

炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの 化学的変遷のモデル化

(研 究 報 告)

2005年9月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)

2005

炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化 (研究報告)

本田明*, 増田薫**, 建石剛***, 今北毅***, 西村務**, 加藤修**

要 旨

わが国においては、原子炉で発電に供した後の使用済み燃料は、再処理されウランとプルトニウムが回収される。現在、再処理法としては国際的に PUREX 法が主流であり、わが国においても PUREX 法が採用されている。この PUREX 法によるプロセス廃液には、硝酸イオン (NO_3^-) が含まれているため、特別な処理工程を設けないかぎり放射性廃棄物の処分施設にも、 NO_3^- が Na 塩等の易溶性の塩の形で持ち込まれる可能性がある。 NO_3^- は酸化性の化学種であり、金属等の還元性の物質と反応して還元され、亜硝酸イオン (NO_2^-) やアンモニア ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) に化学形態が変化する可能性がある。

TRU 核種を含む廃棄物の処分の安全性を評価するためには、この硝酸塩及び硝酸塩を起源とする化学物質の処分システムに及ぼす影響について評価する必要がある。特にアンモニアは放射性的金属元素とアンミン錯体を形成することで、当該放射性的金属元素の溶解度やバリア材への吸着性に影響を与える可能性があり重要である。これらの評価を行うためには、基礎情報として NO_3^- の処分環境下における化学形態の変化を定量的に評価する必要がある。

そこで、 NO_3^- の金属による還元反応による化学形態の変化について、実験的に反応機構及び反応速度を評価しモデル化を行った。 NO_3^- の還元反応は、 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ なる逐次反応と考えられた。モデル化にあたり炭素鋼表面での腐食に伴う水の還元反応速度及び NO_3^- の還元過程の反応速度の反応速度式と速度パラメータを電気化学測定実験により決定した。またこれらのカソード反応と釣り合う炭素鋼の溶解反応(アノード反応)の速度式と速度パラメータは NO_3^- を含まない浸漬実験に基づき決定した。これらの速度式を組み合わせモデル化を行った。本モデルを用いた解析により、 NO_3^- 共存下における浸漬実験の結果を説明することができた。

* 東海事業所 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)神戸製鋼所

*** (株)コベルコ科研

A Modeling Study for the Chemical Evolution of Nitrate Accompanied with the Corrosion of Carbon Steel

(Research Document)

A. Honda^{*}, K. Masuda^{**}, T. Tateishi^{***}, T. Imakita^{***},
T. Nishimura^{**}, O. Kato^{**}

Abstract

Uranium and Plutonium are planned to be recovered from spent fuel by the reprocessing in Japan. PUREX method is internationally dominant among the commercial reprocessing plants. PUREX method has been also employed in Japan. The low level liquid waste from PUREX process would contain NO_3^- as forms of soluble salts, if the special process for decomposing NO_3^- were not adopted. The nitrate is possibly brought within the repository for TRU waste.

The specie of NO_3^- is an oxidizing agent which can be reduced to NO_2^- and $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ by the coexistence of reducing materials such as metals.

In order to estimate the safety of the repository for TRU waste, the impacts of nitrate on the disposal system for TRU waste have to be estimated. Especially, NH_3 can elevate the solubility and reduce Rd value through the formation of ammine complexes. The quantitative information of chemical evolution of nitrate is necessary for evaluating the impact of nitrate and the chemical species arising from nitrate on the safety of the repository of TRU waste.

The evolution of chemical form of NO_3^- by the reducing reaction accompanied with metal corrosion was experimentally examined. The reduction of NO_3^- was considered to be a serial reaction, that is, $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$. The rate equations of cathodic reactions (water reduction and reduction of nitrate and nitrite) were experimentally determined through the electrochemical measurements. The rate equation of metal dissolution (anodic reaction) which must be balanced to the cathodic reactions in charge transfer is determined from the results of immersion tests without nitrate. The combination of the rate equations forms an assessment model of chemical evolution of NO_3^- . The model provided the interpretation of the results of immersion tests with nitrate.

* Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

**Kobe Steel, Ltd.

***Kobelco Research Institute, Inc.

目 次

1. はじめに	1
2. 試験方法	1
2.1 試験片	1
2.2 試験方法	2
2.2.1 浸漬試験	2
2.2.2 電気化学試験	2
3. 試験結果	3
3.1 浸漬試験	3
3.1.1 炭素鋼試験片の平均腐食速度	3
3.1.2 浸漬試験におけるアンクル内の化学物質の変遷	4
3.2 電気化学試験	5
3.2.1 カソード動電位分極試験	5
3.2.2 カソード定電位保持試験	6
4. モデルの構成	6
4.1 化学反応スキーム	6
4.2 反応速度	7
4.2.1 アノード反応	7
4.2.2 カソード反応	8
4.3 モデルにおける計算方法	11
5. 考察	11
6. おわりに	12
7. 参考文献	13

図 目 次

Fig.1 浸漬試験（アンクル試験）概念図	14
Fig.2 浸漬試験フロー	15
Fig.3 電気化学試験に用いた電解セル	16
Fig.4 重量減少法及び物質収支法に基づく炭素鋼の腐食速度の比較	16
Fig.5 炭素鋼試験片表面皮膜断面の SEM 像	17
Fig.6 炭素鋼の腐食速度の pH 及び NO_3^- 濃度依存性（試験期間：365d）	17
Fig.7 アンクル内における H_2 , NO_3^- , NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の総量の時間変化（硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$, 323K）	18
Fig.8 アンクル内における H_2 , NO_3^- , NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の総量の時間変化（硝酸イオン濃度 1.0mol dm^{-3} , 323K）	19
Fig.9 カソード動電位分極測定結果	20

Fig.10	カソード定電位保持試験における NO_3^- 濃度の経時変化	21
Fig.11	カソード定電位保持試験における NO_2^- 濃度の経時変化	21
Fig.12	金属鉄腐食に伴う NO_3^- の還元反応スキーム	22
Fig.13	速度定数と pH の関係 (NO_3^- の系)	22
Fig.14	速度定数と電位の関係 (NO_3^- の系)	23
Fig.15	速度定数と pH の関係 (NO_2^- の系)	23
Fig.16	速度定数と電位の関係 (NO_2^- の系)	24
Fig.17	水素発生反応に関する電位 -0.88V vs SHE における電流密度 のアレニウスプロット	24
Fig.18	アンプル試験の結果と計算結果の比較	25
Fig.19	NO_2^- のカソード定電位保持試験結果への反応速度式 のフィッティング	26
Fig.20	NO_3^- のカソード定電位保持試験結果への反応速度式 のフィッティング	26
Fig.21	吸着過程を考慮した計算結果とアンプル試験結果の比較	27

表 目 次

Table 1	アンプル試験に用いた炭素鋼の化学組成	28
Table 2	浸漬試験条件	28
Table 3	電気化学試験条件	29
Table 4	炭素鋼皮膜分析結果	29
Table 5	カソード定電位保持試験から求めた NO_3^- のみかけ の反応速度定数一覧表	30
Table 6	カソード定電位保持試験から求めた NO_2^- のみかけ の反応速度定数一覧表	31

1. はじめに

わが国においては、原子炉で発電に供した後の使用済み燃料は、再処理されウランとプルトニウムが回収される。現在、再処理法としては国際的に PUREX 法が主流であり、わが国においても PUREX 法が採用されている。この PUREX 法によるプロセス廃液には、硝酸イオン(NO_3^-)が含まれているため、特別な処理工程を設けなければ放射性廃棄物の処分施設にも、 NO_3^- がナトリウム塩等の易溶性の塩の形で持ち込まれる可能性がある。

NO_3^- は酸化性の化学種であり、金属等の還元性の物質と反応して還元され、亜硝酸イオン(NO_2^-)やアンモニア($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)に化学形態が変化する可能性がある。

TRU 核種を含む廃棄物の処分の安全性を評価するためには、この硝酸塩及び亜硝酸塩を起源とする化学物質の処分システムに及ぼす影響について評価する必要がある。特にアンモニアは放射性的な金属元素とアンミン錯体を形成することで、当該放射性金属元素の溶解度やバリア材への吸着性に影響を与える可能性があり重要である。これらの評価を行うためには、基礎情報として NO_3^- の処分環境下における化学形態の変化を定量的に評価する必要がある。

そこで、 NO_3^- の金属による還元反応による化学形態の変化について、実験的に反応機構及び反応速度を評価しモデル化を行った。反応機構及び反応速度の評価は、ガラス密封容器（アンプル）による浸漬試験及びカソード動電位分極試験により行い、この評価結果に基づき NO_3^- の化学形態の変化をモデル化した。さらに硝酸塩を含まない条件で実施したアンプルによる浸漬試験、カソード動電位分極試験及びカソード定電位保持試験によりモデルパラメータを決定した。このモデル及びパラメータを用いて硝酸塩を含むアンプルを用いた浸漬試験の結果を解析した。

なお処分場に持ち込まれる金属の主なものは、炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイと考えられているが、腐食速度の点で、炭素鋼はステンレス鋼やジルカロイと比較して桁違いに大きく[1]、処分場に持ち込まれる物量[2]を考慮しても、 NO_3^- の化学形態の変化に対する寄与が大きいと考えられるため、炭素鋼について検討を行った。

2. 試験方法

2. 1 試験片

試験片の材質は、日本工業規格(JIS)に定める SS400 の炭素鋼を使用した。Table 1 にその組成を示す。浸漬試験には $\Phi 1\text{mm} \times 90\text{mm}$ の線材 45 本を試験片として 1 本のアンプルに充填した。アンプル 1 本あたりの試験片の全表面積は $12,000\text{mm}^2$ である。試験片とした線材表面には亜鉛めっきが施されていることから濃塩酸に 120 秒浸漬し、亜鉛めっきを除去した後、800 番のエメリー紙で乾式研磨し、アセトンで洗浄後、試験に供した。電気化学試験には $25 \times 5 \times 30\text{mm}$ の直方体を 600 番のエメリー紙で研磨した後、リード線をスポット溶接で溶着し試験片とした。この試験片の表面 $800 (20 \times 40\text{mm}) \text{mm}^2$ の測定面以外を絶縁のためマスキング剤（太陽化工製サンエコマスクエース）で被覆し、測定面については測定前に再度 600 番のエメリー紙で研磨して試験に供した。

2. 2 試験方法

2. 2. 1 浸漬試験

浸漬試験では、金属と試験溶液間での化学反応についてガス発生反応も含め評価する。このため、アンプル中に試験片と試験溶液を封入し、所定の期間、所定の温度にて保持し浸漬した後、ガス分析系に接続された気密容器内でアンプルを機械的に開封し、ガス分析を行う方法(アンプル試験)[3]により実施した。試験溶液は、不活性ガス(Ar)雰囲気(<1ppm O₂)のグローブボックス内で、 4.32×10^4 秒間雰囲気ガスを通気させることにより溶存酸素を除去した。

アンプル本体に試験片を入れ、コックをアンプル本体に溶着により取り付けした後、グローブボックスの予備室で真空引きによりアンプル内をガス置換してボックス内に搬入した。コック付きのアンプル内に試験溶液 0.05 dm³を入れ、約 35kPa に減圧してコックを閉じ、グローブボックス外にアンプルを搬出し、ガスバーナーでコックとアンプル間のガラス管部を溶封した。浸漬期間に発生したガスは、ガスクロマトグラフ(YANACO 製 G-2800)を用いて分析した。あわせて、液相の化学組成分析及び試験片の観察等を実施した。試験概念図及び試験フローをそれぞれ Fig.1 及び Fig.2 に示す。液相中の NO₃⁻濃度及び NO₂⁻濃度はイオンクロマトグラフにより測定した。

試験片の腐食量及び腐食速度は、1) 試験前後の試験片の重量変化から算定する方法、2) 水の還元生成物である水素(H₂)及びNO₃⁻の還元生成物の物質収支から算定する2種類の方法について検討したが、本書では後述する理由から2)の方法を採用した。この方法では、4章で示す化学反応式(4-1)から(4-4)を仮定して、浸漬期間中に生成したH₂ガス、NO₂⁻及びNH₃/NH₄⁺の量から腐食量を算定した。具体的には、化学反応式に従い、鉄(Fe)の腐食反応としてFe 1molにつき電子2mol放出(Fe/Fe²⁺, Fe³⁺)、NO₃⁻のNO₂⁻への還元反応としてNO₂⁻ 1mol生成につき電子2mol吸収(NO₃⁻/NO₂⁻)、NO₂⁻のNH₃/NH₄⁺への還元反応としてNH₃/NH₄⁺ 1mol生成につき電子6mol吸収(NO₂⁻/NH₃)、水の還元反応として水素分子1mol生成につき電子2mol吸収(H₂O/H₂)と仮定し、電荷授受のバランスからFeの腐食量を算定した。

試験条件を Table2 に示す。試験溶液の pH は、セメント系材料の化学的変遷過程[4]における region I, region II 及び region III を想定し、それぞれ pH 13.5, 12.5 及び 10.0 とした。ただし、セメント系材料と接触した水溶液に含まれるカルシウムイオンは試験片表面に沈着し、腐食反応を抑制する可能性があることから、本実験では、セメント間隙水を想定して検討する pH を決定したが、沈殿皮膜生成による反応の抑制を避けるため、pH の調整は Ca(OH)₂ ではなく NaOH をイオン交換水に添加して行った。NO₃⁻の濃度は 0, 1.0 × 10⁻³ 及び 1.0 mol dm⁻³ の 3 水準とした。

2. 2. 2 電気化学試験

電気化学試験は、NO₃⁻及びNO₂⁻のカソード還元反応速度を定量的に評価するためにカソード定電位保持試験を、カソード電流密度の電位依存性を評価するためにカソード動電位分極試験を行った。

カソード定電位保持試験は、電解セルをNaNO₃あるいはNaNO₂を含む水溶液で満たし、試験電極をポテンシostatで所定の電位に設定して一定期間保持した後、液相中の

NO_3^- 濃度及び NO_2^- 濃度を測定しカソード反応速度を評価するものである。この際、白金対極側で生成した酸化性化学種により、試料電極で生成した NO_3^- の還元生成物が再酸化されるのを避けるため、Kuwabata et al.[5]にならい白金対極と試料電極の間にはナフイオン膜を介して液絡した。この電気化学試験の概念図を Fig.3 に示す。所定の期間経過後に、電解セルにあらかじめ設けたサンプリング口からシリコンチューブを接続したシリンジを用いて試験液を 0.02 dm^3 を採取し、分析に供した。分析は、 NO_3^- 濃度についてはイオンクロマトグラフ (DIONEX 社製 2010i を使用)、 NO_2^- 濃度及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 濃度については吸光光度法 (Hach 社製 DR2010 を使用) により行った。 NO_3^- 濃度、 NO_2^- 濃度及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 濃度の定量下限値は、それぞれ 0.05ppm 、 1ppm 及び 0.1ppm である。

カソード動電位分極試験は、 NO_3^- 濃度 0 、 1.0×10^{-3} 及び 1.0 mol dm^{-3} の場合、ならびに NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} 及び NO_3^- 、 NO_2^- 非共存系の場合について測定した。試験溶液の pH は 10.0 、 12.5 及び 13.5 となるように NaOH を添加して調整した。実験は室温 ($293 \pm 5\text{K}$)、 323K 及び 353K で実施した。電位の制御とカソード電流密度の測定はポテンシオスタット (北斗電工製 HA-151) を用いて行った。この時、電位掃引速度は 0.33mV s^{-1} である。この測定に用いた電解セルはパイレックス製ガラスの通常 2 セル式電解セルである。電気化学試験の試験条件を Table3 に示す。

3. 試験結果

3. 1 浸漬試験

3. 1. 1 炭素鋼試験片の平均腐食速度

(1) 平均腐食速度の評価方法

浸漬試験において、炭素鋼の平均腐食速度を重量減少法及び物質収支法に基づき評価した結果を Fig.4 に示す。すべての条件において重量減少法による腐食速度の方が、物質収支法よる場合より、大きな値として算定された。また試験片の腐食量が小さいほど両手法の相違(重量法による腐食速度/物質収支法による腐食速度)が大きい傾向にある。

物質収支法における誤差要因として、試験片に吸収された水素を見積もっていないために腐食量を過小評価している可能性が考えられた。そこで試験片の水素含有量を測定したが、試験前後で試験片の水素含有量に有意な差は認められず、水素吸収の影響とは考え難い結果となった。

いずれの評価法が正しいのかを判定するため、pH12.5、温度 323K で NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の水溶液に 365d の間浸漬した炭素鋼試験片について、表面皮膜中に存在する Fe 及び溶存 Fe 量からの腐食量の算定を試み、重量減少法で評価した腐食量及びカソード反応物質の物質収支から評価した腐食量のそれぞれと比較した。表面皮膜中に存在する Fe から腐食量を評価するためには、皮膜の厚さ、皮膜の密度及び皮膜の組成を得る必要がある。そこで、皮膜の厚さを測定するために、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製 SMI2050) で試料調製を行った試験片断面を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製 S-4600) により観察した。試験片断面の二次電子像を Fig.5 に示す。金属外面部の金属部よりも濃い色の部分が皮膜である。皮膜の厚さは 240nm であった。皮膜の密度と組成は、ラザフォード後方散乱分析装置 (RBS; 神戸製鋼製 HRBS500) により測定した皮膜中の Fe の原子面密度と、SEM 観察により求めた皮膜厚さから決定した。これら

の検討で得られた皮膜の平均組成等の分析結果を Table 4 に示す。皮膜のかさ密度は 2.6 Mg m^{-3} と評価され、皮膜の厚さから算定した平均腐食深さは $5.7 \times 10^{-2} \mu \text{ m}$ であった。

一方、試験溶液中の溶存 Fe 濃度は、最大でも 3.0 mg dm^{-3} 以下であった。 3.0 mg dm^{-3} の Fe が溶液中に存在するとして、これに対応する平均腐食深さは $1.6 \times 10^{-3} \mu \text{ m}$ であり、皮膜として存在する Fe の量として皮膜厚さから求めた値と比較して非常に小さく、腐食深さの評価への寄与は小さいので無視するものとした。

皮膜の厚さと密度から算定した平均腐食深さは $5.7 \times 10^{-2} \mu \text{ m}$ であり、物質収支法により求めた平均腐食深さ $4.3 \times 10^{-2} \mu \text{ m}$ とほぼ同等であった。一方、重量減少法で評価した腐食深さは $1.3 \times 10^{-1} \mu \text{ m}$ であり、皮膜厚さと物質収支から求めた腐食深さの 2 倍以上であった。

重量減少法は試験片の酸化皮膜除去のため、クエン酸アンモニウム溶液中でカソード脱錆を行う。この工程における腐食量がアンブル内での腐食量に重畳されるため、腐食深さを過大に評価すると考えられた。このことは、脱錆過程での腐食量をほぼ一定と考えると、試験片の腐食量が小さいほど両手法の相違(重量減少法による腐食速度/物質収支法による腐食速度)が大きくなることから理解される。このため $10^{-2} \mu \text{ m}$ 程度以下の平均腐食深さを評価する場合には、脱錆処理を伴う試験片の重量変化を直接測定する重量減少法は適切ではないと考えられた。したがって、以後は物質収支法により求めた平均腐食深さや腐食速度を用いることとした。

(2) 炭素鋼の平均腐食速度と pH 及び NO_3^- 濃度との関係

1 年間の浸漬による炭素鋼の平均腐食速度の pH 及び NO_3^- 濃度依存性を Fig.6 に示す。pH10.0 の条件では、 NO_3^- が共存しない場合の平均腐食速度が $0.3 \mu \text{ m y}^{-1}$ 程度であるのに対して、 NO_3^- 濃度が大きいほど平均腐食速度は小さくなり、 NO_3^- 濃度が 1 mol の場合には、 $0.06 \mu \text{ m y}^{-1}$ なる平均腐食速度を示した。一方、pH12.5 及び pH13.5 の条件での平均腐食速度は NO_3^- 濃度によらず、 $0.05 \mu \text{ m y}^{-1}$ 程度の平均腐食速度を示した。この平均腐食速度は pH10.0 で NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} での平均腐食速度とほぼ同等であった。

3. 1. 2 浸漬試験におけるアンブル内の化学物質の変遷

アンブル内に NO_3^- を含む水溶液と炭素鋼を封入し浸漬することにより、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 及び NO_2^- が生成した。 N_2 ガスの生成は認められなかった。初期 NO_3^- 濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合の pH10.0, 12.5 及び 13.5 における、 H_2 , NO_3^- , NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量のアンブル内の時間変化を、それぞれ Fig.7(a), (b) 及び (c) に示す。 NO_3^- 濃度が 1.0 mol dm^{-3} の場合における pH10.0, 12.5 及び 13.5 での H_2 , NO_3^- , NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量のアンブル内における時間変化を、それぞれ Fig.8(a), (b) 及び (c) に示す。すべての場合において H_2 発生量、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 生成量は単調に増加し、 NO_2^- 量は 90 d までに極大を示した後に減少する傾向を示した。 H_2 発生量については、 NO_3^- 濃度に強く依存し、 NO_3^- 濃度が 1.0 mol dm^{-3} の場合の H_2 発生量は、ほとんど pH には依存せず、180 d 後の生成量は約 $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 程度であり、浸漬期間が 180 d で NO_3^- 濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合と比較すると 1/100 (pH12.5 及び 13.5 の場合) から 1/500 (pH10.0 の場合) 程度であった。すなわち NO_3^- 濃度の上昇によって H_2 発生速度が顕著に低下した。

アンブル内の NO_3^- 量の変遷は、 NO_3^- 濃度が 1.0 mol dm^{-3} の場合には初期濃度に対する

変化量が小さく濃度変化が明瞭でないため、図中には示していない。一方、 NO_3^- 濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合には Fig.7 に示したように、すべての pH 条件で時間とともに NO_3^- 量の変化は小さくなるのがわかる。 NO_3^- の減少量は、pH10.0 の場合が最も大きく、いずれの時点でも他の pH(12.5 及び 13.5)条件の 1.5 倍から 2 倍程度である。一方、 NO_2^- 量は、すべての条件で 30d 後の量が最も多く、90d ではすでに減少が始まっている。 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量は、いずれの時点でも pH10.0 の場合が大きく、pH12.5 および 13.5 の場合の 2~3 倍の値を示した。

初期の NO_3^- 量に対する各時点における NO_3^- 量、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量の合計の割合(反応生成物の収率)は、pH13.5 の場合のみ 70%とやや低いが、他の場合では 83~103%であった。 NH_3 はヘンリーの法則に従って気液平衡するため、気相部の NH_3 分圧が液相濃度に対する平衡分圧より低い場合には気相部への NH_3 の放出が起こる。溶液の pH が高い程、全 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 濃度に対する NH_3 濃度の比が高いと考えられることから、 NH_3 が気相部へ放出される割合は pH が高いほど大きいと考えられ、本試験で pH が高い場合に反応生成物の収率が低いことは、この NH_3 の気相部への放出による影響である可能性が高い。

溶液分析までの間に NH_3 の気相部への放出があることを考慮すると、ほぼアンブル内の窒素の物質収支は NO_3^- 量、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量を考慮することでとれていると考えられる。またアンブル気相部のガス分析の結果から、 N_2 ガスの発生は認められていないこともこのことを支持している。これらの NO_3^- 量、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量の時間変化の様子は、2 段階の逐次反応(化学物質 A → 化学物質 B → 化学物質 C)に典型的なパターン[6]であり、 NO_3^- 量、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量を考慮することで、ほぼアンブル内の窒素の物質収支がとれることも考え合わせると、 NO_3^- の化学的変遷は大略 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ なる逐次反応と考えられる。

NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合においては、前述のように NO_3^- 量の変化はもとの濃度が極めて大きいため評価できないが、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量の時間変化は NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合とほぼ同様であり、浸漬期間及び pH が同じ条件で比較すると NO_3^- 濃度が 1,000 倍であるにもかかわらず、 NO_2^- 量及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 量の変化は 1/2 から 4 倍程度の範囲であった。

3. 2 電気化学試験

3. 2. 1 カソード動電位分極試験

NO_3^- 及び NO_2^- を含まない場合、 NO_3^- 濃度 1.0×10^{-3} 及び 1.0 mol dm^{-3} の場合ならびに NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合のカソード電流密度の電位依存性を Fig.9 に示す。カソード分極前の初期自然浸漬電位は NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合が最も貴であり、次に NO_3^- を含む場合が貴であり、かつ NO_3^- 濃度が高いほど貴側であった。最も卑側の初期自然浸漬電位を示したのは NO_3^- も NO_2^- も含まない場合であった。いずれの場合もカソード分極により、初期自然浸漬電位から直線的に立ち上がり、カソード電流密度は Tafel 式型の電位依存性を示すことがわかる。すなわちカソード電流密度 i_c と電位 E とが 3-1 式の関係にあることが示された。

$$i_c = a \exp (bE) \quad (3-1)$$

ここで a 及び b は定数である。

同じ電位で比較するとカソード電流密度は NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合が最も大きく、 NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合、 NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合、 NO_3^- も NO_2^- も含まない場合の順でカソード電流密度は小さくなる。いずれの場合も、カソード過電圧が大きくなり、カソード電流密度が大きくなると液抵抗によると思われる電流密度増加の鈍化が認められた。 NO_2^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合及び NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合は、電解質の濃度が極めて大きく、液抵抗の影響が現れ難いことも分かる。

3. 2. 2 カソード定電位保持試験

NO_3^- 及び NO_2^- の還元反応が反応物質について一次の反応である場合には、反応物質濃度の対数と時間は直線関係にあり、その勾配から反応速度定数を決定することができる。 NO_3^- 濃度及び NO_2^- 濃度の対数と反応時間との関係の例を Fig.10 及び Fig.11 に示す。ここで、Fig.10 において各時間における NO_3^- 濃度は、初期 NO_3^- 濃度から生成した還元性物質 (NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) を差し引いて算出し、Fig.11 において各時間における NO_2^- 濃度は、初期 NO_2^- 濃度から生成した還元物質 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) を差し引いて算出している。ほとんどすべての場合、Fig.10 及び Fig.11 に見られるように時間とともに反応物質濃度の対数の時間変化は下に凸の単調減少を示した。したがって厳密には単純な一次反応ではないことを示唆している。

しかしここでは、一次反応を仮定して最小二乗法で近似し、その傾きからみかけの反応定数を決定した。各条件でのみかけの反応定数を Table5 及び Table6 に示す。

4. モデルの構成

4. 1 化学反応スキーム

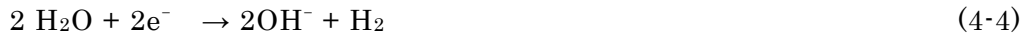
ここでは NO_3^- の還元は金属表面における電気化学反応のみにより起こると仮定した。また 4-1 式に示す Fe の溶解反応のみがアノード（陽極）反応であると仮定した。



カソード反応としては、 NO_3^- の還元反応に係わる反応と水の還元反応（水素発生反応）を仮定した。 NO_3^- の NH_3 への還元反応は、前章に示したように $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の逐次反応と見なして、モデル化を行った。したがって NO_3^- の還元に係わるカソード（陰極）反応は、(4-2)式で示される NO_3^- の NO_2^- の還元反応及び(4-3)式で示される NO_2^- の NH_3 への還元反応である。



水の還元反応を 4-4 式に示す。



系の電気的中性を保つためには、アノード反応とカソード反応が電氣的にバランスしながら反応が進行する必要がある。すなわち金属上で起こる電気化学反応が 4-1 式から 4-4 式までの反応のみであると仮定すると、4-1 式の反応によるアノード電流密度 $I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ と、4-2 式、4-3 式及び 4-4 式の化学反応によるそれぞれのカソード電流密度 $I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2}$ 、 $I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3}$ 及び $I_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ の和とが常に等しく、4-5 式のようになる。

$$I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} + I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} + I_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \quad (4-5)$$

以上の化学反応スキームの模式図を Fig.12 に示す。

4. 2 反応速度

4. 2. 1 アノード反応

ここでは、4-1 式の反応のみがアノード反応である。また、セメント系材料（コンクリート及びモルタル）中を想定しており、セメント系材料によってもたらされる高 pH 条件（ここでは pH10.0～13.5）をモデル化の対象とする。このような条件下では Fe は不動態化するため、不動態電位域で定電位アノード分極すると、電流密度は時間に対して反比例し減少する[7]。この場合、時間のべき数は -1 であるが、ここではこの時間のべき数もパラメータとして n と置くと 4-6 式の一般式を得る。

$$I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = k t^{-n} \quad (4-6)$$

ここで、 $I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ はアノード電流密度 [A m^{-2}]、 t は時間 [s]、 k 及び n は定数である。Fe の腐食速度 ($v_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$; m s^{-1}) はアノード電流密度に比例し、4-7 式により表される。

$$v_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} \cdot 10^{-6} M_w (nF\rho)^{-1} = k t^{-n} \cdot 10^{-6} M_w (nF\rho)^{-1} \quad (4-7)$$

ここで M_w は Fe の原子量、 F はファラデー定数、 ρ は Fe の密度 [Mg m^{-3}]、 n は Fe 原子 1 個が酸化されるとき電荷移動数(2)である。

アノード反応速度のパラメータは、4-6 式の k 及び n である。アノード反応速度については 4-6 式の積分形である 4-8 式に変形することができる。

$$C = \frac{1}{n+1} k' t^{n+1} \quad (4-8)$$

ここで、 C は腐食電流の積分値であるから、腐食反応により授受された電気量 [Q] である。さらに、前述のように、今回の検討対象である pH10～13.5 の範囲であっても、 NO_3^- が存

在しない場合及び NO_3^- 濃度が低い場合($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)には、腐食速度は pH 依存性と温度依存性を示すことから、4-8 式に pH の関数と温度の関数を付加し 4-9 式を得た。

$$C = \frac{1}{n+1} k' t^{n+1} f(\text{pH}) \cdot g(T) \quad (4-9)$$

ここで pH については任意に $[\text{H}^+]$ のべき乗、温度についてはアレニウス型の依存性を仮定し、さらに 4-9 式の両辺の対数をとることにより 4-10 式が導かれる。

$$\log C = \log\left(\frac{1}{n+1} k'\right) + \log t + m \log[\text{H}^+] + p \cdot \frac{1}{T} \quad (4-10)$$

4-10 式は $\log C$, $\log t$, $\log[\text{H}^+]$ 及び $1/T$ に関する線形方程式となる。これについて pH12.5 以上では腐食速度は NO_3^- 濃度の影響は受けないこと、及び解析対象がパラメータ導出の対象に混入することを避けるため、 NO_3^- を含まない条件で実施したアンプル試験の結果を用いて回帰分析を行った。具体的には $\log[\text{H}^+]$, $1/T$ 及び $\log t$ を説明変数とし、 $\log C$ を目的変数として線形回帰分析を行い、パラメータ n , m 及び p を決定し 4-11 式を得た。

$$I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = 1.53 \times 10^5 \cdot [\text{H}^+]^{0.21} \cdot \exp(-2.2 \times 10^3/T) \cdot t^{-0.54} \quad (4-11)$$

4. 2. 2 カソード反応

4-2 式の反応は反応物質である NO_3^- について 1 次であり、Tafel 型の電位依存性を示すと仮定すると速度式は 4-12 式ようになる。

$$v_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} = -d[\text{NO}_3^-]/dt = k_1 S V^{-1} [\text{NO}_3^-] \exp(-a_1 E) \quad (4-12)$$

ここで $v_{\text{NO}_3/\text{NO}_2}$ は NO_3^- の NO_2^- への化学反応速度 [mol s^{-1}], k_1 及び a_1 は定数, S は電極表面積 [m^2], V は水溶液の体積 [m^3], E は電極電位 [V vs. SHE], $[\text{NO}_3^-]$ は NO_3^- 濃度 [mol m^{-3}] である。ここで反応式 4-2 より NO_3^- の NO_2^- への化学変化は 2 電子還元反応であるから、 NO_3^- の NO_2^- へ還元反応によるカソード電流密度 $I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2}$ [A m^{-2}] は 4-13 式となる。

$$I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} = -2FS^{-1} \cdot d[\text{NO}_3^-]/dt = 2Fk_1[\text{NO}_3^-] \exp(-a_1 E) \quad (4-13)$$

電位 -0.85V vs SHE におけるカソード定電位分極試験から求めた反応速度定数の自然対数と pH の関係を、Fig.13 に示す結果から最小二乗法により近似し 4-14 式を得た。

$$\ln k_1' \propto -0.6736 \text{pH} \quad (4-14)$$

したがって、 H^+ 濃度と NO_3^- の還元反応速度定数の関係は 4-15 式のように表される。

$$\ln k_1' \propto (0.6736/\ln 10) \ln[H^+] \quad (4-15)$$

電位依存性について、 NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ で、電位が $-1.0 \sim -0.72 \text{ V vs SHE}$ における反応速度定数 k の自然対数と電位との関係を Fig.14 に示す。Tafel 型の電位依存性を仮定し、反応速度定数の自然対数と電位の関係を最小二乗法で直線近似して得た 4-16 式を図中に併せて示す。

$$\ln k_1' \propto -2.7 \times 10^1 E \quad (4-16)$$

4-15 式及び 4-16 式を組み合わせて 4-17 式を得た。

$$I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} = 3.84 \times 10^{-6} \cdot [H^+]^{0.29} [\text{NO}_3^-] \exp(2.7 \times 10^1 \cdot E) \quad (4-17)$$

なお、比例定数は、代表的な条件 -0.85 V vs SHE 、温度 293 K 、 $\text{pH } 12.5$ における反応速度定数の平均値に一致するように求めた。

4-3 式の反応は、反応物質である NO_2^- について 1 次であって、Tafel 型の電位依存性を示すと仮定すると速度式は 4-18 式として表される。

$$v_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} = d[\text{NH}_3]/dt = k_2 S V^{-1} [\text{NO}_2^-] \exp(-a_2 E) \quad (4-18)$$

ここで $v_{\text{NO}_2/\text{NH}_3}$ は NO_2^- の NH_3 への化学反応速度 [mol s^{-1}]、 k_2 及び a_2 は定数、 $[\text{NH}_3]$ は NH_3 濃度 [mol m^{-3}] である。反応式 4-3 より NO_2^- の NH_3 への化学反応は 6 電子還元反応であるから、 NO_2^- の NH_3 への還元反応によるカソード電流密度 $I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3}$ は 4-19 式となる。

$$I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} = 6FS^{-1} \cdot d[\text{NH}_3]/dt = -6F S^{-1} k_2 [\text{NO}_2^-] \exp(-a_2 E) \quad (4-19)$$

電位 -0.85 V vs SHE におけるカソード定電位分極実験から求めた反応速度定数 k_2 の自然対数と pH の関係は Fig.15 に示されるように直線で近似することができる。最小二乗法で近似した直線は 4-20 式となる。

$$\ln k_2' \propto -0.6381 \text{ pH} \quad (4-20)$$

この電位依存性について、 NO_2^- 濃度 1.0×10^{-2} 及び $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ で、電位が -0.85 及び -0.77 V vs SHE の反応速度定数 k の自然対数と電位との関係を Fig.16 に示す。Tafel

型の電位依存性を仮定し，反応速度定数の自然対数と電位の関係に最小二乗法で直線近似した 4-21 式を図中に併せて示す。

$$\ln k_2' \propto -1.3 \times 10^1 \cdot E \quad (4-21)$$

4-20 式及び 4-21 式を組み合わせて 4-22 式を得た。

$$I_{NO_2/NH_3} = 1.27 \cdot [H^+]^{0.277} [NO_2^-] \exp(1.3 \times 10^1 \cdot E) \quad (4-22)$$

2 段階の逐次反応の中間体である $[NO_2^-]$ の変化は 4-23 式のように表される。

$$d[NO_2^-]/dt = d[NO_3^-]/dt - d[NH_3]/dt \quad (4-23)$$

4-4 式の水素発生反応速度 v_{H_2O/H_2} は，4-24 式のように表される。

$$v_{H_2O/H_2} = dA_{H_2}/dt = k_3 S \exp(-a_3 E) \quad (4-24)$$

ここで k_3 及び a_3 は定数， A_{H_2} は累積水素発生量[mol]である。反応物質である H_2O は溶媒であるため濃度は反応によって変化しないとみなすことができ，4-24 式中には H_2O の濃度は現れない。水素発生反応式 4-4 は，2 電子還元反応であるから，電流密度 I_{H_2O/H_2} は 4-25 式として表される。

$$I_{H_2O/H_2} = 2Fk_3 \exp(-a_3 E) \quad (4-25)$$

水素発生反応速度は， NO_3^- 及び反応生成物の影響のない， NO_3^- を含まない条件でのカソード動電位分極試験の結果から評価した。上記の試験結果からもわかるように，温度によらず，分極線の $-0.90V$ vs SHE 付近に直線部があり，その Tafel 勾配は， 3.7×10^1 mV/decade であった。また，温度が高いほど水素発生反応による電流密度が大きいことがわかる。そこで $-0.88V$ vs SHE での電流密度をアレニウスプロットすると Fig.17 に示すように直線性を示し，その勾配から $5.03 \cdot RT$ kJ mol⁻¹ の活性化エネルギーを得た。これに同様に pH の影響を組み入れて，水素発生反応によるカソード電流密度は 4-26 式とした。

$$I_{H_2O/H_2} = 3.07 \times 10^{-4} \exp(-5.03 \times 10^3 / T) \exp(-3.7 \times 10^1 \cdot E) \quad (4-26)$$

ここで $T[K]$ は絶対温度， E は電極電位[V vs SHE]である。

4. 3 モデルにおける計算方法

4.2 項の反応速度式を組み合わせ数値計算により解くことにより、 NO_3^- の金属の腐食に伴う変遷について評価するモデルを開発した。

ある時点における NO_3^- 、 NO_2^- 及び $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の濃度が既知であるなら、上記 4-5 式に 4-11 式、4-17 式、4-22 式及び 4-26 式を代入して解くことにより、その時点において電荷のバランスを満足する炭素鋼の自然浸漬電位を算定することができる。またある時点における $[\text{NO}_3^-]$ 及び $[\text{NO}_2^-]$ が既知で、かつ炭素鋼の自然浸漬電位を算定することができれば、ある時点における炭素鋼の腐食速度、 $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 及び A_{H_2} の変化速度を、それぞれ 4-11 式、4-17 式、4-22 式、4-23 式及び 4-26 式から算定することができる。したがって初期条件として $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 及び A_{H_2} を与えれば、炭素鋼の自然浸漬電位を算定でき、微小時間 δt 後の炭素鋼の腐食速度ならびに $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 及び A_{H_2} を、それぞれの初期値に変化速度と微小時間 δt との積を加えることで算定することができる。この手順を繰り返すことにより、ある時点の炭素鋼の自然浸漬電位、炭素鋼の腐食速度、 $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 及び A_{H_2} を求めることができる。これを計算プログラムとしてコンピュータ上に構築した。

5. 考察

4章に示したモデルにより、323K、 NO_3^- 濃度 1.0×10^{-3} 及び 1.0 mol dm^{-3} 、pH12.5 の場合について解析した結果について、実験値とともに Fig.18 に示した。 NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合は、 NO_3^- 濃度、 NO_2^- 濃度、 NH_3 濃度及び水素発生量ともモデル計算値と実験値とは 2 倍あるいは半分以上の相違であった。また NO_2^- が初期に極大値を示し、その後、減少する様子も再現することができた。他方、 NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の場合は、 NO_2^- 濃度の上昇が 150d 時点で 8 倍程度大きい反面、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の生成は抑制される傾向となった。これはアノード電流密度によって反応に寄与する総電流が規定されている状況で、 NO_3^- の濃度が極めて大きいため、 NO_3^- の NO_2^- への還元反応によって総電流の大半を消費し、 NO_2^- の $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の還元反応と H_2 の発生反応が抑制されたことによると考えられる。

実際のアンプル試験の結果を観察すると、 NO_2^- 濃度の経時変化は NO_3^- の濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合も、 1.0 mol dm^{-3} の場合もほとんど変化していないことがわかる。他方、 NO_3^- の濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合と 1.0 mol dm^{-3} の場合とでは、水素ガスの発生量ははるかに NO_3^- の濃度が 1.0 mol dm^{-3} の場合の方が抑制されていることがわかる。このことは、 NO_3^- の濃度の上昇とともに電位は上昇するが、 NO_3^- の NO_2^- への還元反応の速度は上昇しないことを示唆していると考えられる。このような関係は、単純な NO_3^- の 1 次の反応速度式では表現できない。

これは、 NO_3^- の還元反応が Fe のアノード反応に支配されていることから、反応機構として、電極反応や触媒反応等に見られるような電極表面における吸着過程が関与して、単純な一次反応との乖離が生じたものと考えられる。そこで、単純な一次反応からの乖離は、カソード定電位保持試験における濃度の時間変化に反映されると考えられることから、濃度-時間曲線を用いて、吸着過程を考慮した速度式へのパラメータフィッティングを行った。

Fig.19 及び Fig.20 にそれぞれ, pH12.5, 293K, 電位 -0.85V vs SHE における NO_2^- 及び NO_3^- それぞれのカソード定電位保持試験における詳細な濃度-時間曲線を示す。いずれも, 濃度の対数と反応時間の関係が明らかに直線から乖離している。この原因は吸着過程に起因すると考えられ, また濃度変化の割合が時間の進行とともに遅くなることから, 反応生成物の吸脱着過程を律速とする Langmuir-Hinshelwood 機構に基づく表面反応の式(5-1式)にフィッティングすることにより説明できると考えられた[8][9]。

A \rightarrow R の反応において

$$\text{反応速度} = k [\text{A}] / (1 + K[\text{R}]) \quad (5-1)$$

図中に曲線で示したように, 吸着定数をフィッティングパラメータとして, 実験結果に計算結果が近くなるように試行を繰り返した。その結果, 最終的に, NO_3^- と NO_2^- の速度式として 5-2 式, 5-3 式を得た。

$$I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} = 3.84 \times 10^{-6} \cdot \exp(-2.7 \times 10^1 E) \cdot [\text{H}^+]^{0.293} \cdot [\text{NO}_3^-] / (1 + K_1 [\text{NO}_2^-] + K_2 [\text{NH}_3]) \quad (5-2)$$

$$K_1 = 1.0 \times 10^3, K_2 = 4.0 \times 10^4$$

$$I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} = 1.27 \cdot \exp(-1.3 \times 10^1 E) \cdot [\text{H}^+]^{0.277} \cdot [\text{NO}_2^-] / (1 + K_2 [\text{NH}_3]) \quad (5-3)$$

$$K_2 = 4.0 \times 10^4$$

5-2, 5-3 式を NO_3^- 及び NO_2^- の速度式として用いて計算を行い, 実験値と比較した結果を Fig.21 に示す。初期 NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3} の時の計算結果が実験値に近くなっており, 吸着過程を考慮したモデルが有効であると考えられた。

6. おわりに

NO_3^- の還元反応は, $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ なる逐次反応と考えられ, 水の還元反応と競合する。したがって NO_3^- 濃度が高い場合(e.g. 1.0 mol dm^{-3})には, NO_3^- の共存しない場合と比較して, 1/100 から 1/500 と水素発生速度が非常に小さくなった。炭素鋼表面での腐食に伴う水の還元反応速度及び NO_3^- の還元過程の反応速度式と速度パラメータを電気化学測定実験により決定した。またこれらのカソード反応と釣り合う炭素鋼の溶解反応(アノード反応)の速度式と速度パラメータは NO_3^- を含まない浸漬実験に基づき決定した。これらの速度式を組み合わせることで, NO_3^- 共存下における浸漬実験の結果を再現することができた。

7. 参考文献

- [1] 三原守弘, 西村務, 和田隆太郎, 本田明: 低酸素かつアルカリ条件における炭素鋼, ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び腐食速度の評価, サイクル機構技報, No.15, p91(2002).
- [2] 核燃料サイクル機構・電気事業連合会: TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001, TRU TR-2000-01, p.2-26(2000).
- [3] 本田明, 西村務, 和田隆太郎, 田邊誠: 長期間試験システム, 試験用容器及び測定容器, 日本特許庁, 特許公報, 第 2912365 号, 特願平 10-181955(1999).
- [4] M.H.Bradbury and F.A.Sarott: Sorption Databases for the Cementitious Near-Field of a L/ILW Repository for Performance Assessment, PSI Report, PSI Bericht Nr.95-06(1997).
- [5] S. Kuwabata, S. Uezumi, K. Tanaka and T. Tanaka: Inorg. Chem. 25, 17, p.3018(1986).
- [6] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信: 溶液反応の化学, 学会出版センター, p.157(1977).
- [7] 日本金属学会編: 金属表面物性工学, 講座・現代の金属学 材料編 9, p.66(1990).
- [8] 化学工学協会編: 化学工学便覧改訂 4 版(1978).
- [9] 城塚正, 西海英雄: 反応工学演習[II], 昭晃堂, p.95(1978).

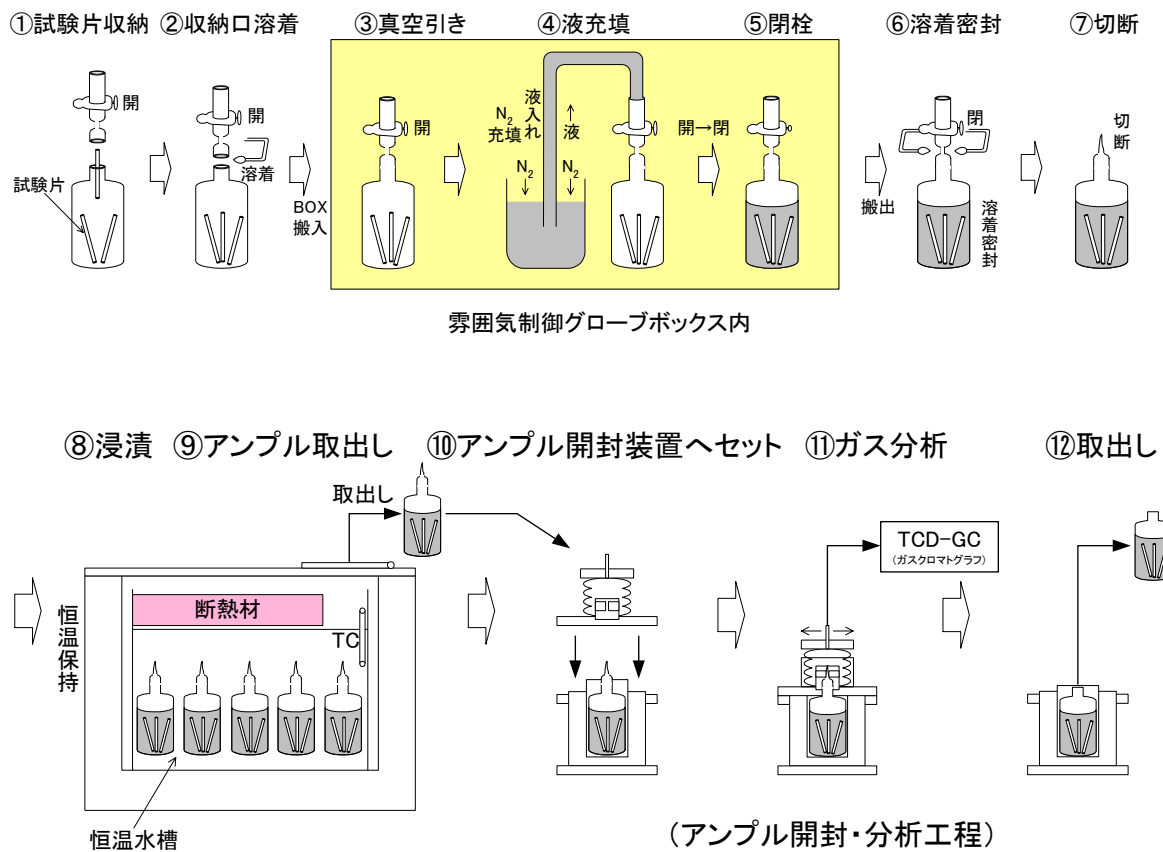


Fig.1 浸漬試験（アンプル試験）概念図

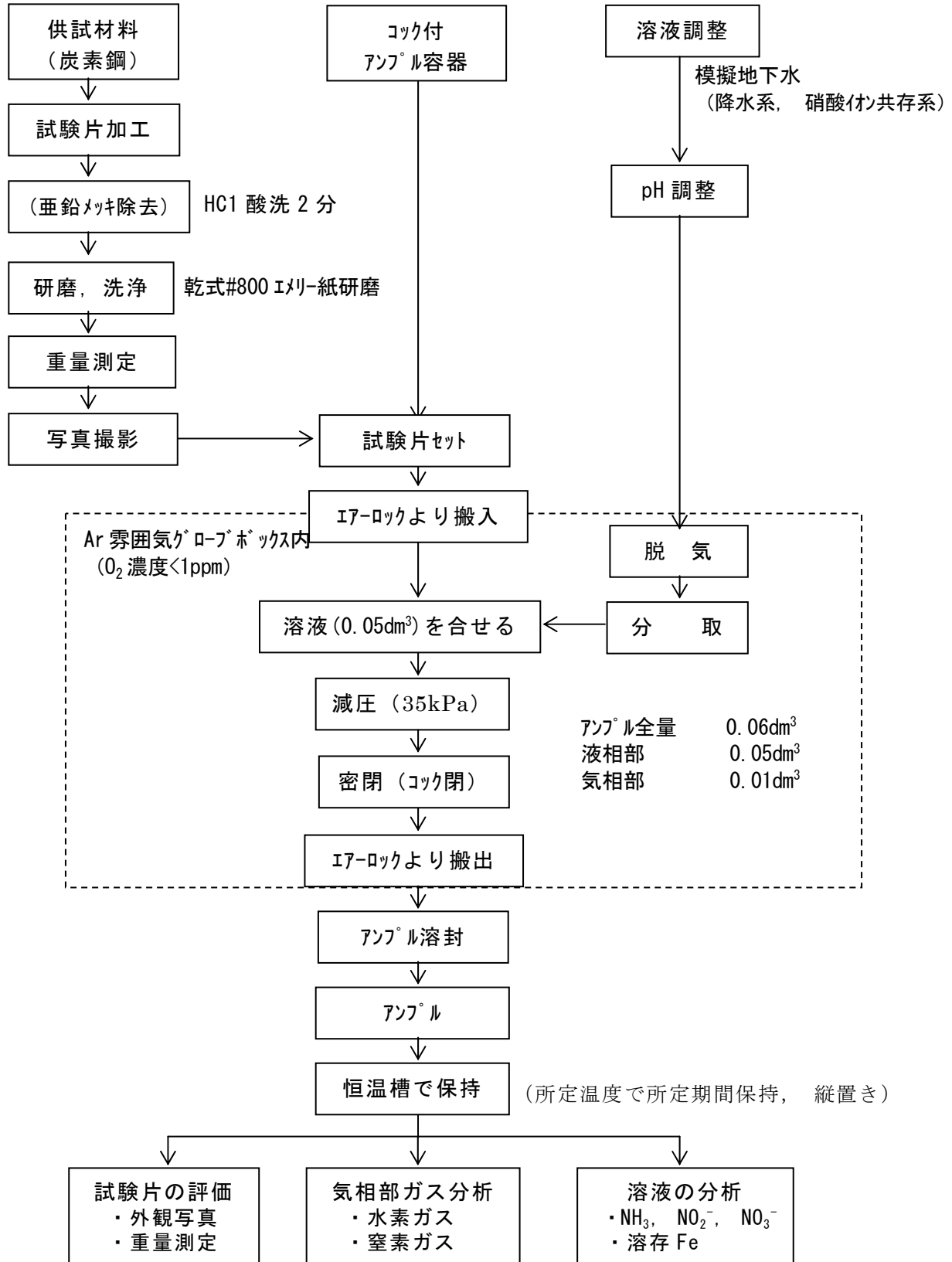


Fig.2 浸漬試験フロー

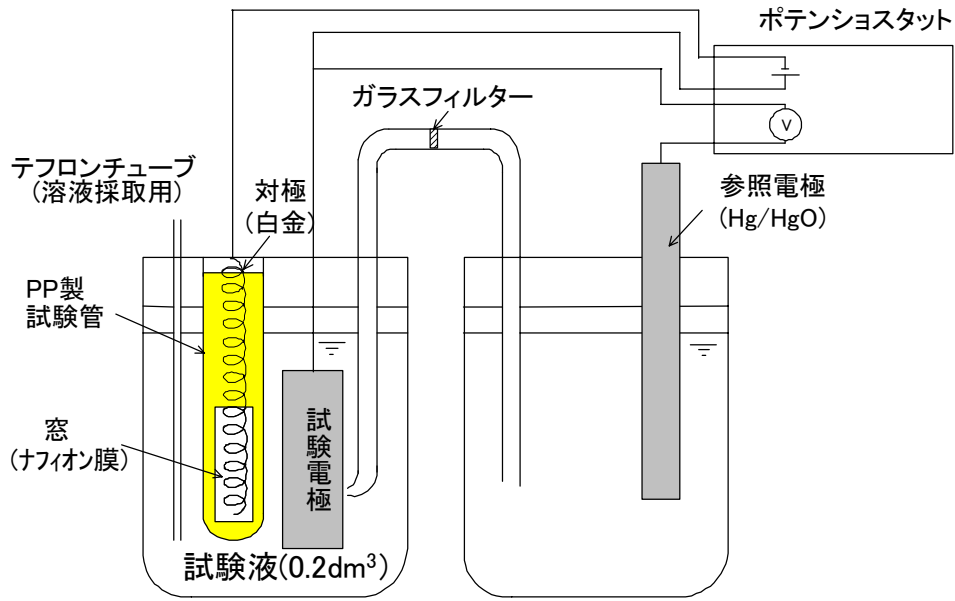


Fig.3 電気化学試験に用いた電解セル

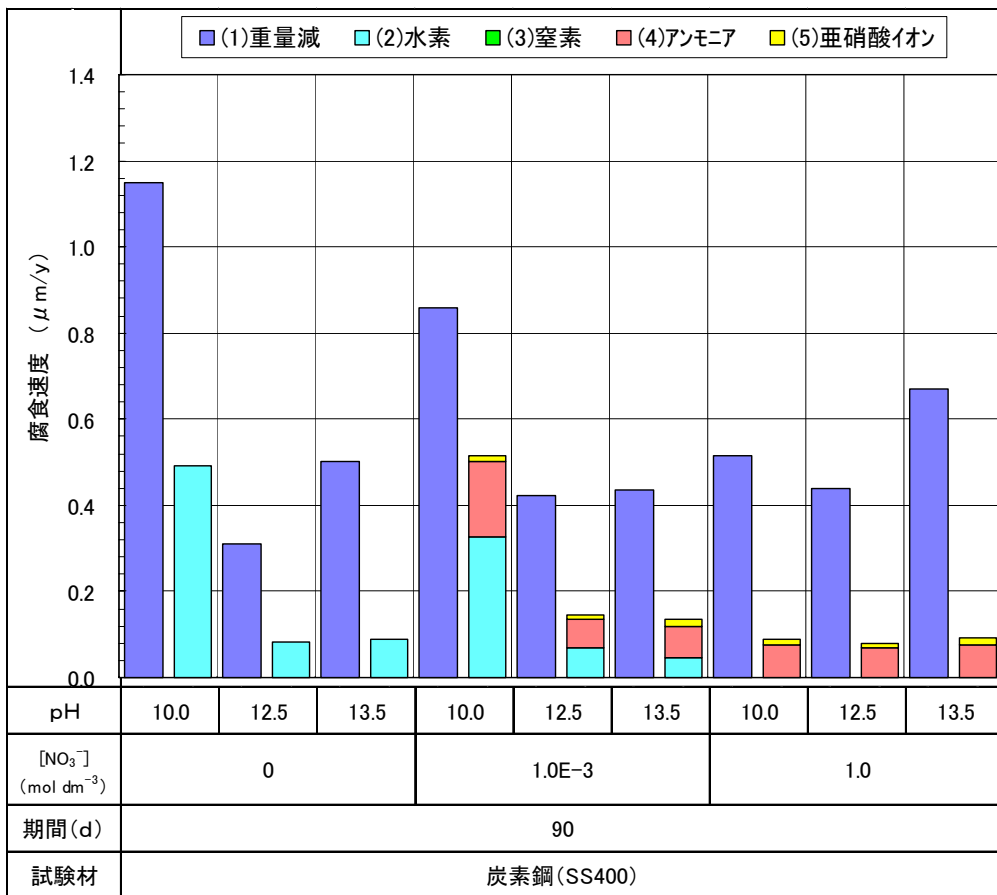


Fig.4 重量減少法及び物質収支法に基づく炭素鋼の腐食速度の比較



Fig.5 炭素鋼試験片表面皮膜断面のSEM像

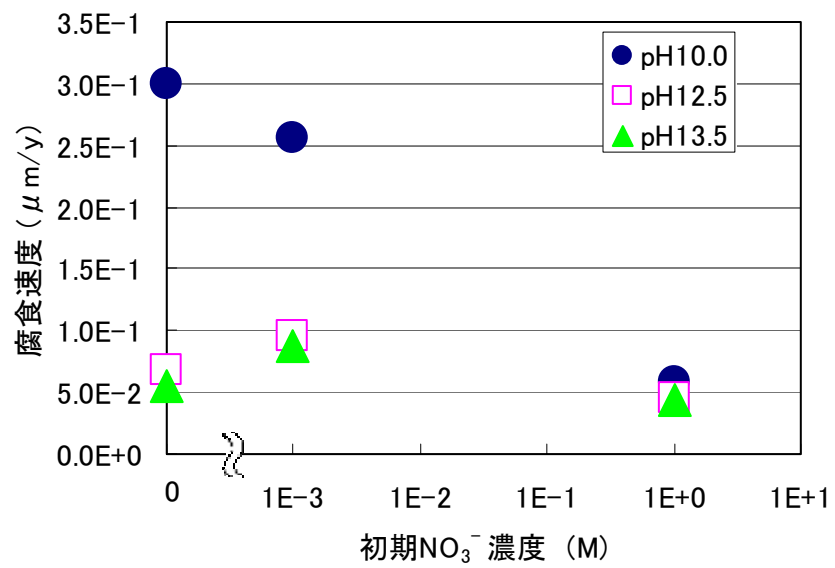
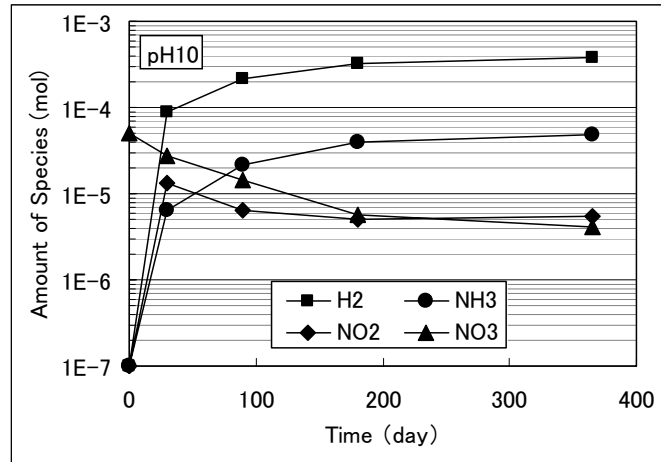
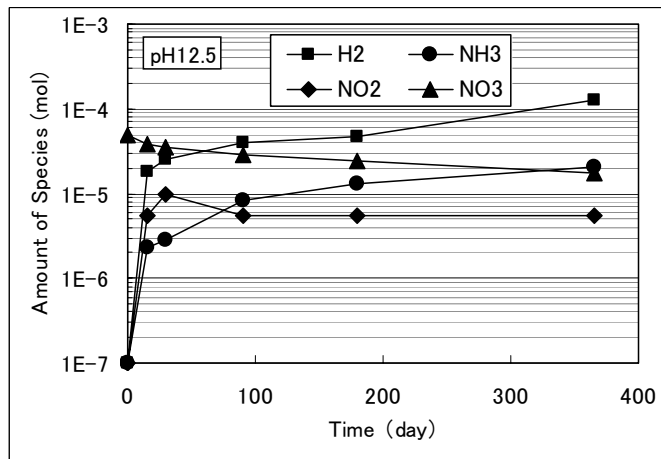


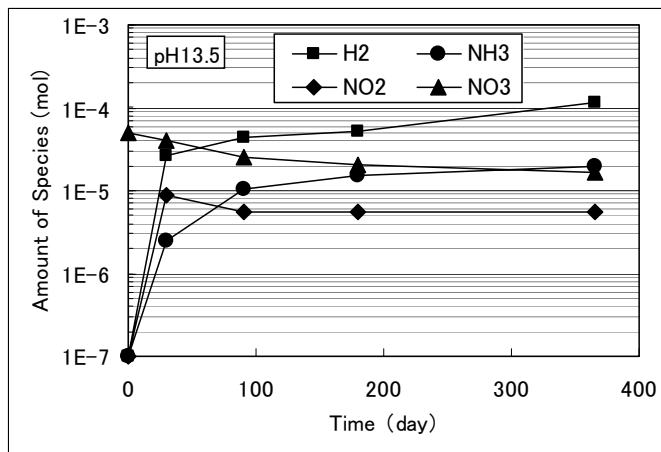
Fig.6 炭素鋼の腐食速度の pH 及び NO₃⁻濃度依存性 (試験期間: 365d)



(a) pH10.0

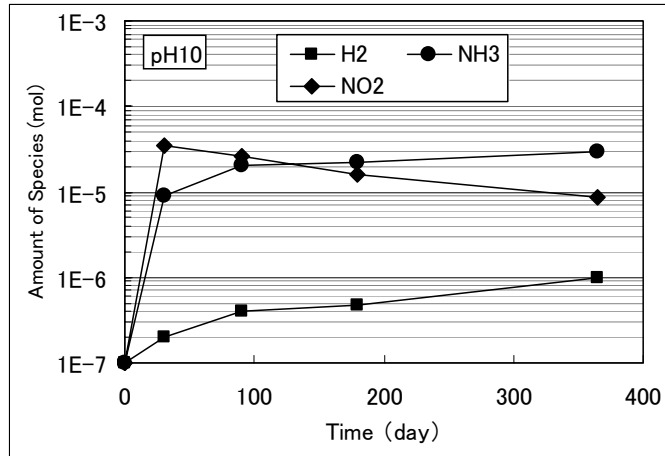


(b) pH12.5

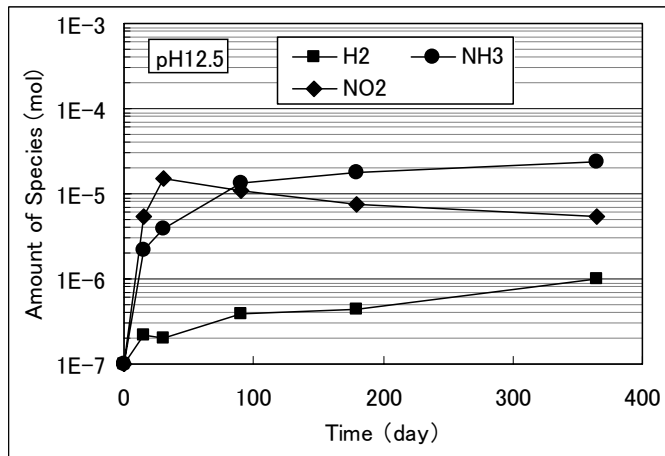


(c) pH13.5

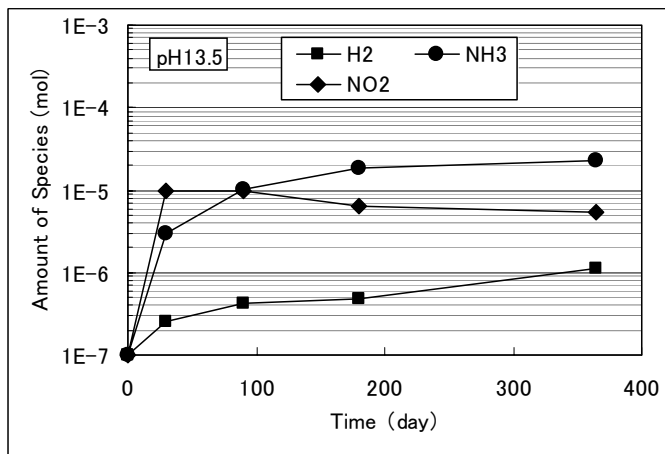
Fig.7 アンプル内における H₂, NO₃⁻, NO₂⁻及び NH₃/NH₄⁺の総量の時間変化 (硝酸イオン濃度 1.0×10⁻³mol dm⁻³, 323K)



(a) pH10.0



(b) pH12.5



(c) pH13.5

Fig.8 アンプル内における H₂, NO₃⁻, NO₂⁻及び NH₃/NH₄⁺の総量の時間変化 (硝酸イオン濃度 1.0mol dm⁻³, 323K)

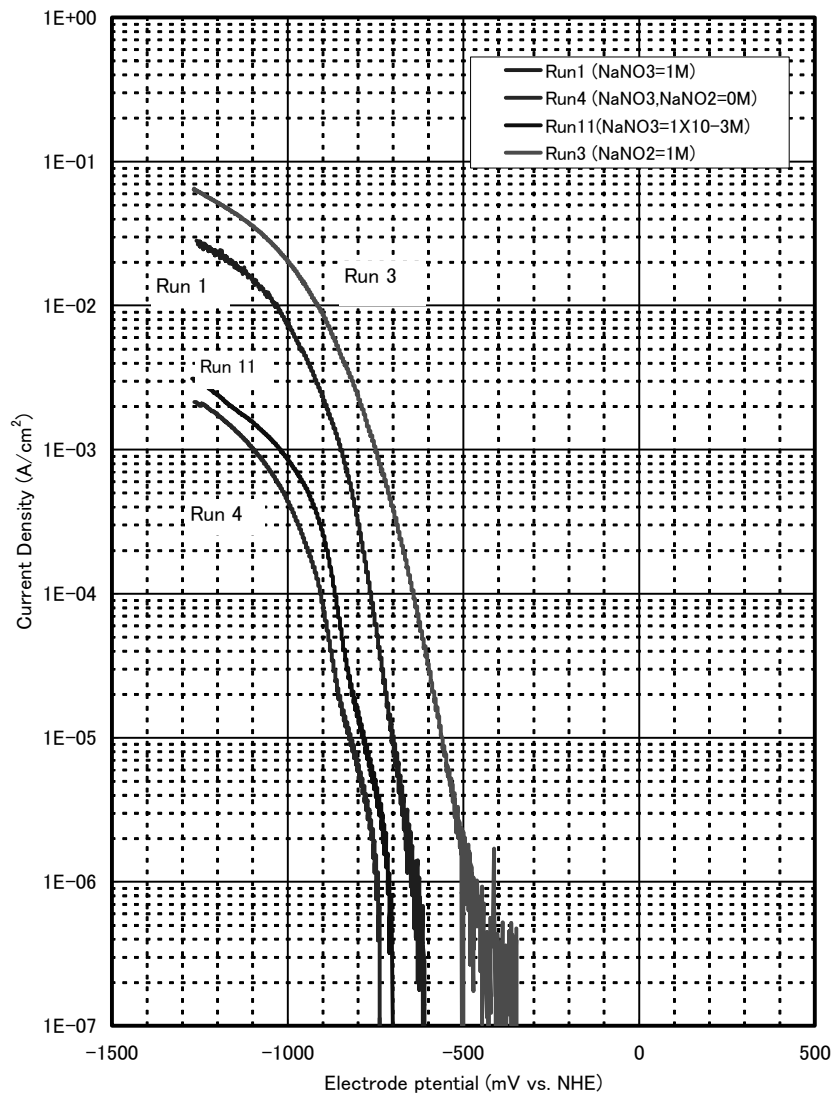


Fig.9 カソード動電位分極測定結果

測定条件：試験溶液: NaNO₃水溶液 (pH 12.5, NaOHにて調整)

カソード電極材: 炭素鋼(試験面積: 800mm², 陽極材: Pt

掃引速度: 0.33mV s⁻¹, 試験雰囲気: Ar 雰囲気グローブボックス内)

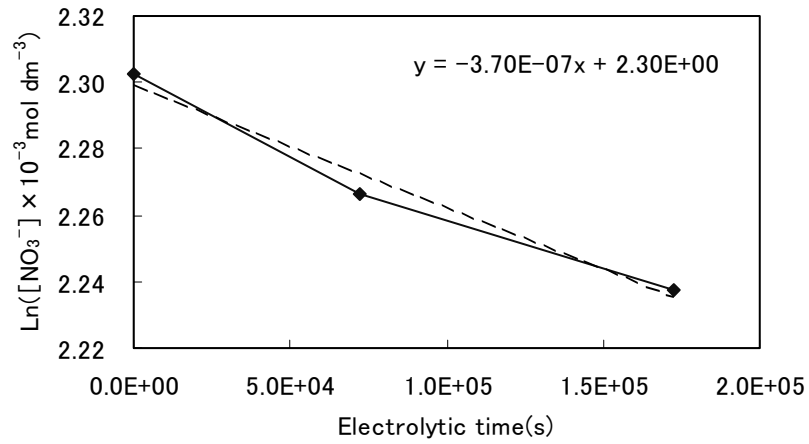


Fig.10 カソード定電位保持試験における NO_3^- 濃度の経時変化
 試験条件：初期 NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, pH10.0, 電位 -0.77 V vs.SHE , 室温

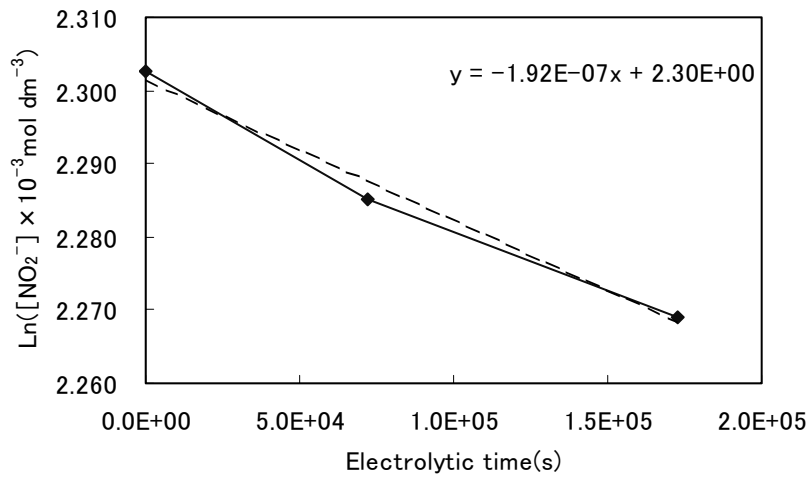


Fig.11 カソード定電位保持試験における NO_2^- 濃度の経時変化
 試験条件：初期 NO_2^- 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, pH10.0, 電位 -0.71 V vs.SHE , 室温

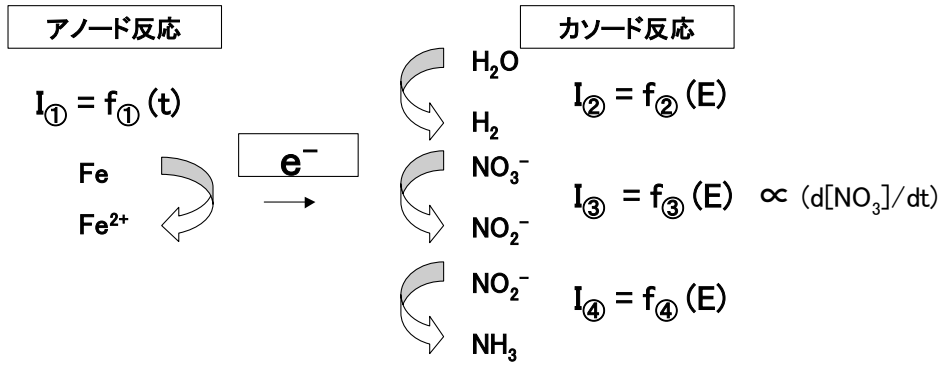


Fig.12 金属鉄腐食に伴う NO₃⁻の還元反応スキーム

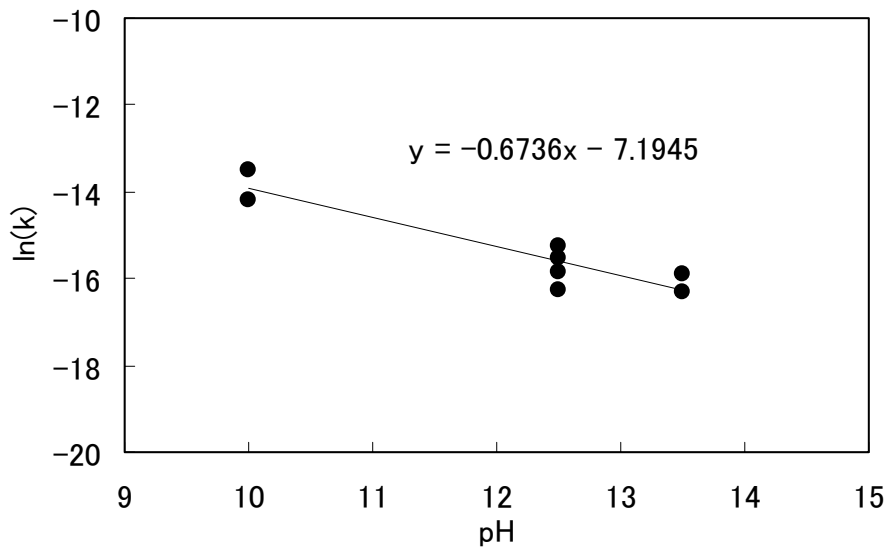


Fig.13 速度定数と pH の関係 (NO₃⁻の系)
 (設定温度: 293K, 初期 NO₃⁻イオン濃度: 1.0×10⁻²~3.0×10⁻¹ mol dm⁻³,
 電位: -0.85 V vs SHE)

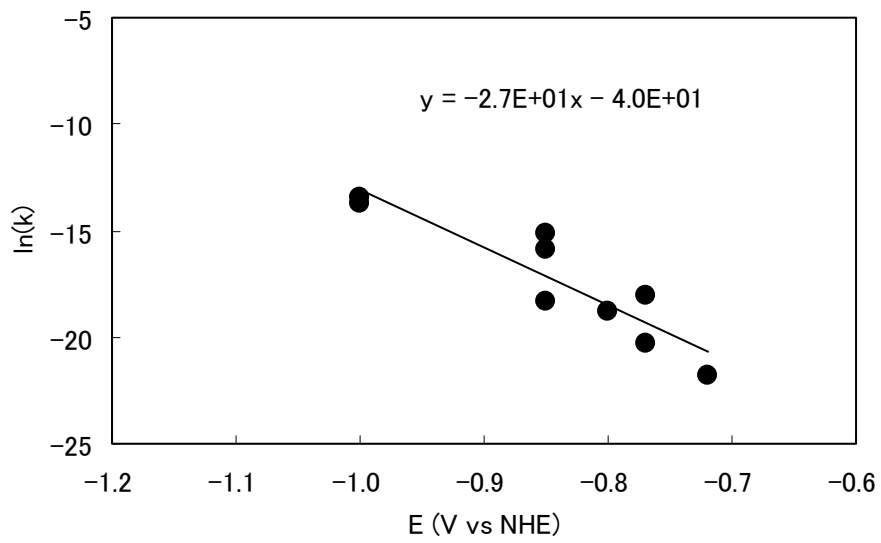


Fig.14 速度定数と電位の関係 (NO_3^- の系)
 (設定温度 : 323K, 初期 NO_3^- 濃度 : $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, pH : 12.5)

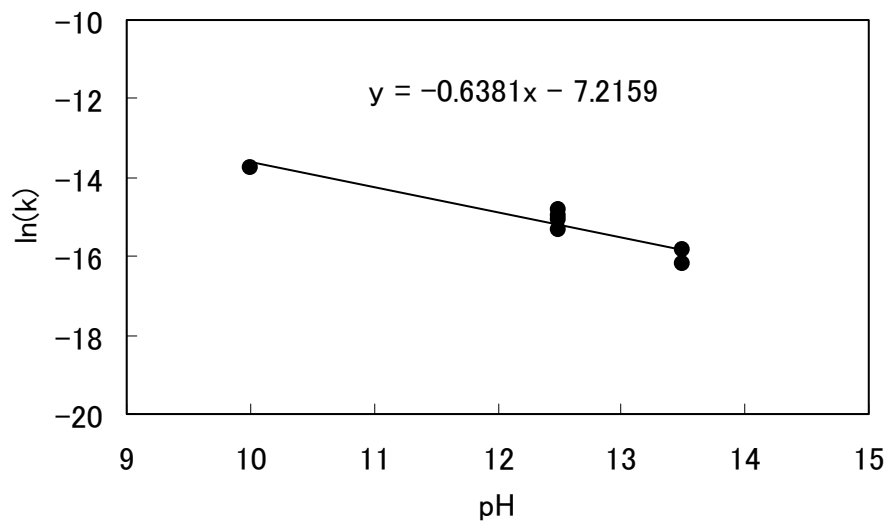


Fig. 15 速度定数と pH の関係 (NO_2^- の系)
 (設定温度 : 293K, 初期 NO_2^- 濃度 : $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$,
 電位 : -0.85 V vs SHE)

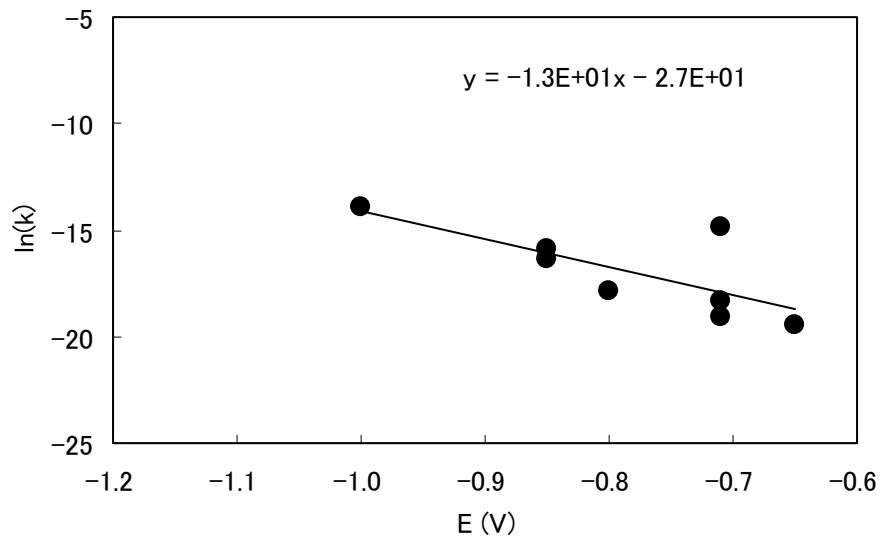


Fig. 16 速度定数と電位の関係 (NO_2^- の系)
 (設定温度 : 323K, 初期 NO_2^- 濃度 : $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, pH : 12.5)

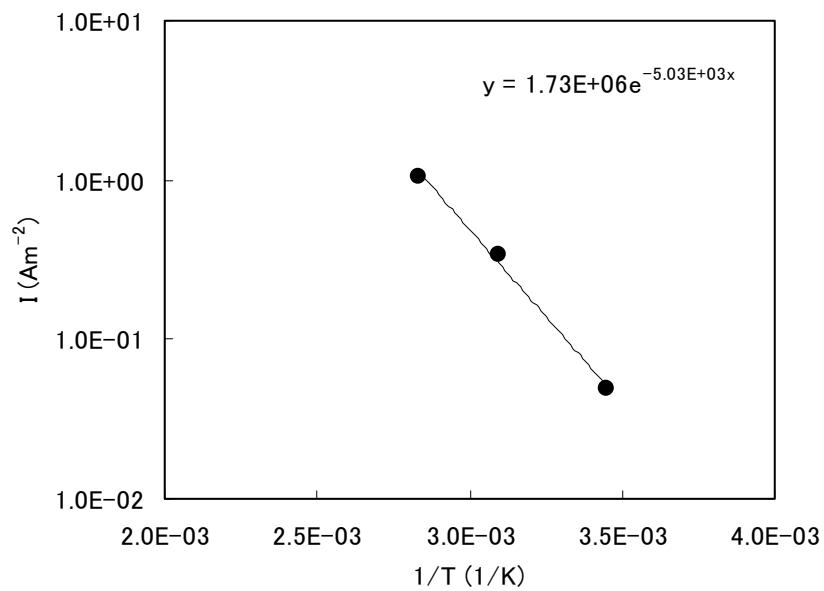
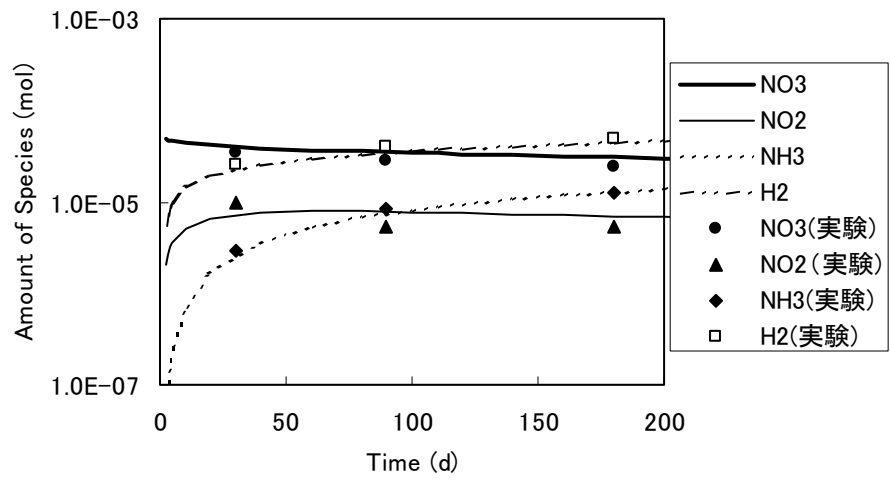
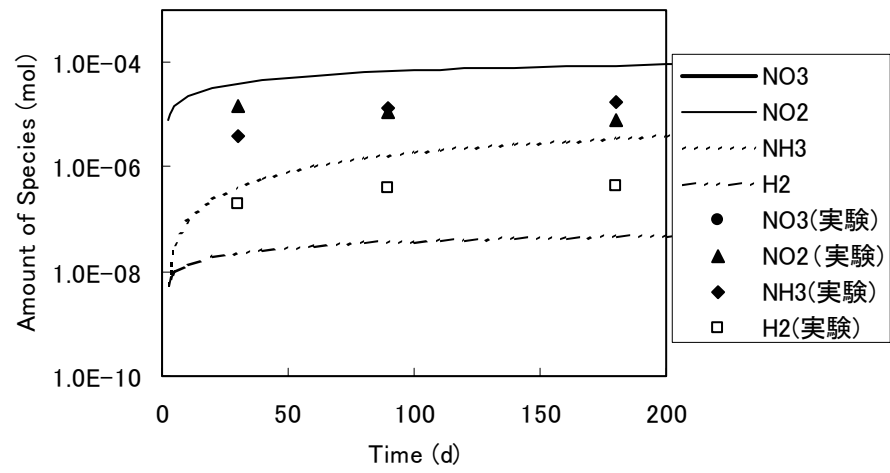


Fig.17 水素発生反応に関する電位-0.88V vs SHEにおける電流密度のアレニウスプロット



(a) NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



(b) NO_3^- 濃度 1.0 mol dm^{-3}

Fig.18 アンプル試験の結果と計算結果の比較

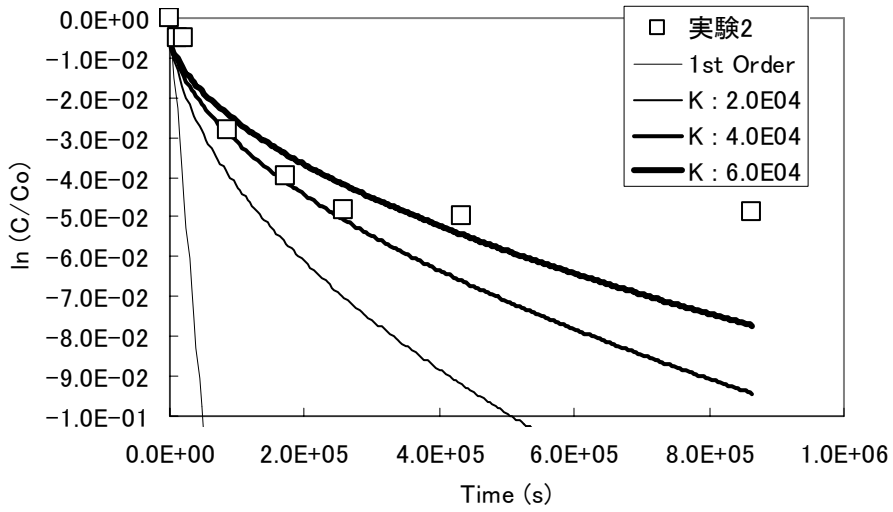


Fig. 19 NO₂⁻のカソード定電位保持試験結果への反応速度式のフィッティング

関数形 : 還元速度 = $1.04 \times 10^{-7} \times [\text{NO}_2^-] / (1 + K[\text{NH}_3])$

実験データ : pH 12.5, 温度 : 室温, 濃度 : $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$

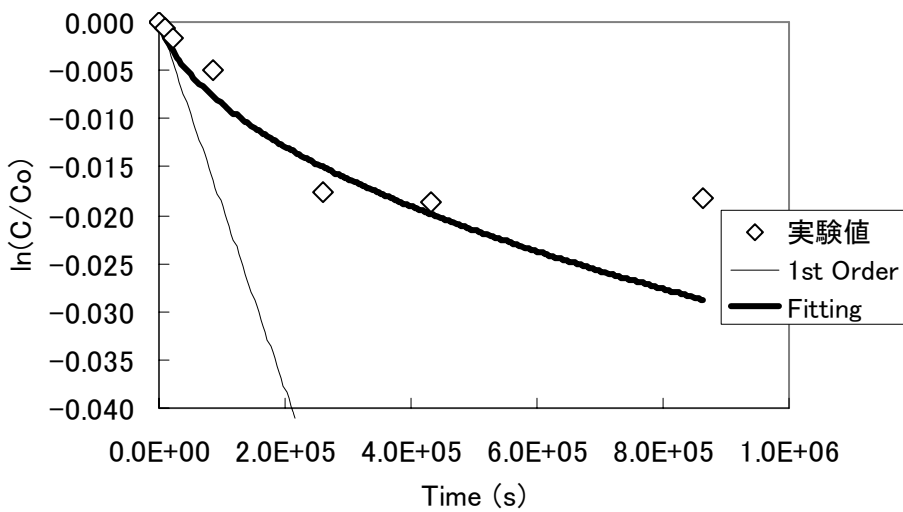


Fig. 20 NO₃⁻のカソード定電位保持試験結果への反応速度式のフィッティング

関数形 : 還元速度 = $1.9 \times 10^{-7} [\text{NO}_3^-] / (1 + K_1[\text{NO}_2^-] + K_2[\text{NH}_3])$, $K_1 = 1.0 \times 10^3$, $K_2 = 4.0 \times 10^4$

実験データ : pH 12.5, 温度 : 室温, 濃度 : $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$

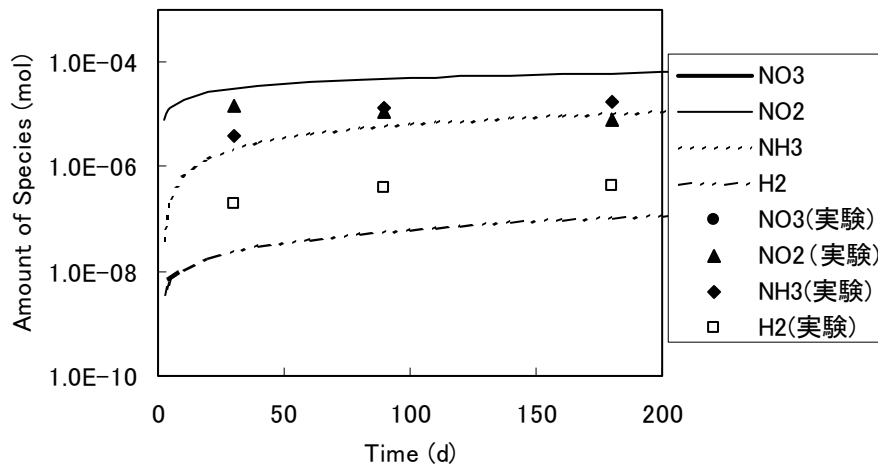


Fig. 21 吸着過程を考慮した計算結果とアンプル試験結果の比較
 初期 NO_3^- 濃度 : 1.0 mol dm^{-3} , 温度:323K , pH 12.5

Table 1 アンプル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

Table 2 浸漬試験条件

No	試験材	溶液系	温度 (K)	[NO ₃ ⁻] (mol dm ⁻³)	pH	試験期間 (day)
1	炭素鋼*1	降水系*2	323	1.0E-3	10.0	30
2	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	10.0	90
3	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	10.0	180
4	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	10.0	365
5	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	12.5	30
6	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	12.5	90
7	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	12.5	180
8	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	12.5	365
9	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	13.5	30
10	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	13.5	90
11	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	13.5	180
12	炭素鋼	降水系	323	1.0E-3	13.5	365
13	炭素鋼	降水系	323	1.0	10.0	30
14	炭素鋼	降水系	323	1.0	10.0	90
15	炭素鋼	降水系	323	1.0	10.0	180
16	炭素鋼	降水系	323	1.0	10.0	365
17	炭素鋼	降水系	323	1.0	12.5	30
18	炭素鋼	降水系	323	1.0	12.5	90
19	炭素鋼	降水系	323	1.0	12.5	180
20	炭素鋼	降水系	323	1.0	12.5	365
21	炭素鋼	降水系	323	1.0	13.5	30
22	炭素鋼	降水系	323	1.0	13.5	90
23	炭素鋼	降水系	323	1.0	13.5	180
24	炭素鋼	降水系	323	1.0	13.5	365

*1 炭素鋼 : SS400

*2 NaOH 水溶液

Table 3 電気化学試験条件

試験	溶液系	pH ^{*1}	試料極 金属材料	NO ₃ ⁻ または NO ₂ ⁻ 濃度 (mol dm ⁻³)	温度 (K)	電位 ^{*3} (V vs SHE)
カソード 定電位保 持試験	NaNO ₃	10.0	炭素鋼	1.0E-2, 1.0E-1	室温 ^{*2}	-0.77, -0.85
		12.5	炭素鋼	1.0E-2, 3.0E-2 1.0E-1, 3.0E-1	室温	-0.77, -0.85
		13.5	炭素鋼	1.0E-2, 1.0E-1	室温	-0.77, -0.85
	NaNO ₂	10.0	炭素鋼	1.0E-2, 1.0E-1	室温	-0.71, -0.85
		12.5	炭素鋼	1.0E-2, 1.0E-1	室温	-0.71, -0.85
		13.5	炭素鋼	1.0E-2, 1.0E-1	室温	-0.71, -0.85
カソード 動電位分 極試験	NaNO ₃	10.0	炭素鋼	0	室温	自然浸漬電位~-1.20
		12.5	炭素鋼	0, 1.0E-3, 1.0	室温, 323, 353	自然浸漬電位~-1.20
		13.5	炭素鋼	0	室温	自然浸漬電位~-1.20
	NaNO ₂	12.5	炭素鋼	1.0	室温	自然浸漬電位~-1.20

*1 pH は NaOH 溶液で調整

*2 室温 : 293±5K

*3 定電位では設定電位を, 動電位は電位範囲を示す

Table 4 炭素鋼皮膜分析結果 (323K, 365day)

試験溶液		平均組成 (at%)			皮膜の原子面密度 (atoms m ⁻²)		腐食皮膜厚 (μm)	皮膜密度 (Mg m ⁻³)	平均腐 食深さ (μm)
pH	[NO ₃ ⁻]	Fe	Si	O	Fe	O			
12.5	1.0	47.0	2.0	51.1	5.1E+21	5.2E+21	0.24	2.6	5.7 E-2

Table 5 カソード定電位保持試験から求めた NO_3^- のみかけの反応速度定数一覧表

pH	金属材料	初期 NO_3^- 濃度 (mol dm^{-3})	温度 (K)	電位 (V vs NHE)	みかけの反応速度定数 k (s^{-1})
12.5	炭素鋼	1.0E-01	323	-1.00	1.09E-06
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-1.00	1.48E-06
12.5	炭素鋼	1.0E-01	323	-0.85	1.10E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.85	2.65E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.85	1.21E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.80	6.62E-09
12.5	炭素鋼	1.0E-01	323	-0.77	1.54E-09
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.77	1.50E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-00	323	-0.72	3.36E-10
12.5	炭素鋼	1.0E-01	348	-0.85	1.01E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-02	348	-0.85	1.10E-07
10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温 ^{*1}	-0.85	6.81E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-0.85	1.28E-07
13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-0.85	8.11E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	8.62E-08
13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	1.24E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-0.85	1.44E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-0.85	1.04E-06
12.5	炭素鋼	3.0E-01	室温	-0.85	1.77E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-02	室温	-0.85	2.37E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-0.85	6.26E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-0.85	5.67E-07
10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	1.34E-06

*1 室温 : 293±5 K

Table 6 カソード定電位保持試験から求めた NO_2^- のみかけの反応速度定数一覧表

pH	金属材料	初期 NO_2^- 濃度 (mol dm^{-3})	温度 (K)	電位 (V vs SHE)	みかけの反応速度定数 k (s^{-1})
10.0	炭素鋼	1.0E-01	室温 ^{*1}	-0.85	2.46E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-0.85	2.18E-07
13.5	炭素鋼	1.0E-01	室温	-0.85	9.38E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	3.08E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-0.85	1.07E-06
12.5	炭素鋼	1.0E-03	室温	-0.85	3.69E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-0.85	7.90E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-03	室温	-0.85	6.01E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-1.00	9.09E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-01	323	-0.85	8.02E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.85	1.27E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.80	1.82E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-01	323	-0.71	5.57E-09
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.71	1.14E-08
12.5	炭素鋼	1.0E-03	323	-0.71	3.54E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	323	-0.65	3.50E-09
12.5	炭素鋼	1.0E-01	348	-0.85	1.04E-07
12.5	炭素鋼	1.0E-02	348	-0.85	2.77E-07
13.5	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	1.30E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-01	室温	-0.85	3.57E-07
12.5	炭素鋼	3.0E-02	室温	-0.85	2.88E-07
10.0	炭素鋼	1.0E-02	室温	-0.85	1.07E-06

*1 室温 : 293±5 K

参考資料 ステンレス鋼及びジルカロイによる硝酸イオンの化学的変遷及びジルカロイの水素吸蔵の実験的検討

1. はじめに

本書では炭素鋼の還元作用による硝酸イオンの化学的変遷過程のモデル化研究について示した。モデル化の対象として炭素鋼を選定したのは、他の処分施設に持ち込まれる主たる金属廃棄物の構成材料（ステンレス鋼及びジルカロイ）より腐食速度が大きいため、硝酸イオンの還元作用が大きいと考えられたためである。しかし硝酸イオンとステンレス鋼及びジルカロイとの反応性については不明であることから、本文に記載したのと同様のアンプルを用いた浸漬試験により、硝酸イオンとステンレス鋼及びジルカロイとの化学的相互作用の程度を確認した。また、ジルカロイは水素を吸蔵する可能性があるため、水素発生量から腐食速度を算定する場合に、アンプル内気相部の水素ガス量に吸蔵水素量を合算する必要がある。このため、ジルカロイのアンプルを用いた浸漬試験により、アンプル内の気相部の水素ガス量及び吸蔵水素量を評価した。

2. 試験方法

浸漬試験の方法は、本文2章に示した通りである。ただし、水素吸蔵量の評価には、浸漬期間の水素吸蔵量が明瞭になるように、単位ジルカロイ重量あたりの表面積の大きい箔状の試験片(t0.1mm×3mm×90mm)を使用した。通常の浸漬試験では線材試験片(Φ1mm×90mm)45本(全表面積 $1.2 \times 10^4 \text{mm}^2$)をひとつのアンプルに封入するが、水素吸蔵量を評価する場合には、線材試験片41本と箔状試験片2枚(全表面積 $1.2 \times 10^4 \text{mm}^2$)をひとつのアンプルに封入した。浸漬期間における単位表面積あたりの水素吸蔵量は箔状試験片で測定し、線材試験片についても同様に水素吸収が起こると仮定して1アンプルあたりの水素吸蔵量を算定した。吸蔵水素量は不活性ガス融解クロマトグラフ法により定量した。

3. 試験条件

1)浸漬温度：50℃

2)浸漬期間：30日及び90日

3)溶液条件（硝酸イオン濃度及びpH）*

①硝酸塩非共存系(ジルカロイのみ)

硝酸イオン濃度：0 mol dm⁻³, pH：12.5の1水準

②希薄硝酸塩水溶液系（ジルカロイ及びステンレス鋼）

硝酸イオン濃度： 1.0×10^{-3} mol dm⁻³, pH：10, 12.5及び13.5の3水準

③濃厚硝酸塩水溶液系（ジルカロイ及びステンレス鋼）

硝酸イオン濃度：1.0 mol dm⁻³, pH：10, 12.5及び13.5の3水準

4)材質及び組成

ステンレス鋼及びジルカロイの材質及び組成をそれぞれ表A-1及び表A-2に示す。

(*硝酸イオン濃度及びpHはそれぞれ、NaNO₃及びNaOHを添加して調整した。)

5)同一条件繰り返し数：水素吸蔵評価条件（硝酸イオン濃度：0 mol dm⁻³, pH：12.5）の

み n=2(結果は平均値を表示), 他の条件は n=1

表 A-1 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 A-2 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

4. 試験結果

試験結果を表 A-3 に示す。炭素鋼の同一条件での NO_2^- 濃度及び NH_3 濃度(本文中 Fig.18 参照)と比較するとステンレス鋼及びジルカロイとも低く, 同一条件で比較すれば炭素鋼のほうがステンレス鋼及びジルカロイと比較してより速い硝酸イオンの化学的変遷を示すことがわかる。またジルカロイ浸漬時の全水素発生量に占める吸蔵水素の割合は, 浸漬期間によらず約 75%であった。

表A-3 ステンレス鋼及びジルカロイによる硝酸イオンの化学的変遷及びジルカロイの水素吸蔵の実験

試験片の材質	初期硝酸イオン濃度 [mol/dm ³]	初期硝酸イオン量 [mol/アンブル]	pH	浸漬期間 [d]	総NO ₃ ⁻ 量 [mol/アンブル]	総NO ₂ ⁻ 量 [mol/アンブル]	総NH ₃ 量 [mol/アンブル]	総N ₂ 量 [mol/アンブル]	総H ₂ 量 [mol/アンブル]	気相部H ₂ 量	水素吸蔵量 H ₂ 換算 (mol/アンブル)	H ₂ 吸蔵割合 (H ₂ 吸蔵量/(気相部H ₂ 量 + 吸蔵H ₂ 量))
ステンレス鋼 (SUS304)	1.00E-03	5.0E-5	10.0	30	4.2E-05	<5.0E-6	2.0E-06	ND	2.8E-06	-	-	-
				90	3.8E-05	<5.0E-6	2.7E-06	ND	6.7E-06	-	-	-
			12.5	30	4.3E-05	<5.0E-6	1.1E-06	ND	3.1E-06	-	-	-
				90	4.0E-05	<5.0E-6	1.5E-06	ND	6.3E-06	-	-	-
			13.5	30	4.1E-05	<5.0E-6	1.1E-06	ND	2.5E-06	-	-	-
				90	3.9E-05	<5.0E-6	2.5E-06	ND	7.1E-06	-	-	-
	1	5.0E-2	10.0	30	5.0E-2	5.5E-06	3.6E-06	ND	3.1E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	5.5E-06	ND	4.5E-07	-	-	-
			12.5	30		<5.0E-6	1.9E-06	ND	2.8E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	4.3E-06	ND	3.9E-07	-	-	-
			13.5	30		<5.0E-6	1.8E-06	ND	2.7E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	4.7E-06	ND	3.3E-07	-	-	-
ジルカロイ (Zircaloy-4)	0	-	12.5	30	-	-	-	-	8.9E-06	2.3E-06	6.6E-06	0.74
				90	-	-	-	-	1.3E-05	3.2E-06	1.0E-05	0.76
	1.00E-03	5.0E-5	10.0	30	4.3E-05	<5.0E-6	1.5E-06	ND	2.2E-06	-	-	-
				90	3.6E-05	<5.0E-6	2.9E-06	ND	1.8E-06	-	-	-
			12.5	30	4.4E-05	<5.0E-6	1.1E-06	ND	1.4E-06	-	-	-
				90	4.0E-05	<5.0E-6	1.8E-06	ND	1.8E-06	-	-	-
			13.5	30	4.1E-05	<5.0E-6	7.0E-07	ND	1.5E-06	-	-	-
				90	3.8E-05	<5.0E-6	1.1E-06	ND	2.2E-06	-	-	-
	1.0	5.0E-2	10.0	30	5.0E-2	<5.0E-6	1.1E-06	ND	3.0E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	1.6E-06	ND	6.7E-07	-	-	-
			12.5	30		<5.0E-6	1.5E-06	ND	2.7E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	2.9E-06	ND	4.0E-07	-	-	-
			13.5	30		<5.0E-6	1.1E-06	ND	3.1E-07	-	-	-
				90		<5.0E-6	1.8E-06	ND	5.4E-07	-	-	-