えられ、矛盾した結果ではない。いずれにしても、数十日を越えた時点からは減少気味に推移する様子が再現された。

一方、初期濃度  $1.0 \text{M}$  においては、硝酸イオンの濃度低下は相対的に少なく、アンモニアおよび亜硝酸イオンの生成量の時間変化もあまり見られなかった。硝酸イオンの相対的な変遷割合が低い点など、全体的には実験結果と一致した傾向となったものの、亜硝酸イオンとアンモニアの生成量のバランスについては異なる結果となった。

表 3.6-6 フィッティングされた反応速度式とパラメータのまとめ

項目		フィッティングされた反応速度式とパラメータ
アノード	鉄の溶解	$I = 5.52 \times 10^2 \cdot [H^+]^{0.207} \cdot t^{-0.631}$
カソード	水の分解	$I = 1.16 \times 10^{-16} \cdot \exp\left(\frac{-5030}{T}\right) \cdot \exp(-0.0610E)$
	硝酸イオンの還元	$I = 1.50 \times 10^{-7} \cdot \exp(-0.0302E) \cdot [H^+]^{0.293} \cdot [NO_3^-]$
		$k = 6.21 \times 10^{-15} \cdot \exp(-0.0302E) \cdot [H^+]^{0.293}$
	亜硝酸イオンの還元	$I = 4.55 \times 10^{-3} \cdot \exp(-0.0181E) \cdot [H^+]^{0.277} \cdot [NO_2^-]$
		$k = 6.28 \times 10^{-11} \cdot \exp(-0.0181E) \cdot [H^+]^{0.277}$

I : 電流密度 [A/m<sup>2</sup>] (nFV/S·d[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/dt) , n : 反応に関与する電子数(=2 または 6)、  
 F : ファラデー定数(C/A)(=9.65 × 10<sup>4</sup>) , V : 溶液体積(dm<sup>3</sup>)(=2.0 × 10<sup>-1</sup>) ,  
 S : 電極表面積(m<sup>2</sup>)(=1.6 × 10<sup>-3</sup>)  
 t : 時間(s) , T : 温度(K) , k : 反応速度定数(1/s) , E : 電極電位(mV vs NHE) ,  
 [H<sup>+</sup>] : 水素イオン濃度(=10<sup>-pH</sup>) , [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] , [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] : 硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度(M)

参考 平成 13 年度 JNC 設定パラメータ

項目		フィッティングされた反応速度式とパラメータ
アノード	アンプル試験より	$I = 3.7 \times 10^{-1} \cdot t^{-0.56}$
カソード	水の分解	$I = 6.0 \times 10^{-13} \cdot \exp(-0.0307E)$
	硝酸イオンの還元	$I = 5.62 \times 10^{-12} \cdot \exp(-0.0301E) \cdot [NO_3^-]$
	亜硝酸イオンの還元	$I = 1.93 \times 10^{-6} \cdot \exp(-0.0200E) \cdot [NO_2^-]$

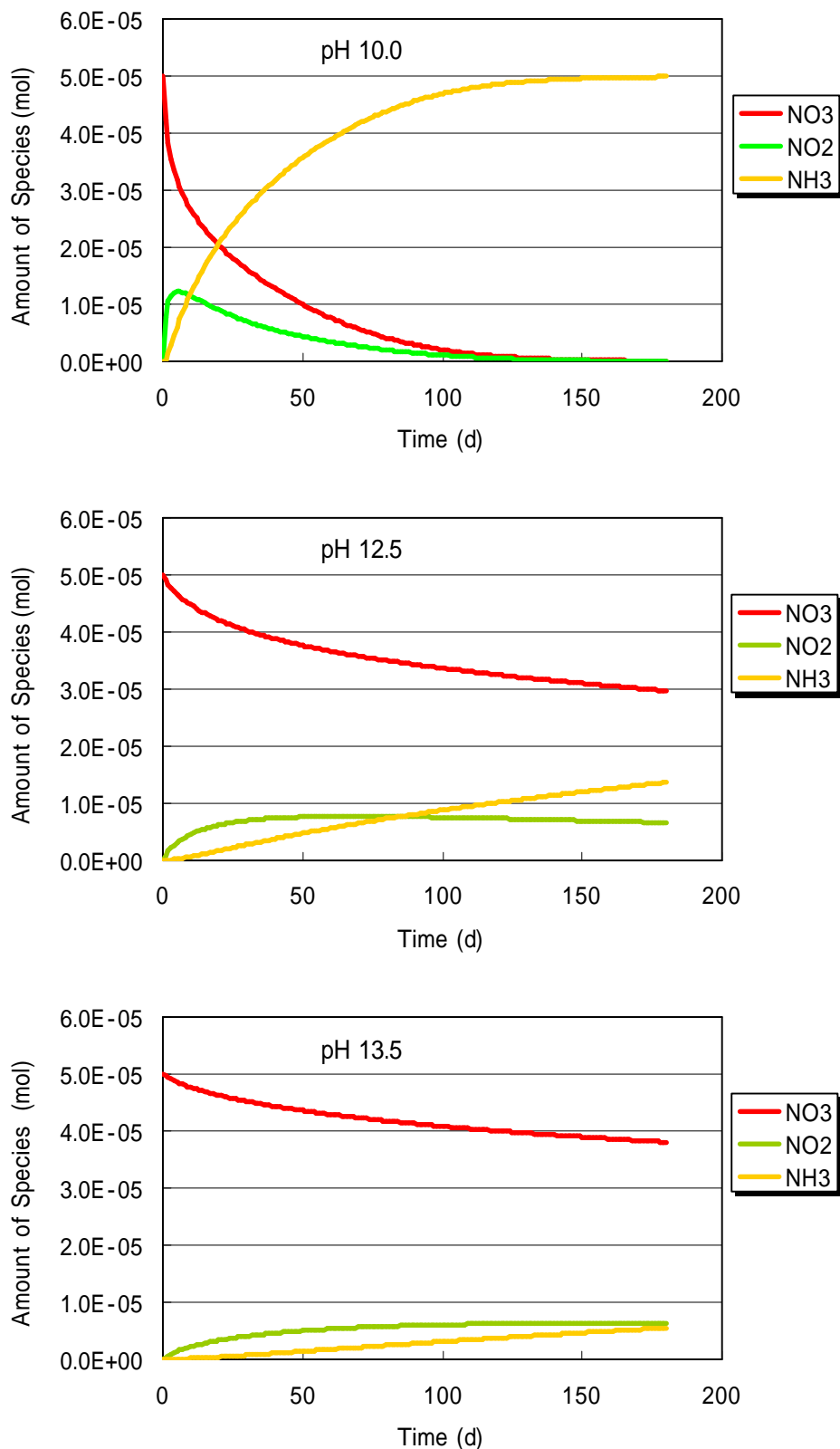


図 3.6-6 アンプル試験のシミュレーション結果  
 (初期硝酸イオン濃度  $1.0 \times 10^{-3}$  M)

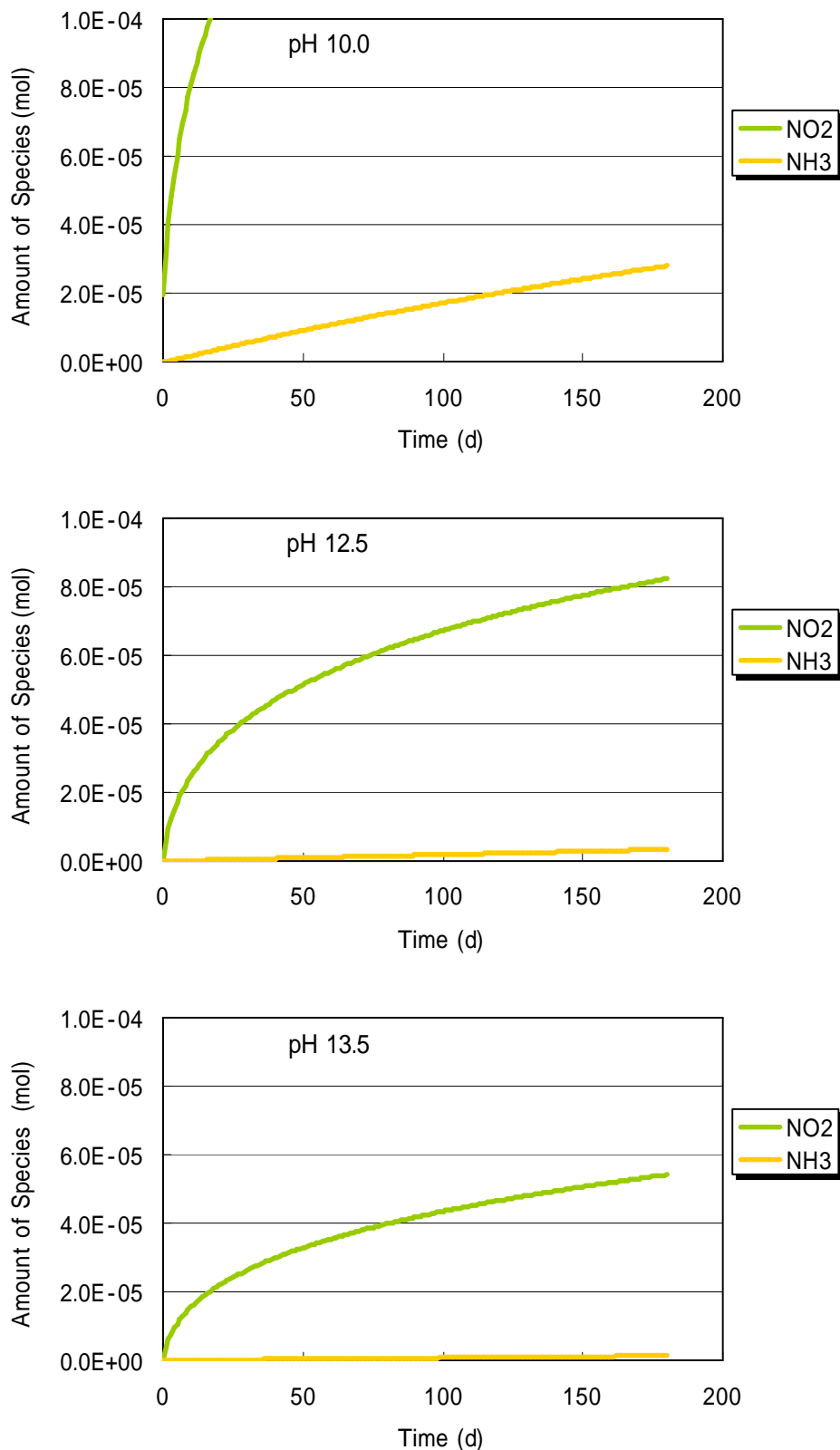


図 3.6-7 アンプル試験のシミュレーション結果  
 (初期硝酸イオン濃度 1.0 M)

### 3.6.5 考察

#### (1) アンブル試験のシミュレーション結果と実験結果の比較

図 3.6-6 に示したように、初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  のアンブル試験のシミュレーション結果は実験結果の傾向を非常に良く再現している。今回、パラメータフィッティングに用いたデータがアンブル試験の試験条件である 50 の実験データを含み、また、初期濃度も  $1.0 \times 10^{-3} \text{M} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{M}$  をカバーする範囲のデータが含まれていることも、両者の良好な一致をもたらしたものと思われる。

一方で、図 3.6-7 に示した初期硝酸塩  $1.0 \text{ M}$  においても、硝酸イオンがほとんど減少しない結果が再現されており、初期硝酸塩濃度が高いと変遷割合が少なくなる実験結果とよく対応しているといえるものの、亜硝酸イオンとアンモニアの生成量のバランスが実験結果と異なる傾向が見られている。これについては、今後、想定される処分環境における硝酸塩濃度が相当な高濃度であることから、さらに改善が必要と考えられる。考えられる改善項目を以下に示す。

#### パラメータ導出のための濃度範囲を拡大した実験

今回、パラメータ導出に用いた実験の中には、最大で初期濃度  $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$  までのデータが含まれている。したがって、濃度範囲をさらに高濃度側にシフトさせた基礎実験を追加し、より高範囲の実験データに対してフィッティングをすることにより改善される可能性がある。

#### 活量補正

濃度依存性に関係のある反応速度モデル以外の因子の一つとして、活量補正の影響が考えられる。Debye-Huckel 理論等の溶液論によれば、イオン強度が高くなるほどイオンの活量係数は低くなることが多く、速度論的な現象がイオンの活量により成り立っているとすると、濃度で表した結果は活量で示された結果より大きい値になる。したがって、今回のように高濃度において実験結果より高めのシミュレーション結果を改善する方向には行きがたいと思われる。

#### 濃度依存性を取り入れた反応速度モデルの設定

今回用いた反応速度式は、反応速度定数の中に濃度項が入らない形の一次反

応速度を仮定している。すなわち、高濃度の場合でも低濃度の場合と同じ反応率で反応が進むということになり、反応する絶対量は濃度が高いほど多くなる。しかし、定電位試験の結果を見ると、還元反応速度定数に初期濃度依存性があるとみなせなくてはならない結果となっており濃度依存性を考慮した解析の必要性が示唆される。

## (2) 濃度依存性を考慮した試解析

以下に、濃度依存性を考慮した解析検討の試みを示す。

アンブル試験の  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  の実験結果と  $1.0 \text{M}$  の実験結果（図 2-16 および図 2-17）を比較すると、亜硝酸イオンとアンモニアの発生量がいずれの系においても約  $1 \times 10^{-5}$  モル程度となっている。初期濃度が 1000 倍異なることから、生成率あるいは反応速度で比較すると、両者においてそのまま約 1000 倍の違いがあることを意味する。NEON のモデルでは、温度、pH 一定の場合、電位により還元反応速度が変化する。したがって、硝酸イオンが高濃度における電位シフトも一因となりうる。しかしながら、同時に亜硝酸イオンの反応速度も低下しアンモニアの生成速度も低下することとなり、電位の変化だけでは説明が難しいと考えられる。

平成 13 年度報告書表 3-12 から、アンブル試験  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  の実験結果では 180 日目の硝酸から亜硝酸 + アンモニアへの反応率は約 27% である。一次反応速度を仮定した場合の反応速度定数をこの値から求めると、 $k = \ln(1-0.27)/(180 \text{ 日}) = 2.0 \times 10^{-8} (\text{s}^{-1})$  となる。この値は、定電位試験で得た硝酸イオンの反応速度にほぼ対応する値である。したがって、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  の反応は定電位試験で観測した値に近い形で反応が進んでいると考えられる。また、還元生成物同士の生成量の比がほぼ等しいということから、反応が高濃度側で飽和している可能性が考えられる。

反応が濃度により飽和していることをモデル的に表す方法として、 $n$  次反応を仮定したモデルおよび吸着サイトにおける反応律速を仮定したモデルによる試解析を行なった。以下に、その結果を示す。



## (a) 検討モデル 1 反応次数を仮定して濃度依存性を考慮したフィッティング

反応挙動に濃度依存性がある場合には、数値解析的には硝酸イオンや亜硝酸イオンの濃度に対する 次反応を仮定したうえでのパラメータフィッティングが考えられる。反応速度に対する硝酸イオンや亜硝酸イオン濃度の影響を次であると仮定して、式(3.6-6)に対して濃度項に のべき乗を入れた式を考える。

$$d[NO_3^-]/dt = -k[NO_3^-]^a \quad (3.6-27)$$

この微分方程式の解析解は次のようになる。(煩雑さを避けるため  $x = [NO_3^-]$  とした)

$$(x^{1-a} - x_0^{1-a})/(1-a) = kt \quad (3.6-28)$$

一次反応と異なり、反応速度に対して初期濃度  $x_0$  の項が消えない。次反応を仮定し、 を適当に設定すると、定電位試験結果で得られる実験結果の各時刻における濃度と初期濃度から式(3.6-28)により  $k$  を求めることができる。このとき、各実験データから計算された  $k$  の値は が不適切だとばらつくが、色々な値を設定して計算した  $k$  の値のばらつきが最も少ないときの が、実験結果を最もよく説明している次数であると考えられる。濃度範囲を広くとった -850mV、室温、pH12.5 の条件のデータについて上記の方法で整理してみた。その結果を表 3.6-7 および 3.6-8 に示す。 の値を 0~2 程度まで変化させた時の結果を硝酸イオンと亜硝酸イオンの定電位試験結果について示している。(なお、一次の場合は、一次反応速度式  $k = \ln(x/x_0)/t$  を使う)

硝酸イオン、亜硝酸イオンいずれも、0~1 次の間に  $k$  のばらつきが最小となる が存在していることがわかる。次数が 1 より低いということは、高濃度における反応率が低濃度の反応率よりも低くなることを示している。ここでは を 0.7 次または 0.5 次と仮定してアンプル試験を模擬した計算を行なってみた。なお、 $k$  の絶対値については、今後のさらなる実験データの充実を待つべきであると考え、濃度依存性について次数を仮定するにとどめた。そこで、 $k$  の値

は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  の時の反応速度が一次反応速度を仮定したときの値に近くなるように、次のように換算した。

$$\begin{aligned} d[1mM]/dt &= -k_{a=n}[1mM]^n = -k_{a=1}[1mM] \\ \therefore k_{a=n} &= (10^{-3})^{1-n} k_{a=1} \end{aligned} \quad (3.6.29)$$

上記の式において、 $10^{-3}$  としたところを  $10^{-2}$  とすれば、濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$  において一次反応速度で得られる反応プロファイルに近いものが得られる（厳密には初速度のみ等しい）。

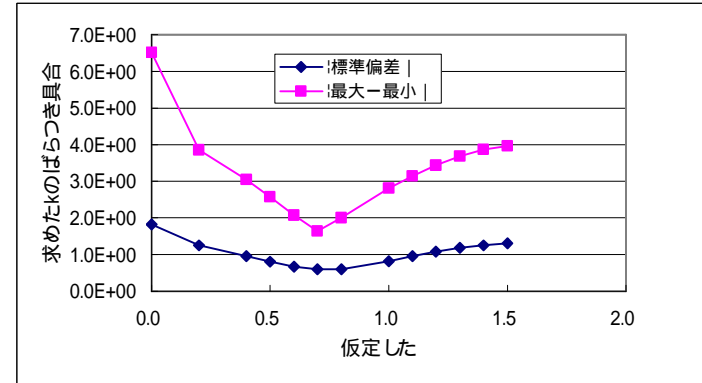
以上のような仮定において、濃度の 0.7 次と 0.5 次を仮定した計算を行なった結果を図 3.6-8 に示す。結果は、硝酸イオンと亜硝酸イオンの両方について 0.5 または 0.7 次を仮定した結果と、硝酸イオンのみに次数を考慮して亜硝酸イオンについては 1 次のままとした 4 通りの計算結果を示した。

次数を下げることで、 $1.0 \text{M}$  の亜硝酸イオンおよびアンモニアの生成量が先の計算結果に比べ低下する結果となった。しかしながら、定電位試験結果の中でフィッティングした 0.7 次よりも 0.5 次の方がより実験結果に近く、また、亜硝酸イオンについては一次にとどめた方が実験結果により近い結果となった。定電位試験の解析では、最大濃度  $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$  の実験データを元に行っているため、 $1.0 \text{M}$  への外挿は難しかったものと思われる。より濃度の高いところでは、さらに濃度の影響が大きくなるものと思われる。次数によるべき乗表現による解析方法は、Freundlich 型の吸着式を仮定した固体表面反応にも用いられることから、硝酸塩の還元反応についても表面反応サイトへの吸着過程がからんだ反応であることを示唆している。

表 3.6-7 濃度依存性を考慮したデータ整理 硝酸イオンの定電位試験結果

pH 12.5, E=-850mV, 室温, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の実験

Run	T ( )	Time (s)	E (mV)	pH	C <sub>0</sub> (M)	C <sub>t</sub> (M)
9	17	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-02	9.87E-03
9	17	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-02	9.84E-03
10	17	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-01	9.85E-02
10	17	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-01	9.78E-02
13	17	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-03	9.79E-04
13	17	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-03	9.74E-04
14	17	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-03	2.80E-03
14	17	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-03	2.69E-03
15	17	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-02	2.92E-02
15	17	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-02	2.92E-02
16	17	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-01	2.95E-01
16	17	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-01	2.91E-01



各時刻におけるk試算値

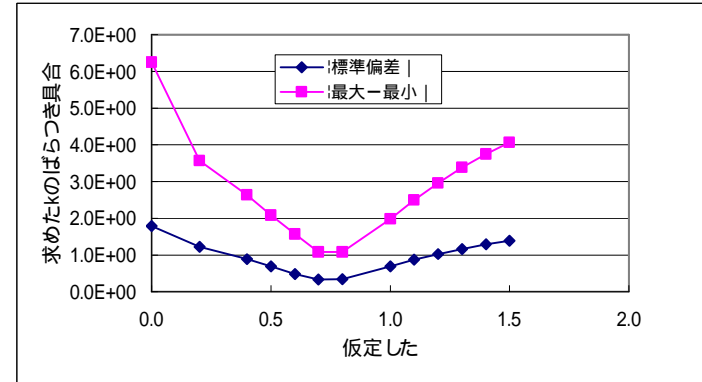
Run	仮定した													
	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	
41	-1.86E-09	-4.67E-09	-1.17E-08	-1.86E-08	-2.95E-08	-4.69E-08	-7.43E-08	1.87E-07	-2.96E-07	-4.70E-07	-7.46E-07	-1.18E-06	-1.88E-06	
41	-9.00E-10	-2.26E-09	-5.69E-09	-9.03E-09	-1.43E-08	-2.27E-08	-3.60E-08	9.07E-08	-1.44E-07	-2.28E-07	-3.62E-07	-5.74E-07	-9.10E-07	
42	-2.09E-08	-3.31E-08	-5.26E-08	-6.63E-08	-8.35E-08	-1.05E-07	-1.33E-07	2.10E-07	-2.65E-07	-3.34E-07	-4.21E-07	-5.30E-07	-6.68E-07	
42	-1.30E-08	-2.06E-08	-3.28E-08	-4.13E-08	-5.21E-08	-6.56E-08	-8.27E-08	1.31E-07	-1.66E-07	-2.09E-07	-2.63E-07	-3.32E-07	-4.18E-07	
45	-2.98E-10	-1.19E-09	-4.74E-09	-9.46E-09	-1.89E-08	-3.78E-08	-7.54E-08	3.01E-07	-6.01E-07	-1.20E-06	-2.40E-06	-4.79E-06	-9.57E-06	
45	-1.49E-10	-5.94E-10	-2.37E-09	-4.74E-09	-9.46E-09	-1.89E-08	-3.78E-08	1.51E-07	-3.01E-07	-6.02E-07	-1.20E-06	-2.40E-06	-4.80E-06	
46	-2.71E-09	-8.71E-09	-2.80E-08	-5.03E-08	-9.02E-08	-1.62E-07	-2.90E-07	9.34E-07	-1.67E-06	-3.00E-06	-5.39E-06	-9.66E-06	-1.73E-05	
46	-1.82E-09	-5.87E-09	-1.90E-08	-3.41E-08	-6.12E-08	-1.10E-07	-1.98E-07	6.39E-07	-1.15E-06	-2.07E-06	-3.71E-06	-6.67E-06	-1.20E-05	
47	-1.16E-08	-2.34E-08	-4.73E-08	-6.73E-08	-9.57E-08	-1.36E-07	-1.93E-07	3.91E-07	-5.56E-07	-7.91E-07	-1.12E-06	-1.60E-06	-2.27E-06	
47	-4.82E-09	-9.75E-09	-1.97E-08	-2.80E-08	-3.99E-08	-5.67E-08	-8.06E-08	1.63E-07	-2.32E-07	-3.30E-07	-4.69E-07	-6.66E-07	-9.48E-07	
48	-6.68E-08	-8.52E-08	-1.09E-07	-1.23E-07	-1.38E-07	-1.56E-07	-1.76E-07	2.25E-07	-2.54E-07	-2.86E-07	-3.23E-07	-3.65E-07	-4.12E-07	
48	-5.30E-08	-6.77E-08	-8.64E-08	-9.76E-08	-1.10E-07	-1.25E-07	-1.41E-07	1.80E-07	-2.03E-07	-2.29E-07	-2.59E-07	-2.92E-07	-3.30E-07	
平均値	1.48E-08	2.19E-08	3.49E-08	4.58E-08	6.19E-08	8.69E-08	1.26E-07	-3.00E-07	4.87E-07	8.12E-07	1.39E-06	2.42E-06	4.29E-06	
標準偏差	1.82E+00	1.26E+00	9.63E-01	8.08E-01	6.72E-01	5.93E-01	6.05E-01	8.28E-01	9.61E-01	1.08E+00	1.18E+00	1.25E+00	1.31E+00	
最大-最小	6.51E+00	3.86E+00	3.04E+00	2.57E+00	2.08E+00	1.64E+00	2.01E+00	2.81E+00	3.14E+00	3.44E+00	3.69E+00	3.87E+00	3.96E+00	

$$k = - \left( \frac{x^{1-a}}{1-a} - \frac{x_0^{1-a}}{1-a} \right) / t \quad \text{ただし、} a = 1 \text{ のときは、} k = -(\ln(x) - \ln(x_0)) / t$$

表 3.6-8 濃度依存性を考慮したデータ整理 亜硝酸イオンの定電位試験結果

pH 12.5, E=-850mV, 室温, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Run	T ( )	Time (s)	E (mV)	pH	C <sub>0</sub> (M)	C <sub>t</sub> (M)
41	室温	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-02	9.68E-03
41	室温	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-02	9.47E-03
42	室温	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-01	9.73E-02
42	室温	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-01	9.62E-02
45	室温	7.200E+04	-850	12.5	1.00E-03	9.02E-04
45	室温	1.728E+05	-850	12.5	1.00E-03	8.29E-04
46	室温	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-03	2.75E-03
46	室温	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-03	2.61E-03
47	室温	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-02	2.92E-02
47	室温	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-02	2.85E-02
48	室温	7.200E+04	-850	12.5	3.00E-01	2.94E-01
48	室温	1.728E+05	-850	12.5	3.00E-01	2.82E-01



各時刻におけるk試算値

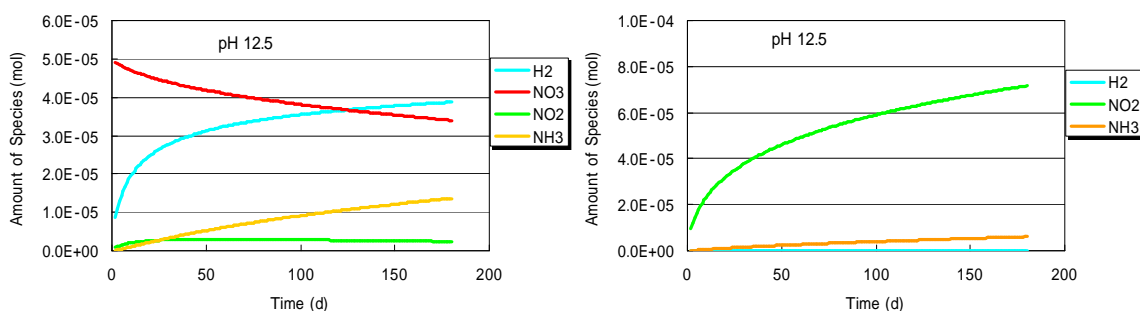
Run	仮定した													
	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	
41	-4.42E-09	-1.11E-08	-2.81E-08	-4.46E-08	-7.08E-08	-1.12E-07	-1.78E-07	4.49E-07	-7.13E-07	-1.13E-06	-1.80E-06	-2.85E-06	-4.53E-06	
41	-3.06E-09	-7.73E-09	-1.95E-08	-3.10E-08	-4.93E-08	-7.84E-08	-1.25E-07	3.15E-07	-5.00E-07	-7.94E-07	-1.26E-06	-2.01E-06	-3.19E-06	
42	-3.78E-08	-6.01E-08	-9.55E-08	-1.20E-07	-1.52E-07	-1.91E-07	-2.41E-07	3.83E-07	-4.83E-07	-6.09E-07	-7.68E-07	-9.68E-07	-1.22E-06	
42	-2.21E-08	-3.51E-08	-5.59E-08	-7.05E-08	-8.89E-08	-1.12E-07	-1.41E-07	2.25E-07	-2.84E-07	-3.58E-07	-4.52E-07	-5.70E-07	-7.19E-07	
45	-1.36E-09	-5.47E-09	-2.20E-08	-4.41E-08	-8.84E-08	-1.77E-07	-3.56E-07	1.43E-06	-2.87E-06	-5.75E-06	-1.15E-05	-2.31E-05	-4.64E-05	
45	-9.88E-10	-4.01E-09	-1.62E-08	-3.27E-08	-6.59E-08	-1.33E-07	-2.67E-07	1.08E-06	-2.18E-06	-4.39E-06	-8.85E-06	-1.78E-05	-3.59E-05	
46	-3.50E-09	-1.13E-08	-3.64E-08	-6.53E-08	-1.17E-07	-2.11E-07	-3.78E-07	1.22E-06	-2.19E-06	-3.93E-06	-7.06E-06	-1.27E-05	-2.28E-05	
46	-2.27E-09	-7.34E-09	-2.38E-08	-4.28E-08	-7.70E-08	-1.39E-07	-2.50E-07	8.09E-07	-1.46E-06	-2.62E-06	-4.72E-06	-8.50E-06	-1.53E-05	
47	-1.18E-08	-2.38E-08	-4.81E-08	-6.84E-08	-9.73E-08	-1.38E-07	-1.97E-07	3.98E-07	-5.66E-07	-8.05E-07	-1.14E-06	-1.63E-06	-2.31E-06	
47	-8.56E-09	-1.73E-08	-3.52E-08	-5.00E-08	-7.13E-08	-1.01E-07	-1.44E-07	2.93E-07	-4.17E-07	-5.93E-07	-8.44E-07	-1.20E-06	-1.71E-06	
48	-9.01E-08	-1.15E-07	-1.47E-07	-1.65E-07	-1.87E-07	-2.11E-07	-2.38E-07	3.04E-07	-3.43E-07	-3.87E-07	-4.37E-07	-4.94E-07	-5.58E-07	
48	-1.03E-07	-1.32E-07	-1.69E-07	-1.91E-07	-2.17E-07	-2.45E-07	-2.77E-07	3.55E-07	-4.02E-07	-4.54E-07	-5.14E-07	-5.82E-07	-6.58E-07	
平均値	2.41E-08	3.59E-08	5.80E-08	7.72E-08	1.07E-07	1.54E-07	2.33E-07	-6.05E-07	1.03E-06	1.82E-06	3.28E-06	6.04E-06	1.13E-05	
標準偏差	1.80E+00	1.23E+00	8.89E-01	6.89E-01	4.87E-01	3.37E-01	3.47E-01	6.91E-01	8.72E-01	1.03E+00	1.17E+00	1.29E+00	1.39E+00	
最大-最小	6.25E+00	3.57E+00	2.64E+00	2.08E+00	1.57E+00	1.08E+00	1.09E+00	1.99E+00	2.50E+00	2.97E+00	3.38E+00	3.75E+00	4.07E+00	

$$k = - \left( \frac{x^{1-a}}{1-a} - \frac{x_0^{1-a}}{1-a} \right) / t \quad \text{ただし、} a = 1 \text{ のときは、} k = -(\ln(x) - \ln(x_0)) / t$$

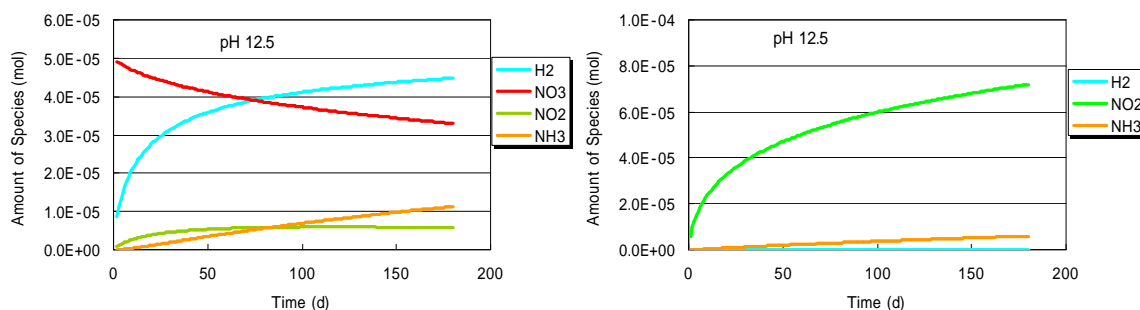
初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3}M$

初期硝酸塩 1.0M

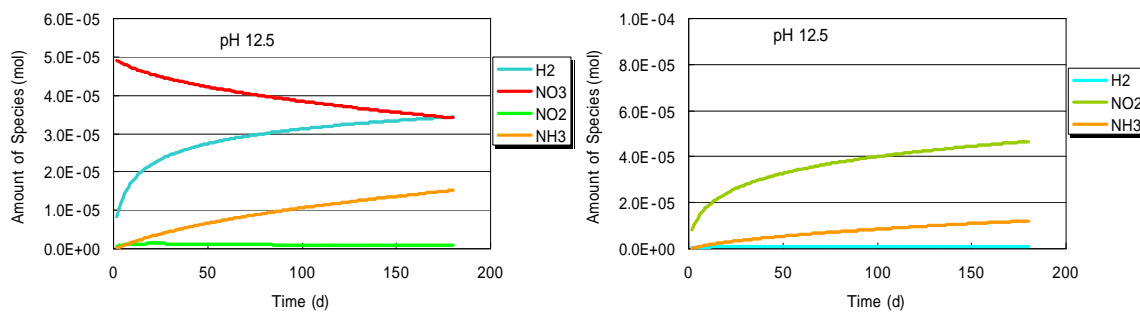
a) 硝酸イオン 0.7 次、亜硝酸イオン 0.7 次



b) 硝酸イオン 0.7 次、亜硝酸イオン 1.0 次



c) 硝酸イオン 0.5 次、亜硝酸イオン 0.5 次



d) 硝酸イオン 0.5 次、亜硝酸イオン 1.0 次

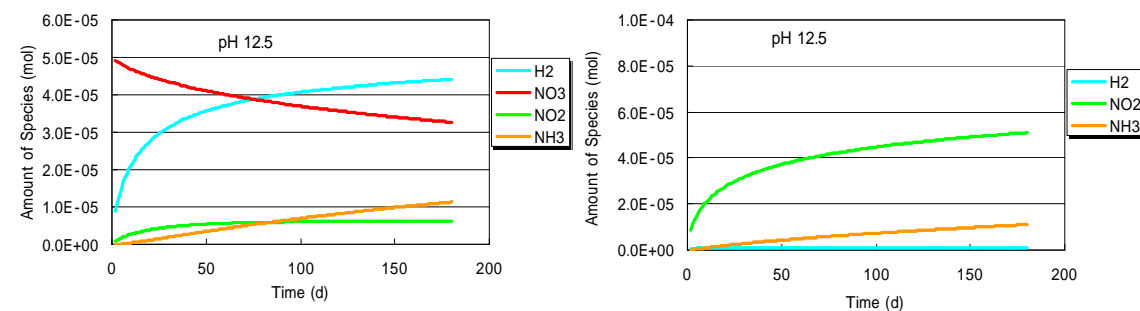


図 3.6-8 0.5 次および 0.7 次反応を仮定したシミュレーション結果

## (b) 検討モデル 2 吸着サイトにおける表面律速反応を仮定した解析

## (イ) 状況整理と検討の考え方

図 3.6-9 に pH12.5、温度 50 の条件における NEON の計算結果を、対応するアンプル試験の実験値とともに示す。また、同計算において得られた各時刻の電位を示す。

初期濃度 1.0M の場合の計算値と実測値における特徴的な違いは以下の通りである。

計算値も硝酸イオンの変化率が低下しており、実測値に対応している。実測値では、還元生成物である亜硝酸イオンとアンモニアの生成量がほぼ  $10^{-5}$  モル (0.050dm<sup>3</sup> の溶液でスタートしたときの絶対値) であるのに対し、計算値では、亜硝酸イオンが  $10^{-4}$  モルレベルに達し、アンモニアがほとんど発生していない。

同じく、実測値では、水素ガス発生量が  $10^{-7}$  モルレベルであるのに対し、計算値はさらにそれよりも 3 桁低い。

計算値では、電位の収束値が -500mV よりも高い。直接的な実測値は無いが、自然浸漬電位の測定値は高々 -600mV (表 3.4.3-1) であり、この電位は高すぎる。

NEON のアルゴリズムでは、初期硝酸塩濃度が高くてもアノードから供給される電子は一定であるのに対し、硝酸塩類のカソード反応は、 $d[\text{NO}_3]/dt = -k' \exp(-E) [\text{NO}_3]$  で表されるため、濃度  $[\text{NO}_3]$  の上昇による反応増を打ち消すように、電位  $E$  が正の方向に変化して個々のカソード反応量をアノード電流に見合うように変化させる。このアルゴリズムを考えると、のような「行き過ぎ」の状況は、計算において電位シフトが過剰に働いていることを示している。

以上のことから、この現象を改善するために、以下のような考え方で検討を進めた。

電位の過剰変化を抑制するため、初期硝酸塩濃度の上昇に伴う反応速度定数の低下を電位以外の要因も関係していると考えた。検討している反応が電極表面での反応であることから、電極表面への吸着過程が

影響していると考え、表面反応律速における反応速度式を用いることを考えた。その考えを適用すれば、反応量が電極表面の反応サイトの量で制限される状態をモデル化することにより高濃度において反応率が低下する（濃度が高くなったにも関わらず反応率が増えない）現象をモデル化することが可能と考えられる。

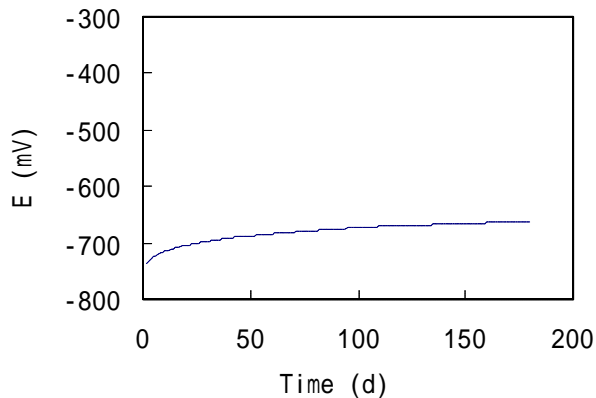
上記仮定の下で、収束電位を自然電位測定結果の-600mV、水素発生量を実測値に近い  $10^{-7}$  モルレベルに合わせるように吸着パラメータ等をフィッティングさせることを試みた。

一方で、亜硝酸イオンは、その分解反応速度を低下させすぎないようなパラメータフィッティングを考えた。今回検討する系は、亜硝酸イオンは硝酸イオンの還元により生成する。亜硝酸イオンの生成量は、硝酸イオンからの発生と自身のアンモニアへの変化の差として現れてくる。定性的には、反応にかかわる表面濃度が亜硝酸イオンについては高くなり、表面サイトから溶液への移行（表面からの脱離）よりも表面での反応が早くおきやすくなっていると考えるのが妥当と思われる。すなわち、表面への吸着定数が硝酸イオンより大きいものと考えられる。

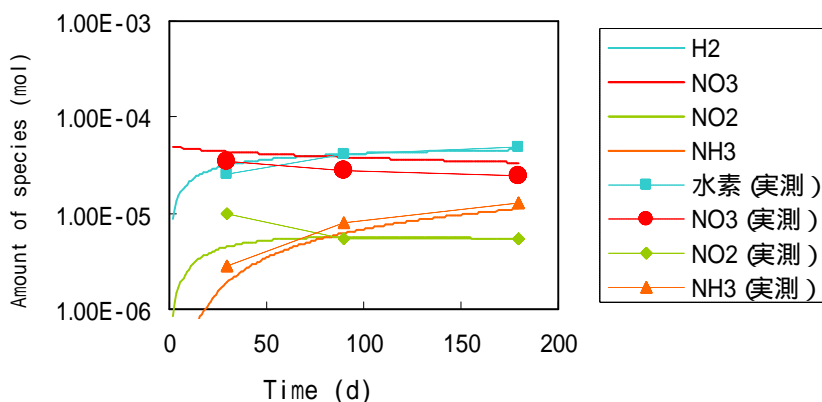
以上の考え方を基に検討した表面反応律速を仮定した反応速度式による解析結果を以下に示す。

(a) 初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

・ 電位

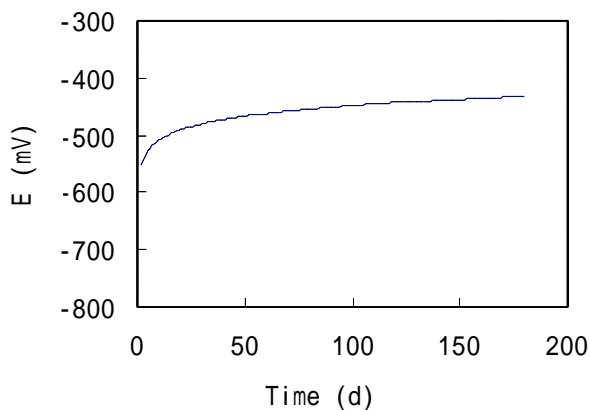


・ 水素及び硝酸塩類



(b) 初期硝酸塩 1.0M

・ 電位



・ 水素及び硝酸塩類

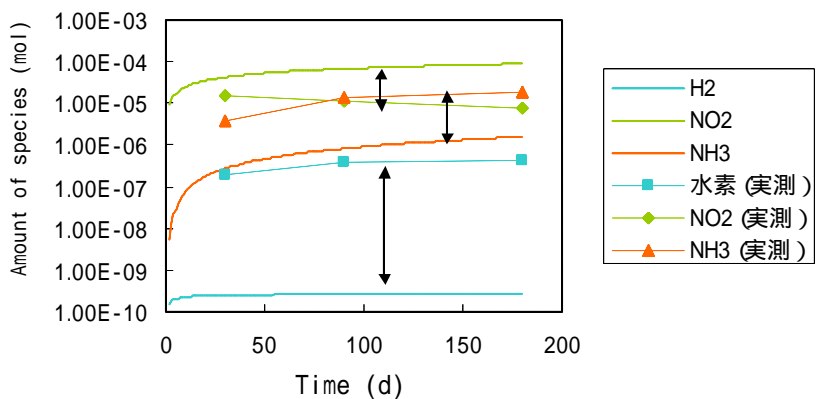


図 3.6-9 NEON の計算結果とガラス密封試験実測値の比較

( pH 12.5, 温度 50 )



## (D) 表面反応律速を仮定した反応速度式

触媒反応のような固体表面の吸着サイトでの反応に関する反応速度式としては、反応に関与する物質の種類、反応式およびその律速過程により様々な式が導かれている。本研究の電極反応の解析においては、表面反応律速を仮定した反応速度式を適用した。

$[\text{NO}_3^-]$   $[\text{NO}_2^-]$   $[\text{NH}_3]$  の逐次反応が右方向への不可逆反応と仮定すると、表面反応律速の場合の反応速度式は以下のように表される。以下、見やすくするため、 $A = \text{NO}_3^-$ ,  $B = \text{NO}_2^-$  とし、 $r_A$  および  $r_B$  は反応速度とする。

A, B 成分の吸着サイトが独立している場合

$$r_A = \frac{k_A \cdot q_A \cdot K_A [A]}{1 + K_A [A]} \quad (3.6-30)$$

$$r_B = \frac{k_B \cdot q_B \cdot K_B [B]}{1 + K_B [B]} \quad (3.6-31)$$

但し、 $A = \text{NO}_3^-$ ,  $B = \text{NO}_2^-$

A, B 成分が同一サイトに競争的に吸着する場合

$$r_A = \frac{k_A \cdot q \cdot K_A [A]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \quad (3.6-32)$$

$$r_B = \frac{k_B \cdot q \cdot K_B [B]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \quad (3.6-33)$$

但し、 $A = \text{NO}_3^-$ ,  $B = \text{NO}_2^-$  を表し、 $K_A, K_B$  は吸着平衡定数、 $q_A, q_B$  は飽和吸着濃度、 $k_A, k_B$  は電位および pH 影響関数を含む反応速度定数を表す。

具体的には、NEON の解析に用いる反応速度式を上記の式に置き換えて、電位の収束と反応量を計算することになる。

先に述べたように、実験結果と基礎解析結果の比較から、上記式において、硝酸イオンの吸着定数および亜硝酸イオンの吸着定数（上式においては、 $K_A$

および  $K_B$ ) はある程度の値を持ち、 $K_B > K_A$  であることを念頭に置きながら、パラメータをあわせることとした。パラメータフィッティングを数値計算的に行なう最適化方法も考えられるが、今回はデータ点数が少ないこともあり、モデルの適用可能性を見極める意味で試行錯誤的にパラメータを変化させてみた。

#### (H) 結果と考察

図 3.6-10 ~ 12 にパラメータを変化させて初期硝酸塩濃度  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  および  $1.0 \text{M}$  のケースで計算を行い、ガラス密封試験の実測結果と比較した。

吸着定数  $K_A$  や  $K_B$  を考慮して初期硝酸塩濃度  $1.0 \text{M}$  における収束電位の上昇を  $-600 \text{mV}$  に抑えることにより水素ガス発生量を実測値に対応する  $10^{-7}$  モルレベルに合わせることができた。これは、モデル上、高濃度における硝酸イオン濃度の分解反応の抑制が電位シフトのみでなく吸着サイトの不足による影響が加味されたことの結果が現われたものと考えられる。

また、アンモニアの発生量と亜硝酸イオンの生成量も、より実測値に近い値に収束する結果が得られている。これは、硝酸イオンに比べ亜硝酸イオンが吸着しやすい ( $K_B > K_A$ ) と仮定することにより、電位上昇に伴う亜硝酸イオンの分解速度低下が抑制されたことによると考えられる。とくに、最終生成物であるアンモニア量が実測値にほぼ一致する結果が得られる条件もあり、長期予測に適用する上で好ましい結果であると考えられる。

競争的に吸着するケースと独立に吸着するケースでは、独立に吸着するケースの方が実験値に近くなったように見られるが、両者の差は微妙であり、実験点数も少ないことから両モデルの優劣の判断は難しいと思われる。今後、初期濃度の異なる実験等により確認する必要があると思われる。いずれにしても、吸着サイトを考慮したモデルを適用することにより、初期濃度の異なる系に対応できる予測モデル確立の可能性が示されたものと考えられる。

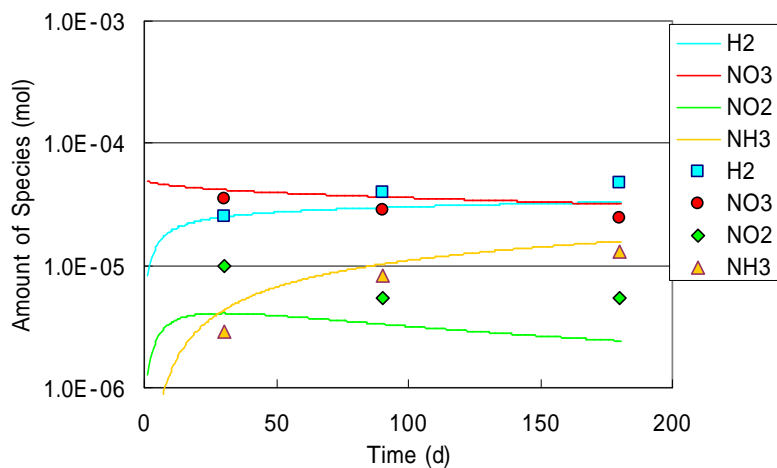
また、図 3.6-12 は、図 3.6-10 の吸着パラメータを使い、pH の影響については、既述のパラメータを適用して、pH10.0 と 13.5 のケースについても比較した結果である。絶対値の違いが pH10.0 について若干大きくなったが、pH による変化の傾向は実験結果とほぼ一致した

### 3.6.6 まとめ

以上のように、高濃度における改善点は必要なものの、今回のシミュレーション結果と実験結果との一致は良好である。今回の検討において作られた反応速度式とパラメータは、アノード側の一部の反応にアンプル試験自身の結果から求められたパラメータが使われている以外は、定電位試験や動分極測定などのアンプル実験とは独立した基礎実験結果を元に導かれている。このような独立した実験結果から導出された反応速度式とパラメータを利用してシミュレートしたアンプル試験の推算結果が、アンプル試験の実験結果と良好な一致を見せていることから、JNC の NEON モデルが金属鉄の溶解に伴う硝酸塩類の還元反応の反応速度モデルとして適していることが示されたといえる。また、定電位試験や動分極試験は、アンプル試験に比べ実験室内で短時間に行なうことのできる実験であることから、前者から得られるパラメータで後者をシミュレートできることは実用的な面からも意義が大きいものと思われる。

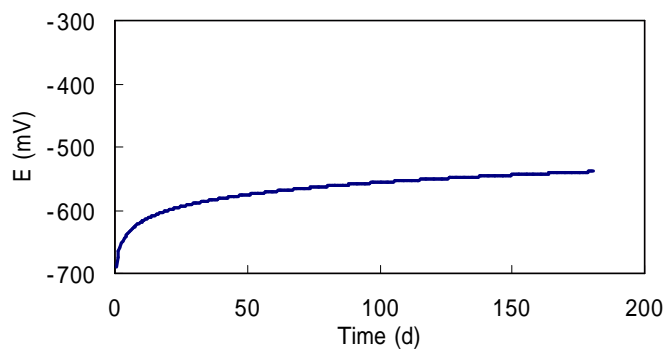
(a) 初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

・水素ガス及び硝酸塩類

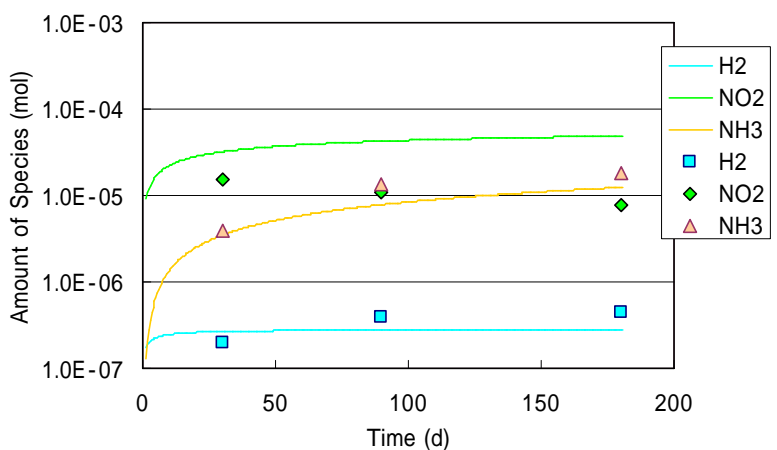


(b) 初期硝酸塩 1.0M

・電位



・水素ガス及び硝酸塩類



Model

$$r_A = \frac{k_A \cdot q_A \cdot K_A [A]}{1 + K_A [A]}, \quad r_B = \frac{k_B \cdot q_B \cdot K_B [B]}{1 + K_B [B]} \quad \text{但し、} A=[\text{NO}_3^-], B=[\text{NO}_2^-]$$

Parameter

$$K_A=20, K_B=2000, k_A q_A=1.50 \times 10^{-16}, k_B q_B=2.28 \times 10^{-13}$$

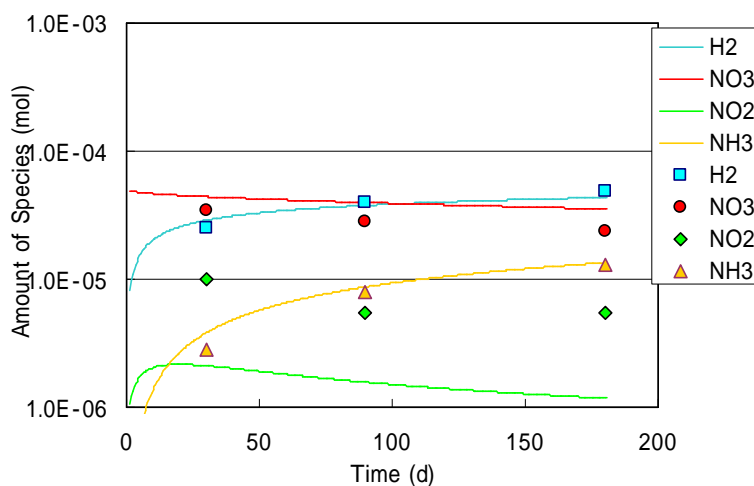
電位依存係数 ( )  $\text{NO}_3^-$  : -0.030,  $\text{NO}_2^-$  : -0.018

図 3.6-10 吸着過程を考慮したモデルの計算結果 (1)

(実線：シミュレーション結果、マーク：実測値)

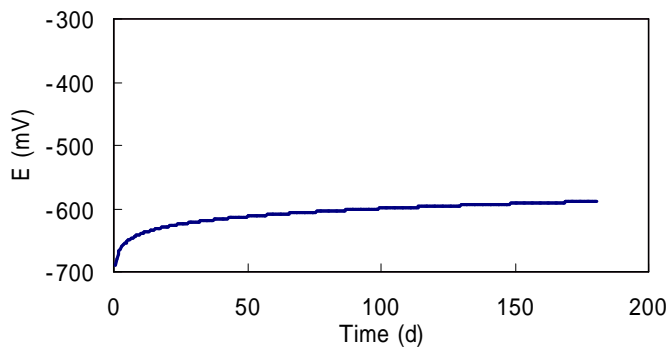
(a) 初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3}M$

・ 水素ガス及び硝酸塩類

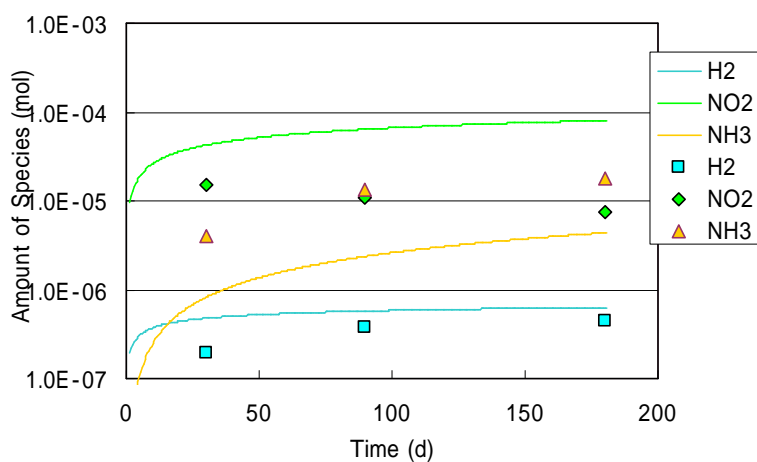


(b) 初期硝酸塩 1.0M

・ 電位



・ 水素ガス及び硝酸塩類



Model

$$r_A = \frac{k_A \cdot q_A \cdot K_A [A]}{1 + K_A [A] + K_B [B]}, \quad r_B = \frac{k_B \cdot q_B \cdot K_B [B]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \quad \text{但し、} A=[NO_3^-], B=[NO_2^-]$$

Parameter

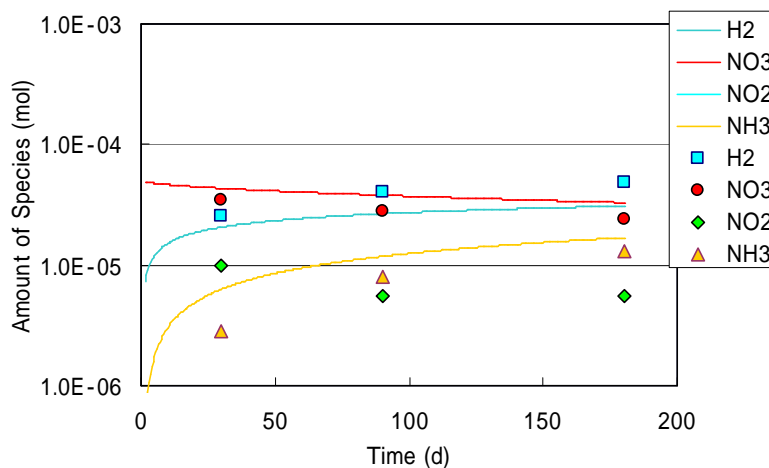
$$K_A=20, K_B=20000, k_A q_A=1.50 \times 10^{-16}, k_B q_B=4.56 \times 10^{-14}$$

図 3.6-11 吸着過程を考慮したモデルの計算結果 (2)

(実線：シミュレーション結果、マーク：実測値)

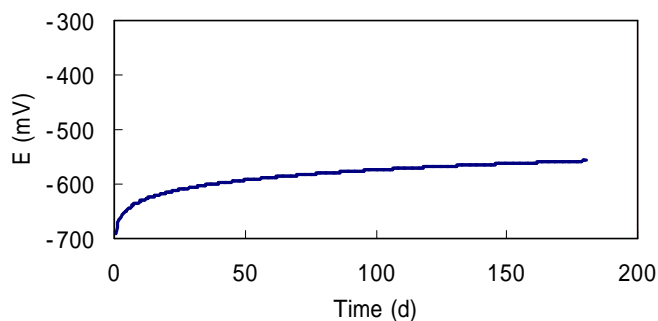
(a) 初期硝酸塩  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

・水素ガス及び硝酸塩類

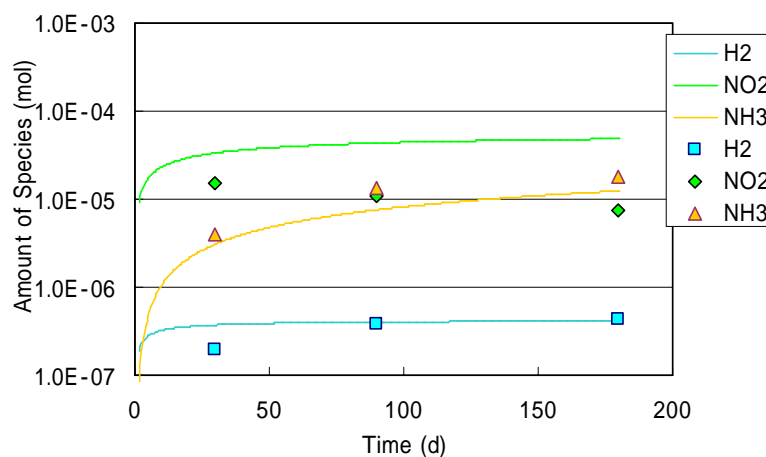


(b) 初期硝酸塩 1.0M

・電位



・水素ガス及び硝酸塩類



Model

$$r_A = \frac{k_A \cdot q_A \cdot K_A [A]}{1 + K_A [A] + K_B [B]}, \quad r_B = \frac{k_B \cdot q_B \cdot K_B [B]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} \quad \text{但し、} A=[\text{NO}_3^-], B=[\text{NO}_2^-]$$

Parameter

$$K_A=20, K_B=20000, k_A q_A=1.50 \times 10^{-16}, k_B q_B=2.28 \times 10^{-13}$$

図 3.6-12 吸着過程を考慮したモデルの計算結果 (3)

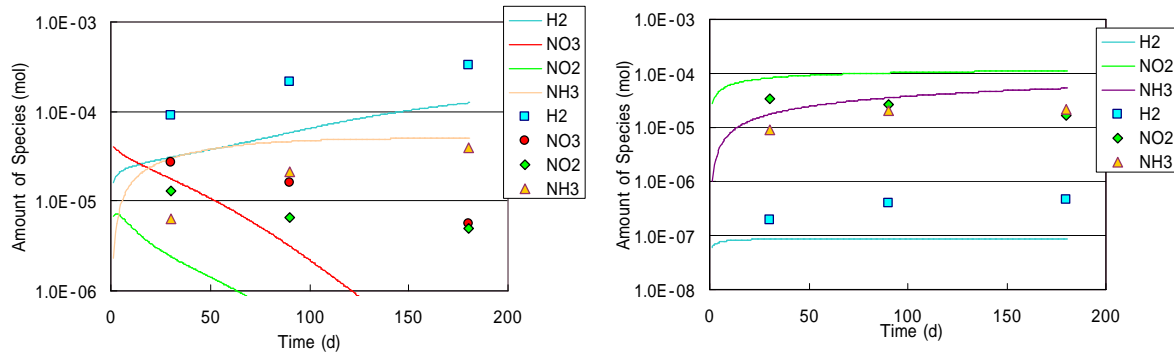
(実線：シミュレーション結果、マーク：実測値)

初期硝酸塩濃度

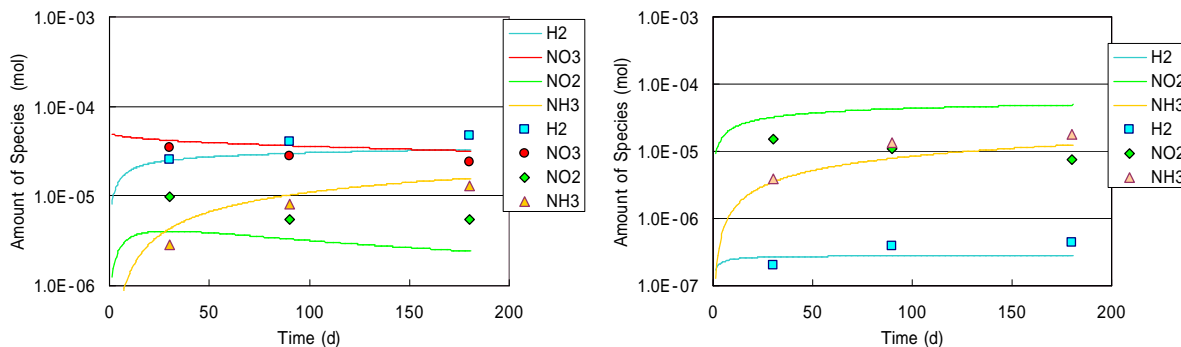
$1.0 \times 10^{-3}M$

1.0M

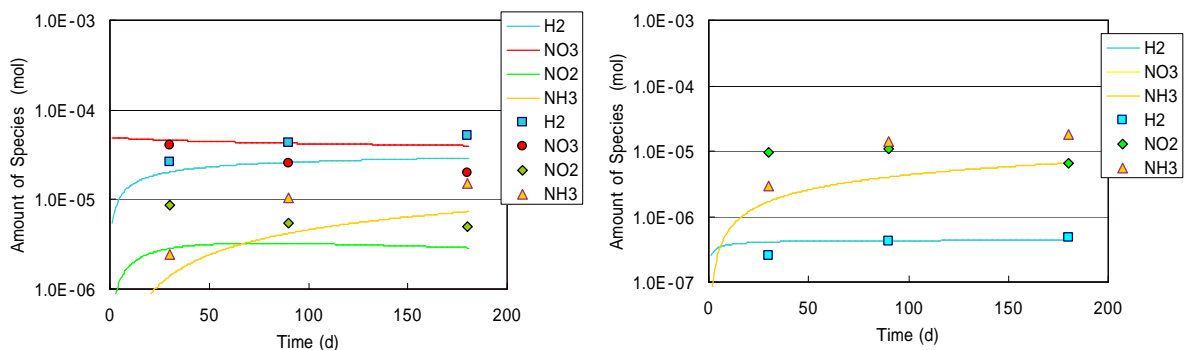
pH 10.0



pH 12.5



pH 13.5



吸着パラメータ ( 図 3.6-10 に同じ ):  $K_A=20$ ,  $K_B=2000$ ,  $k_Aq_A=1.50 \times 10^{-16}$ ,  $k_Bq_B=2.28 \times 10^{-13}$

図 3.6-13 吸着過程を考慮したモデルの計算結果 ( 4 )

( pH の影響確認 )

#### 4. おわりに

本研究で得られた結果を以下に整理する。

- (1) 低酸素環境下で、高アルカリ降水系模擬地下水条件下でアンブルを用いた浸漬試験を実施し、金属(炭素鋼、ステンレス鋼およびジルカロイ)と硝酸イオンとの反応生成物(亜硝酸イオン、アンモニア、水素ガスなど)に関する長期反応生成量データを取得した。

また、従来と同一条件下で試験を実施し、アンブルによる浸漬試験の繰り返し精度を確認した。硝酸イオン濃度 0M の場合、水素ガス濃度値は平均値の  $\pm 6\%$  以内であった。硝酸イオン共存系におけるカソード反応(水と硝酸イオンの還元)量の比較では、生成量が少なく水素ガス、亜硝酸イオン、およびアンモニア濃度が定量下限値付近の条件では多少繰り返し試験の差異が大きくなったが、その他の系では平均値の  $\pm 10\%$  以内であった。

これにより、アンブルによる浸漬試験方法は十分信頼性のある試験方法であることを確認できたと考えられる。

- (2) 溶液 pH、温度および硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度をパラメータとした定電位保持試験を中心とした電気化学試験の実施により、硝酸イオン変遷反応への影響を評価した。これら、電気化学試験結果を元に、JNC の“NEON”のアルゴリズムに準拠したアルカリ環境下における金属鉄共存下の硝酸塩の変遷モデルを構築した。この計算モデルを用いて、アンブルによる長期浸漬試験結果をシミュレーションしたところ、浸漬試験結果とモデルによるシミュレーション結果は良好な一致を示すことを確認した。



5. 参考文献

【 1 章】

- 1) Kuwabata S., et al.: “ Assimilatory and Dissimilatory Reduction of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  with an  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3(\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9)$  Modified Glassy-Carbon Electrode in Water ” , Inorg. Chem., Vol.25, p.3018 ~ 3022(1986).
- 2) K.Van Heck, et al.: “ Chemo-denitrification of Nitrate-Polluted Water ” , Environmental Pollution, Vol.63, p.261 (1990).
- 3) Chin-Pao Huang, et al.:“ Nitrate Reduction by Metallic Iron ”, Water. Research, Vol. 32, No.8, p.2257 (1998).

【 2 章】

- 1) 公開特許公報:特開 2000-9898 長期間試験システム、試験用容器および測定用容器
- 2) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International Cebelcor, p.312 (1974)
- 3) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International Cebelcor, p.499 (1974)