カソード分極下における EDTA 溶液中の マグネタイトの還元溶解と化学溶解*

高崎 新一**, 小倉 和美***, 田村 紘基****, 永山 政一*****

** 栗田工業株式会社総合研究所

*** 栗田工業株式会社薬品事業部

**** 北海道大学工学部

***** 北海道大学名誉教授

Reductive and Chemical Dissolution of Magnetite in EDTA Solutions under Cathodic Polarization*

Shinichi Takasaki**, Kazuyoshi Ogura***, Hiroki Tamura****
and Masaichi Nagayama*****

** Kurita Central Laboratories, Kurita Water Industries Ltd.

*** Chemical Division, Kurita Water Industries Ltd.

**** Faculty of Engineering, Hokkaido University

***** Emeritus Professor, Hokkaido University

Chelating agents are being used to remove radioactive contaminants in the corrosion products of cooling systems of nuclear power plants. To elucidate the reaction mechanism the dissolution rate of sintered magnetite pellets in solutions with and without EDTA was measured as a function of potential (0.6~−1.2 V vs. saturated Ag/AgCl electrode) and pH (1.1~4.6) at 80°C. It was found that two kinds of reaction can occur : (a) reductive dissolution and (b) chemical dissolution due to chelate formation. Without EDTA only reductive dissolution occurs in the potential range 0.6~−1.2 V. At pH 1.1 the dissolution rate shows a maximum at 0 V, the dissolution peak shifts to more negative values, and the peak height decreases as pH is increased. In the presence of EDTA only reductive dissolution occurs at pH 1.1, but at pH 2.5 chemical dissolution proceeds as well as the reductive dissolution, showing a maximum dissolution rate at 0 V. These results were explained by a model considering the effect of potential, pH, and EDTA on the two coupled processes : (1) the transfer of Fe ions from solid to aqueous phase to form aqua ions or EDTA chelates and (2) the transfer of lattice OH[−] or O^{2−} ions by reaction with H⁺ ions to form H₂O.

Key words : magnetite, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), reductive dissolution, chemical dissolution

1. 緒 言

原子炉一次冷却水系の配管、機器には放射性核種を含む鉄酸化物が付着、蓄積し、原子炉作業従事者の被爆の主原因となっている^{1)~3)}。これらの酸化物を溶解・除去するために、EDTA、クエン酸、シュウ酸などのキレート剤を用いた洗浄（化学除染）が行われており、洗浄効果を上げるため、さらに、酸化剤や還元剤を添加する方法が提案されている^{4)~7)}。金属酸化物の溶解現象は、化学除染ばかりでなく、湿式精錬や金属の腐食・防食、熱間圧延スケールおよびボイラスケールの除去など

* 腐食防食 '86 (東京, 1986) で発表

** 〒243-01 神奈川県厚木市森の里宮宮 7-1 (7-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi, 243-01, Japan)

*** 〒160 東京都新宿区新宿 3-4-7 (3-4-7, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan)

**** 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

***** 〒305 つくば市観音台 1-15-16 (1-15-16, Kannon-dai, Tsukuba, 305 Japan)

の問題に関連して重要であり、その反応機構について種々の研究が行われてきた^{8)~16)}。

酸化物の溶解理論は Engell¹²⁾, Vermilyea¹³⁾ により提出されている。彼らの理論についてはすでにわが国で紹介されており^{17), 18)}, 詳細は省略するが、その基本的考え方を要約すれば次のようである。Engell は、酸化物の酸溶解反応を酸化物表面のカチオン (Fe イオン) およびアニオン (O^{2-} イオン) が酸化物/溶液界面を横切って溶液側に移行するカップルした電気化学過程とみなして溶解速度と電位の関係を導いた。そこでは、酸化物表面組成が印加された電位により化学量論的なものから変化しないことを仮定しており、溶解速度と電位の関係は Tafel 式に従うという。式の係数は溶解にあずかるイオンの価数と透過係数によって決まるので、電位の変化と共に溶解速度の電位依存性が逆転するような現象は説明することができない。これに対し、Vermilyea は、表面組成が電位により化学量論から大幅にずれることを考慮して Engell の理論を修正した。例えば、酸化物をカソード分極すると (その表面が化学量論組成になる電位を基準にとり)、表面はアニオン欠乏型の非化学量論組成になるものと考えられている。このとき、溶液中へのカチオンの移行が溶解を律速し、カソード分極を大きくする程溶解速度は低下する。逆に、アノード分極により表面はカチオン欠乏型となり、溶液中へのアニオンの移行が溶解を律速、アノード分極を大きくする程溶解が遅くなる。このようにして溶解速度がある電位で極大となることが理解できるという。

Haruyama と Masamura¹⁴⁾ は、 $HClO_4$ 溶液中のマグネタイト (Fe_3O_4) のカソード分極において、溶解速度が Vermilyea の理論に従いある電位域で極大となることを示した。水流、財津、春山ら^{15), 16)} は他の鉄酸化物についても同様な結果を得ているが、さらに酸化物表面層の酸化還元状態が電位によって変化することを考慮し、溶解は還元によって表面に生成した $Fe(OH)_2$ を経て進行するものとしている (還元溶解)。

一方、EDTA 溶液中でもカソード分極により Fe_3O_4 の溶解が促進され、ある電位で極大を示すことが観測されており^{19)~21)}, また、カソード分極ではなく還元剤の添加によっても溶解は促進される^{22)~24)}。EDTA の存在下では、カソード分極や還元剤の助けがなくてもキレート化によって化学的に溶解しうるので、この場合、還元溶解と化学溶解が併発するものと考えられる。EDTA 溶液中で Fe_3O_4 の溶解速度がある電位でピークを示す挙動を理解するには、これら両反応についてそれぞれ、電位の影響を明らかにする必要がある。

著者らは前報²⁵⁾において、カソード分極や還元剤のないキレート剤溶液中の Fe_3O_4 の溶解速度が特定の pH

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

で極大になることを示すとともに、酸化物表面において、(a) Fe イオンがキレート剤と反応する過程および (b) O^{2-} イオンがプロトンと反応する過程のカップリングを考えて速度式を導出し、溶解挙動を定量的に説明した。

本研究では、 Fe_3O_4 焼結体電極を種々の pH の EDTA 溶液中でカソード分極し、溶液中の鉄イオン濃度の分析から Fe_3O_4 の全溶解速度、およびカソード電流値に対応する還元溶解速度を求め、両者の差からキレート化による化学溶解速度を決定し、それぞれについて分極電位および pH の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および試験液

Fe_3O_4 試料は前報²⁵⁾と同じく、ペレット状焼結体 ($10\text{ mm}\phi \times 5\text{ mm}$, 高純度化学研究所) を用いた。焼結体に銅リード線を固定してからエポキシ系樹脂に埋め込み、片面を露出し (試験表面積 0.785 cm^2), エメリー紙で 600 番まで研磨して試験に供した。

試験液には 100 mol/m^3 の $HClO_4$ 溶液と 100 mol/m^3 の $NaClO_4$ 溶液の混合溶液 (試験液量 0.4 dm^3) を用い、EDTA を 0 および 3 mol/m^3 になるように添加した。 $HClO_4$ 溶液と $NaClO_4$ 溶液の混合比を変えて試験液の pH を 1.1, 2.5 および 4.6 に調整した。試験液はあらかじめ Ar ガスを 3 h 以上通気して脱気し、試験中も Ar ガスを流した。

2.2 分極測定

測定装置の概要を Fig. 1 に示す。電解セルは円筒型分離フラスコ (0.5 dm^3 容) であり、アクリル製のふたに電極類とガス通気管、排気管を取り付けた。白金対極はガラスフィルターを介してガラス管中に設置し、照合極には飽和塩化銀電極を用いた。電位はすべてこの照

Fig. 2 Time-variation of the amount of Fe dissolved from magnetite, W_{Fe} , in solutions without EDTA at different pHs and potentials. Experiments were performed at rest potentials of 0.49 and 0.34 V (vs. saturated Ag/AgCl electrode) at pHs 1.1 (Δ) and 2.5 ($\circ$), and at a cathodically polarized potential of 0 V at pHs 1.1 ($\blacktriangle$) and 2.5 ($\bullet$).

合極に対比した値で示した。試験液は 80°C に保ち、マグネチックスターで攪拌した (300 rpm)。分極測定にはポテンショスタット (北斗電工製 HA-201) を用い、試料に対し自然電位 (0.5 ~ -0.1 V, pH および EDTA の添加により変化する) から -1.2 V までの種々のカソード分極値を与え、最大 4 h にわたって電流値を記録した。EDTA の存在下では、最大で 0.6 V までアノード分極した場合もあった。0.5 h ごとに試験液をサンプリングして試験液中の Fe 濃度を原子吸光法により測定し、サンプリングによる試験液量の変化を補正するとともに試料の単位面積当りに換算して溶解 Fe 量 W_{Fe} (mol/cm²) とし、 W_{Fe} の経時変化から全溶解速度 v_{Fe} (mol/cm²h) を求めた。同時に、カソード分極電流値の時間積分から通過電気量 Q (C/cm²) を求め、その経時変化から電流密度の平均値 i (A/cm²) を算出、電流効率 η を考慮して溶出 Fe 量を求め、還元溶解速度 v_r (mol/cm²h) を得た。

3. 結果と考察

3.1 分極下における溶解量および通過電気量の経時変化

EDTA を添加しない 80°C, pH 1.1 および 2.5 の溶液中、自然電位 (pH 1.1 で 0.49 V, pH 2.5 で 0.34 V) およびカソード分極電位 0 V における Fe₃O₄ からの溶解 Fe 量 W_{Fe} の経時変化を Fig. 2 に示す。pH 1.1 およ

Fig. 3 Time-variation of the amount of charge, Q , in solutions without EDTA at a polarized potential of 0 V (vs. saturated Ag/AgCl electrode) at pHs 1.1 ($\blacktriangle$) and 2.5 ($\bullet$).

び 2.5 のいずれにおいても 自然電位では溶解はほとんど起こらないが、0 V にカソード分極すると溶解が起こるようになり、 W_{Fe} は時間とともに直線的に増加する。この直線の傾きから全溶解速度 v_{Fe} を求めることができ、 v_{Fe} は pH および電位の関数であることがわかる。

また、このときの分極電流値を時間積分して求めた通過電気量 Q の経時変化を Fig. 3 に示した。電流値は測定初期では不安定な場合もあったが、まもなく一定となり、 Q は時間に対して原点を通り直線的に増加した。この直線の傾きから電流 i を求めた。

3 mol/m³ EDTA 溶液中、pH 1.1 および 2.5 で自然電位 (pH 1.1 で 0.41 V, pH 2.5 で 0.04 V) およびカソード分極電位 0 V における W_{Fe} の経時変化を Fig. 4 に示す。pH 1.1 の自然電位では、EDTA を添加しない場合と同様に溶解はほとんど起こらないが、pH 2.5 では自然電位でも溶解が起こり、0 V に分極するとさらに溶解が加速された。いずれの場合にも W_{Fe} は時間に対して直線的に増加し、直線の傾きから v_{Fe} が求められる。 Q も pH によらず時間とともに直線的に増加し (Fig. 5)、直線の傾きから i が得られた。

3.2 溶解速度におよぼす EDTA, pH および電位の影響

EDTA 0 および 3 mol/m³, pH 1.1, 2.5 および 4.6 の溶液中、0.6 ~ -1.2 V の各電位における全溶解速度 v_{Fe} を Fig. 6 に、また、その時のカソード電流 i を Fig. 7 に示す。

EDTA 無添加の場合、pH 1.1 では v_{Fe} はカソード分極とともに増加し、0 V 付近でピークを示した後、-0.3 V 付近から再び増加した。 i もほぼ同様な挙動を

Fig. 4 Time-variation of the amount of Fe dissolved from magnetite, W_{Fe} , in 3 mol/m³ EDTA solutions at different pHs and potentials. Experiments were performed at rest potentials of 0.41 and 0.04 V (vs. saturated Ag/AgCl electrode) at pHs 1.1 (Δ) and 2.5 ($\circ$), and at a cathodically polarized potential of 0 V at pHs 1.1 ($\blacktriangle$) and 2.5 ($\bullet$).

Fig. 5 Time-variation of the amount of charge, Q , in 3 mol/m³ EDTA solutions at a polarized potential of 0 V (vs. saturated Ag/AgCl electrode) at pHs 1.1 ($\blacktriangle$) and 2.5 ($\bullet$).

示している。pH 2.5 と 4.6 では v_{Fe} のピークはブロードになるとともにその位置はより負電位の側へ移動し、 -0.3 ないし -0.6 V より負側では電位とともに v_{Fe} が減少した。一方、 i はこのとき -0.3 V 付近にブロードなピークを示した後、 -0.6 V より負側で増加していく。 v_{Fe} および i は、測定した全電位領域にわたって pH

Fig. 6 Potential dependence of the dissolution rate of magnetite, v_{Fe} , for solutions without EDTA at pHs 1.1 (Δ), 2.5 ($\circ$), and 4.6 ($\square$), and with 3 mol/m³ EDTA at pHs 1.1 ($\blacktriangle$), 2.5 ($\bullet$), and 4.6 ($\blacksquare$). Asterisks (*) indicate the results obtained at rest potentials.

Fig. 7 Potential dependence of the cathodic current density, i , for solutions without EDTA at pHs 1.1 (Δ), 2.5 ($\circ$), and 4.6 ($\square$), and with 3 mol/m³ EDTA at pHs 1.1 ($\blacktriangle$), 2.5 ($\bullet$), and 4.6 ($\blacksquare$).

の増加とともに減少した。いずれの pH においても -1.2 V で H_2 と思われる気体が発生し、また、pH 2.5 と 4.6 の -0.9 V 以下では試験終了後、 Fe_3O_4 表面に金属光沢が認められ、X 線回折により $\alpha\text{-Fe}^0$ と FeO が検出された。

Fig. 8 Potential dependence of the ratio, r , of the reductive dissolution rate, v_i , corresponding to cathodic current, i , against the total dissolution rate, v_{Fe} , for solutions without EDTA at pHs 1.1 ($\triangle$), 2.5 ($\circ$), and 4.6 ($\square$), and with 3 mol/m³ EDTA at pHs 1.1 ($\blacktriangle$), 2.5 ($\bullet$), and 4.6 ($\blacksquare$).

EDTA 添加の場合、無添加と同様に v_{Fe} および i は pH の増加とともに減少するが、その影響は小さい。pH 1.1 では、 v_{Fe} および i は、ともに無添加の場合と同様 0 V 付近にピークを示し、ほとんどの電位領域でその値は無添加の場合よりも小さく、EDTA は溶解反応を抑制している。pH 2.5 では v_{Fe} は 0 V 付近に顕著なピークを示したが、 i にはピークが認められない。この pH で 0 V より正側では、 v_{Fe} に EDTA の有無による差はほとんどないが、 $-0.1 \sim -0.6$ V では無添加の場合より小、 -0.6 V より負の電位では逆転して無添加の場合より大となる。 i は、 -0.6 V より正では EDTA により値が減少するが、 -0.6 V より負では差がない。pH 4.6 では、 v_{Fe} および i はともにピークを示さず、いずれも無添加の場合よりも大きく、EDTA は溶解を促進している。pH 2.5 と 4.6 では、 -0.6 ないし -0.9 V より負の電位領域で電位による v_{Fe} の変化は少なく、また、試験終了後 Fe_3O_4 表面に金属光沢は認められなかった。

3.3 還元溶解速度と化学溶解速度

(i) 基本的関係式

Fe_3O_4 の還元溶解速度 v_r は、電流 i に対し次式で定義できる。

$$v_r = v_i \eta = i \eta / nF \quad (1)$$

ここで、 $v_i = i / nF$ 、 n は Fe 1 箇当たりの電子数、 F は Faraday 定数である。 η は還元溶解の電流効率であり、

通過電流 i が還元溶解以外の電極反応によって消費される場合（後述）をも考慮している。還元溶解反応は次の (2) 式もしくは (3) 式によって表されるので、EDTA の有無にかかわらず $n=2/3$ である。

溶液中に溶出した鉄イオンの濃度を分析して求めた全溶解速度 v_{Fe} は、還元溶解速度 v_r と化学溶解速度 v_c の和に等しく、次式によって表される。

$$v_{Fe} = v_c + v_r = v_c + v_i \eta \quad (4)$$

さらに、 v_{Fe} と v_i の比を r とすれば、

$$r = v_{Fe} / v_i = \eta + v_c / v_i \quad (5)$$

(ii) r の電位依存性

Fig. 6 の v_{Fe} と、Fig. 7 の i を換算して得た v_i の値から $r (=v_{Fe} / v_i)$ を求め、電位に対してプロットした (Fig. 8)。

EDTA 無添加の場合、pH 1.1 では $0.3 \sim -0.9$ V の範囲、pH 2.5 および 4.6 では $0.3 \sim -0.6$ V および $0.0 \sim -0.6$ V の範囲において $r=1$ である。これらの領域では $v_c=0$ 、すなわち化学溶解は起こらず、還元溶解のみが $\eta=1$ の電流効率で起きている。すなわち、

$$v_{Fe} = v_r = v_i \quad (6)$$

-0.9 ないし -0.6 V 以下では $r < 1$ である。これに対しては、 $v_{Fe} = v_r$ ($v_c=0$ と考える) であるが、カソード分極とともに $v_r < v_i$ となり η が 1 より減少していくためとして説明できる。溶解に寄与しない電流は、 FeO 、 $\alpha-Fe^0$ の生成と H_2 の発生によって消費されたものであろう (3.2 項参照)。

EDTA 添加の場合、pH 1.1 では広い電位領域で $r=1$ であり、pH 2.5 および 4.6 では、 $-0.3 \sim -0.6$ V および $-0.3 \sim -0.9$ V の領域で $r=1$ である。これらの $r=1$ の領域では EDTA 無添加の場合と同様、 $v_c=0$ で $\eta=1$ の還元溶解のみが起きているのであろう。また pH 2.5 および 4.6 では、 -0.3 V より正の領域で $r > 1$ になり、化学溶解が進行している。併発する還元溶解の電流効率は次の事実から $\eta=1$ とおけるので $v_r = v_i$ であり、次式から v_c が求められる。

$$v_c = v_{Fe} - v_r \quad (7)$$

ここで還元電流値は、(a) 化学溶解によって溶液中の Fe^{3+} 濃度が時間とともに増加していくにもかかわらず一定であり、また、(b) Fe^{3+} を添加しても変化しない。したがって、溶液中に溶出した Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元は無視でき、 $\eta=1$ とおける。カソード分極により溶液中よりも酸化物中の Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元が優先的に起こるのは、酸化物中の Fe^{3+} の密度が溶液中に比べて高いためと考えられる。次に -0.6 ないし -0.9 V

より負では、カソード分極とともに $r < 1$, すなわち $\eta < 1$ になるが (Fig. 8), EDTA の存在しない場合に比べて η が大きく、還元溶解の電流効率が良いことは明らかである。

(iii) v_{Fe} , v_r , v_c の電位依存性

v_{Fe} , v_r および v_c の電位依存性は (ii) 項に述べた関係から容易に計算できる。

EDTA を添加しない場合について, pH によらず $\eta = 1$ である 0.3 ~ -0.6 V の電位範囲で Fig. 6 および 7 から pH 1.1, 2.5, 4.6 における v_{Fe} と v_r を求め, 電位に対してプロットした (Fig. 9 (a) (b) (c)). v_r は電位および pH によって変化するが, $v_{Fe} = v_r$ および $v_c = 0$ の関係は常に保たれている。

EDTA を添加した場合についても, 0.3 ~ -0.6 V の

電位範囲で Fig. 6 および 7 から v_{Fe} および v_r を求め, 式 (7) により v_c を計算し, それぞれ電位に対してプロットした (Fig. 10 (a) (b) (c)). いずれの pH でも $r \geq 1$ で, $\eta = 1$ と考えられる。pH 1.1 ではすでに述べたように還元溶解のみが起こっており, $v_{Fe} = v_r$ である。EDTA 無添加時 (Fig. 9 (a)) との比較から還元溶解反応の EDTA による抑制が明らかである。pH 2.5 および 4.6 では還元溶解と化学溶解がともに起こる。pH 2.5 では, v_c は 0 V 付近にピークを示すが, v_r は 0 V 付近からカソード分極とともに増加するので, v_{Fe} のピーク (Fig. 6) は v_c によることがわかる。pH 4.6 では v_c がやはり 0 V 付近にピークを示すが, そのピーク高さは v_r 値に比べて小さく, このため v_{Fe} はピークを示さない。また, EDTA 無添加時 (Fig. 9 (c)) と比べる

Fig. 9 Potential dependence of the rates of total (v_{Fe}), reductive (v_r), and chemical (v_c) dissolution of magnetite in solutions without EDTA at pHs (a) 1.1, (b) 2.5, and (c) 4.6 at 80°C. v_{Fe} (●), v_r (○), v_c (△).

Fig. 10 Potential dependence of the rates of total (v_{Fe}), reductive (v_r), and chemical (v_c) dissolution of magnetite in 3 mol/m³ EDTA solutions at pHs (a) 1.1, (b) 2.5, and (c) 4.6 at 80°C. v_{Fe} (●), v_r (○), v_c (△).

Fig.11 Schematic representation of the rates of (a) reductive dissolution of magnetite in solutions without EDTA at pHs 1.1 and 2.5, (b) reductive and chemical dissolution in solutions with EDTA at pH 2.5, and (c) (b) at pH 4.6. Solid lines show the total dissolution rates, v_{Fe} , broken lines "respective" reductive and chemical dissolution rates, v_r and v_c , and dotted lines the rates of individual processes.

と v_r 値が極めて大きく、EDTA の存在により還元溶解が著しく促進されている。以上のことから、カソード分極とともにまず化学溶解が促進され、さらにカソード分極すると化学溶解が抑制されるが還元溶解が始まることかわかる。

3.4 溶解挙動のモデル化 (溶解速度-電位曲線図)

3.4.1 EDTA 無添加の場合

EDTA 無添加の場合には還元溶解のみが起こるが、Fig. 9 から明らかなように、カソード分極の増加とともに単純に還元溶解が促進されるわけではない。次にその理由について説明しよう。還元溶解は、水流、財津、春山ら^{15), 16)}により次のように考えられている。

ここで、添字 (ox) は酸化物表面層を示し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ox})$ が還元されて $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{ox})$ を形成し、これから $\text{Fe}^{2+}(\text{ox})$ はアコイオンとして、 $\text{OH}^-(\text{ox})$ はプロトンと反応し H_2O として溶出する。これらの各過程はいずれも電気化学過程であり、速度の対数と電位との関係は直線となることが知られているので¹⁵⁾、まず、pH 1.1 における過程 (9-a)、(9-b) の直線関係を Fig.11 (a) にモデル的に表す。過程 (9-a) はカチオン $\text{Fe}^{2+}(\text{ox})$ の脱離なので、その速度はカソード分極とともに減少し、左下がりの直線になる。これは、カソード電場の増大とともに $\text{Fe}^{2+}(\text{ox})$ と酸化物の間の静電引力が強くなるためである。また、過程 (9-b) はプロトンの攻撃によるアニオ

ン $\text{OH}^-(\text{ox})$ の脱離で、逆に速度がカソード分極とともに増加し、左上がりの直線になる。カチオン、アニオンの溶出は固相の電気的中性を維持するようにカップルして当量ずつ進行するので、カソード分極の小さいところでは過程 (9-b) が、大きいところでは過程 (9-a) が溶解反応を律速する。したがって、ある電位において速度のピークが現れ、山形の溶解速度曲線が得られる。カソード分極をさらに大きくすると、 v_{Fe} は再び増加するが (Fig. 9 (a))、その原因としては、 Fe_3O_4 格子の内部においても $\text{Fe}(\text{III})$ が $\text{Fe}(\text{II})$ に還元され²⁵⁾、生じた新たな酸化物 (FeO など) の溶解反応が開始することによるものと考えられる (Fig.11 (a), new oxide)。過程 (9-a) の直線関係は pH に依存しないが、過程 (9-b) は pH が高くなると H^+ 濃度の減少のために抑制され、その直線関係は負電位の方向へシフトする (Fig.11 (a))。したがって、pH の増加とともに溶解速度曲線のピーク位置が負電位側に移動するとともにピーク高さは小さくなる¹⁵⁾。このピークは pH 1.1 のピークより平坦で、 v_{Fe} はカソード分極とともに低下し続ける (Fig. 9 (b), (c))。ピークが平坦になるのは、ピーク位置がよりカソード側へシフトしたことにより前述の新たな酸化物の溶解反応が重なるためであろう。このとき、カソード分極を充分大きくしても v_{Fe} の再増加が無いのは、金属 Fe^0 が析出して皮膜になり、溶解を妨害するためと思われる (Fig.11 (a), Fe^0 film)。実際、 Fe_3O_4 表面に金属 Fe^0 の析出が観察された (3.2 項参照)。

3.4.2 EDTA 添加の場合

pH 1.1 では、EDTA の解離形である Y^{4-} の濃度が

微少で Fe^{2+} のキレート化は起こらず、還元溶解のみが起こる。したがって、反応は式 (8), (9-a), (9-b) によるものと考えられ、溶解挙動 (Fig.10(a)) は基本的には Fig.11(a) のモデルで説明できる。ただし、EDTA が還元溶解を抑制するので山形の溶解速度曲線は全体として Fig. 9 (a) に比べて下へずれている。EDTA による抑制の原因としては、低 pH では EDTA がカチオン種 H_5Y^+ としても充分量存在し^{*1}、この陽電荷を持つ H_5Y^+ がカソード分極を受けた酸化物表面に静電力により強く吸着し、溶解を抑制するものと考えられる^{27)~29)}。

次に pH 2.5 では化学溶解と還元溶解の両方が起こるが、その挙動は Fig.11(b) の実線のように表される。右側の山形の溶解速度曲線 (v_c) は、カソード分極の増加とともに還元溶解に先行して起こる化学溶解に対するものであって、その反応は次の 2 つの過程のカップリングによるものと考えられる²⁵⁾。

pH 1.1 から 2.5 への増加により Y^{4-} 濃度が増加するので、 $\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{ox})}$ (Fe イオンの平均電荷 8/3) から $\text{Fe}^{8/3+}_{(\text{ox})}$ がキレートとして溶出する。この過程には電子の授受は含まれないが、電荷を持つ化学種(イオン)が固/液界面を横切って移行するので、その速度は電位の影響を受けるものと考えられる。 $\text{Fe}^{8/3+}_{(\text{ox})}$ や $\text{O}^{2-}_{(\text{ox})}$ は $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ox})}$ や $\text{OH}^-_{(\text{ox})}$ に比べて価数が大きいため、その速度線の傾きが大きく、したがって溶解速度曲線のピークが鋭い。さらに負電位に分極すると、還元反応 (8) が起こるようになり、引き続き次の過程により溶解するものと考えられる。

過程 (11-b) は (9-b) と同一なので、この pH で過程 (11-a) が (9-a) と大差ないものとすれば、その還元溶解速度曲線は Fig.11(a), v_c at pH 2.5 と同一になるはずであるが、実際には pH 2.5 でも H_5Y^+ によるものと思われる溶解反応の抑制が多少ある (Fig. 9 (b) と Fig.10(b) を比較)。そこでこのモデル曲線 (Fig.11(b), v_c) は若干下方向にずらしてある。カソード分極のさらに大きな領域では曲線が再び上昇するが、これは前記のように新たに生成した酸化物の溶解が始まるため

と考えられる。以上、実測の v_c , v_r および v_{Fe} の挙動 (Fig.10(b)) を、そのアノード、カソード過程によりモデル的に再現した。

pH 4.6 の挙動 (Fig.10(c)) は、モデルにより次のように説明できる (Fig.11(c))。まず化学溶解については、過程 (10-b) は pH が 2.5 から 4.6 へ増加すると H^+ 濃度減少のため抑制され、その直線は負電位の方向へシフトする。過程 (10-a) については、pH 増加による EDTA の解離形 Y^{4-} の濃度の増加が促進要因となるが、 OH^- 濃度の増加は $\text{Fe}^{8/3+}_{(\text{ox})}$ サイトへの Y^{4-} の攻撃を競争吸着によって妨害するので²⁴⁾、両者は相殺して pH の影響は無いものと考えられる。こうして、過程 (10-a), (10-b) によって得られる v_c のピークは極めて小さいものとなる。一方、還元溶解については、pH 2.5 から 4.6 の増加により過程 (11-a) が促進、(11-b) が抑制され、その速度線はともに負電位方向にシフトするので、 v_r 曲線は全体的に負電位側へ移動する。2 つの速度線のシフト割合が同じであれば v_r ピークの高さは pH 2.5 の場合と変わらないことになる。ここで、過程 (11-a) については、次の事実から $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ox})}\text{-OH}^-$ の静電引力が小さいため、この pH 領域で OH^- の競争吸着による妨害は起こらないものと考えている。すなわち、Schultz-Hardy 則によれば 1 価、2 価、3 価イオンの吸着能力の比は 1 : 100 : 1000 であり、これは DLVO 理論によって裏付けられている³¹⁾。また、均一溶液中の Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンと OH^- イオンとの反応性の違いは、加水分解定数あるいは水酸化物沈殿の溶解度積により数値的に評価できるが、 Fe^{3+} は pH 3 から水酸化物として沈殿するのに対し、 Fe^{2+} は pH 9 以上にならなければ水酸化物を形成しない。このように、EDTA 存在下では、pH の増加により過程 (11-a) が促進されるため、EDTA 無添加時のような v_r の減少が起こらず、結果として、高 pH では EDTA により還元溶解が促進される。

-0.6 ないし -0.9 V より負の領域で、EDTA 共存時の電流効率が良いのは、金属 Fe^0 の析出が認められなかったことから、 Fe^0 皮膜による還元溶解の妨害が起こらなかったためとして説明できる。なお、沢ら¹⁹⁾により、EDTA 溶液中でも -2.0 V に分極すれば、 Fe_3O_4 表面に金属 Fe^0 が生成することが報告されている。

4. 結 言

EDTA 溶液中で Fe_3O_4 をカソード分極し、溶液中の鉄イオン濃度の分析から Fe_3O_4 の全溶解速度を求めるとともに、カソード電流値から還元溶解速度を求め、両者の差し引きから化学溶解速度を求めた。両溶解速度におよぼす分極電位の影響を検討した結果、次のことが明

*1 EDTA の酸解離定数の報告値³⁰⁾に基づき算出した EDTA イオン種の存在割合 (%)

		H_5Y^+	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}
pH	1.1	69.0	27.5	3.5	0.1
	2.0	12.6	39.7	39.7	7.9
	2.5	1.6	16.0	50.5	31.9

らかになった。

1) EDTA 無添加の場合、還元溶解のみが進行する。pH 1.1 では 0 V 付近に溶解速度のピークがあり、ピークは pH の増大とともに負電位の方向へシフトし、平坦化するとともにその高さが減少した。pH 2.5 と 4.6 では、-0.9 V 以下で Fe_3O_4 表面に FeO や金属 Fe^0 の生成が認められた。

2) EDTA 添加の場合、pH 1.1 では EDTA 無添加の場合と同様、還元溶解のみが起こり、0 V 付近に溶解速度のピークを示した。EDTA は溶解の抑制作用があり、溶解速度は小さい。pH 2.5 と 4.6 では化学溶解と還元溶解が同時に進行する。化学溶解速度は 0 V 付近にピークを示すが、還元溶解速度は 0 V からカソード分極とともに増加した。pH の増加により、化学溶解速度は著しく低下するが、還元溶解速度はわずかしき変らない。このため pH 4.6 では EDTA 無添加時より溶解速度が大きくなる。

3) これらの挙動は、 Fe_3O_4 格子からの鉄イオンおよび (水) 酸化物イオンの水中への移行反応のカップリングを考慮した溶解モデルによって説明できる。

(Manuscript received April 12, 1995 ; in final form July 17, 1995)

参 考 文 献

- 1) 石樽顕吉 : 防食技術, **32**, 276 (1983).
- 2) 山本大輔 : 日本金属学会会報, **23**, 733 (1984).
- 3) D. H. Lister, R. D. Davidson & E. McAlpine : *Corros. Sci.*, **27**, 113 (1987).
- 4) 諏訪 武, 安中秀雄 : 防食技術, **32**, 721 (1983).
- 5) S. Ohkubo, T. Ohta, Y. Maekawa, K. Furukawa & H. Nakayama : JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, Tokyo, p. 449 (1988).
- 6) C. J. Wood: Int. Conf. Chemistry in Water Reactors, Nice, p.167 (1994).
- 7) M. G. Segal & R. M. Sellers : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 1149 (1982).
- 8) 新居和嘉, 久松敬弘 : 鉱業会誌, **82**, 846 (1966).
- 9) K. Azuma & H. Kametani : *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230**, 853 (1964).
- 10) R. Furuichi, N. Sato & G. Okamoto : *Chimia*, **23**, 455 (1969).
- 11) M. Seo, R. Furuichi, G. Okamoto & N. Sato : *Trans. JIM*, **16**, 519 (1975).
- 12) H. J. Engell : *Z. Physik. Chem.*, **7**, 158 (1956).
- 13) D. A. Vermilyea : *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1067 (1966).
- 14) S. Haruyama & K. Masamura : *Corros. Sci.*, **18**, 263 (1978).
- 15) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎 : 電気化学, **45**, 405 (1977).
- 16) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎 : 電気化学, **49**, 119 (1981).
- 17) 永山政一, 川村静夫 : 防蝕技術, **13**, 515 (1964).
- 18) 瀬尾真浩, 佐藤教男 : 防食技術, **25**, 161 (1976).
- 19) 沢 俊雄, 和泉健吉, 高橋燦吉, 伊藤久夫 : 電気化学, **52**, 672 (1984).
- 20) 沢 俊雄, 和泉健吉, 高橋燦吉, 古谷保正, 澄田修正 : 電気化学, **52**, 678 (1984).
- 21) D. S. Mancey, D. W. Shoesmith, J. Lipkowschi, A. C. McBride & J. Noël : *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 637 (1993).
- 22) A. T. Stone & J. J. Morgan : "Aquatic Surface Chemistry", Ed. by W. Stumm, p.221, John Wiley & Sons (1987), New York.
- 23) R. Torres, M. A. Blesa & E. Matijevic : *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 475 (1990).
- 24) M. D. S. Afonso, P. J. Morando, M. A. Blesa, S. Banwart & W. Stumm : *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 74 (1990).
- 25) 高崎新一, 小倉和美, 田村紘基, 永山政一 : 材料と環境, **44**, 388 (1995).
- 26) T. Tsuru & S. Haruyama : *Corros. Sci.*, **18**, 263 (1978).
- 27) J. Rubio & E. Matijevic : *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 408 (1979).
- 28) M. A. Blesa & A. J. Maroto : Decontamination of Nuclear Facilities, ANS-CNA, p.1 (1982) Niagara Falls.
- 29) G. Bondietti, J. Sinniger & W. Stumm : *Colloids Surf. A.*, **79**, 157 (1993).
- 30) 日本化学会編 : 化学便覧基礎編 II, p.II-321 (1993), 丸善.
- 31) D. H. Everett : "Basic Principles of Colloid Science", p.129, The Royal Society of Chemistry (1988), London.