



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸水溶液中におけるジルコニウムの溶解
Author(s)	諸住, 高; 森谷, 誠; 久保, 徹
Citation	北海道大學工學部研究報告, 72, 133-144
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41222
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_133-144.pdf



フッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸 水溶液中におけるジルコニウムの溶解

諸 住 高* 森 谷 誠* 久 保 徹*

(昭和 49 年 3 月 30 日受理)

Dissolution of Zirconium in Aqueous Solutions of Ammonium Fluoride and Hydrofluoric Acid

Takashi MOROZUMI Makoto MORIYA Toru KUBO

(Received March 30, 1974)

Abstract

The dissolution rate and the corrosion potential of zirconium were measured in aqueous solutions of ammonium fluoride and hydrofluoric acid at 30°C. The dissolution was rapid and uniform in both solutions, and the rate increased remarkably with the increase in concentrations of the solutions. In the case of ammonium fluoride solution, the pH of the solution also showed an influence on the dissolution rate. The dissolution rate may be closely connected with the concentration of hydrogen fluoride existing in the form of neutral molecules in the solutions. In a thermodynamical sense, the depassivation by fluorides may be attributed to the formation of soluble fluoro-zirconium complexes. However, in order to explain the highly aggressive attack of fluorides on zirconium, certain dissolution mechanisms, in which the molecular HF or other fluoro-compounds can take a share of their contribution, must be assumed.

1. 緒 言

ジルコニウムとその合金は通常の腐食環境においては、極めてすぐれた耐食性を示し、とくに原子炉においては中性子吸収断面積が小さいこともあって、核燃料被覆材をはじめ構造材料として多用されている。しかし、フッ化水素酸あるいはフッ素塩の水溶液中においては、容易に溶解するという性質があり、この性質は湿式法による核燃料再処理に際して、合金系核燃料の溶解と、まれにデクラディングの工程に利用されている。実用的な観点から、その溶解反応の速度を実測したデータが若干報告されているが、この反応を基礎的に検討した研究は少なく未知の点も多い^{1)~6)}。

この溶解反応は一種の活性態にある金属の腐食反応ではあるが、通常の腐食反応にくらべるとその反応速度は極めて早く、腐食科学的に見て特異な興味ある反応の例である。反応速度がどのような因子で支配されるか、また反応機構がどのようなものであるかなどについては十分明らかになっていない。さらに、通常は極めて腐食性のよいこの金属が、何故上述のようなフッ素化合物の水溶液中において活性な金属としての挙動をするのかについても十分な説明が与えられていない。

* 原子炉材料科学講座

この研究においては、各種濃度のフッ化水素酸水溶液と水素イオン濃度を調節したフッ化アンモニウム水溶液において、原子炉級ジルコニウムの溶解速度を測定し、これらの水溶液中に存在する分子状のフッ化水素の濃度との対応性を明らかにし、上記の問題点を究明するための一示唆を得たものである。

2. 実験方法

2.1 試料および試験溶液の調製

次節以下に述べるように、溶解速度の測定のため2種類の方法を用いたので、それぞれに板状か線状の純ジルコニウム試料を用いた。

板状試料は0.5 mm厚の原子炉級のジルコニウムであって、その組成はFe; 0.05%, Cr; 0.02%, Ni; 0.007%, C; 270 ppm, Hf; 200 ppm, Si; 150 ppm, Zr; 99.8%である。

線状試料のほうは直径0.6 mmの日本電球工業(株)製の純ジルコニウム線を使用した。エメリー研磨のち 10^{-6} mmHgの真空中において850°C、約3ないし5時間焼鈍し、炉内冷却し、試料表面のスケール除去のため体積比1:4:5のHF-HNO₃-H₂Oの混酸で15秒間浸漬処理した。

溶解に使用したフッ化アンモニウム水溶液およびフッ化水素酸水溶液は、いずれも市販の特級試薬と蒸留水によって調製した。前者の水溶液のpHは硝酸およびアンモニア水の添加によって適宜調節した。pHの測定にはpH指示試験紙を用いたので、測定精度は0.2程度であった。

2.2 溶解速度の測定方法, その1

フッ化アンモニウム水溶液における比較的緩徐な溶解速度を測定するにあたっては、重量損失法を用いた。透明塩化ビニール製の容器内に溶解液1ℓを入れ、これに表面積10 cm²の板状試料を所定時間浸漬し、取り出して水洗、乾燥し、浸漬前後の重量差を秤量によって求めた。測定温度は30°Cとした。

2.3 溶解速度の測定方法, その2

フッ化水素酸水溶液における溶解速度の測定は、通常の腐食試験法として用いられている重量損失法、溶出金属イオンの分析などの方法を適用できないほどに迅速であるため、次に述べるような線状試料の電気抵抗を測る方法によった。

2.1節の処理をした線状試料を約1 cmの長さに切断し、Fig. 1に示すように2本の1 cmφのジルコニウム棒の先端にスポットウェルドしてから、線の中央3~4 mmの部分を除き、水溶液に浸漬する部分全体を純度のよい密ろうで厚く被覆した。一定温度を保ったポリエチレン製の容器

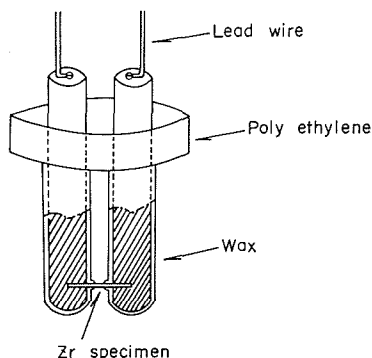


Fig. 1. Schematic illustration of measuring cell.

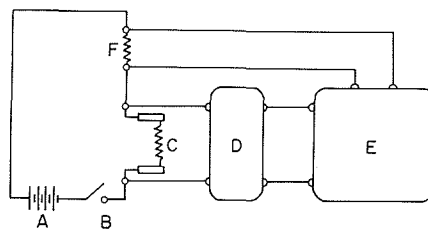


Fig. 2. Circuit for measurement of electric resistance of corrosion test specimen.

A; battery, B; switch, C; Zr wire specimen, D; microvoltmeter, E; recorder, F; standard resistance.

のなかに 0.4 ないし 10 M のフッ化水素酸を入れ、この中に上記の測定セルを浸漬した。

電気抵抗の測定には Fig. 2 の測定回路を用いて、一定電流を流して 2 本の支持棒間の電圧降下を追跡記録する簡易な方法を用いた。すなわち、単一乾電池を約 9 V に積み、これと 1 k Ω の標準抵抗および測定セルを直列に接続して約 9 mA の一定電流を流しながら、両支持棒の間の電圧をマイクロボルトメーターで読みとって自動記録計で記録した。測定セルを水溶液中に浸漬する際に温度の変化があると、試料の比抵抗の変化が読みとられ測定妨害になるので、試験溶液と同じ温度に調節した純水の中に測定セルを 20 分程度浸漬しておいてから、手早く付着水を振り切って測定容器の中に移し変えることにした。

測定セルの電気抵抗が試験溶液に浸漬した直後から時間とともに増大するのは、露出部分が溶解して線条の直径が細くなる結果である。しかしながら、測定セル全体の抵抗として実測されるもののなかには、この露出部分の抵抗と残りの部分の抵抗が直列に含まれている。測定セルの抵抗の変化分は、露出部分の溶解による抵抗の変化そのものとみなすことができるが、これから試料の単位面積あたりの溶解速度を求めるには次のような解析手順が必要となる。

露出部分の長さを l (cm)、半径を r (cm)、抵抗 R (Ω)、比抵抗 ρ (30°C において 39.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) とすれば、

$$R = \rho l / \pi r^2 \quad (1)$$

となる。溶解前の抵抗 R_0 は試料の最初の半径 r_0 と上式によって求めることができる。露出部分の単位面積あたりの溶解速度を k 、ジルコニウムの比重を D ($=6.5 \text{ g/cm}^3$) とすれば、 $k = -D(dr/dt)$ という関係が成立する。 k が時間的に変わらないとすれば、 $r = r_0 - (k/D)t$ となるので、最終的には、

$$\sqrt{\frac{R_0}{R}} = 1 - \frac{k}{r_0 D} t \quad (2)$$

となる。露出部分の長さ l と試料の最初の半径 r_0 を出来るだけ正確に測って、 R_0 の値を求め、つぎに測定セルの抵抗の変化 ΔR を計測して、これから R ($=R_0 + \Delta R$) の時間的変化を決め、上の (2) 式に従ってプロットをして直線関係が成立することを確認し、その傾斜から溶解速度 k の値を求めることが可能である。Fig. 3 はその実測と解析の一例を示したものであるが、フッ化水素酸水溶液によるジルコニウムの溶解は均一に行われ上の解析がよくあてはまることを示している。

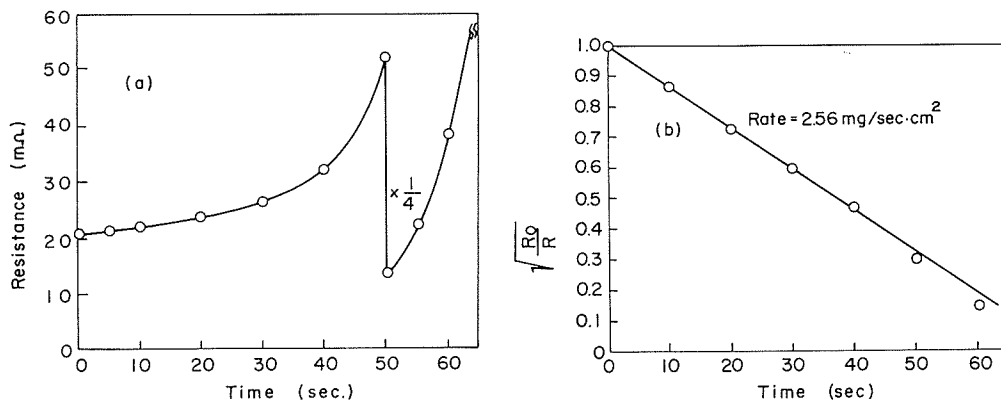


Fig. 3. (a) An example of time variation of resistance of test specimen corroded in hydrofluoric acid.
(b) Analysis of result shown in Fig. 3(a).

2.4 腐食電位の測定

3×10 mm の柄をつけた 15 mm 角の板状試料にジルコニウムのリード線をスポット溶接し、柄よりリード線の部分をポリエチレン管に封じ込んだものを試験電極として、KCl 飽和甘汞電極に照合して測定した。フッ化水素酸あるいはフッ化物水溶液と直接接触する測定容器あるいはルギンキャピラリー等は、ポリエチレン、塩化ビニルあるいはテフロンなどの耐食性有機材料で製作した。

3. 実験結果

3.1 フッ化アンモニウム水溶液における溶解速度と腐食電位

長時間にわたって溶解実験を同一の試験溶液の中で行っていると、溶液の pH が次第に大きくなっていき、溶解速度が減少してくる。そこで、種々 pH を調整した新鮮な溶液において、2.3 に述べた方法による重量損失が時間にたいして直線関係が成立する範囲に限って、初期的な溶解速度を求めた。

Fig. 4 は各フッ化アンモニウム濃度における溶解速度と pH の関係を示し、また、Fig. 5 は一定の pH における溶解速度と濃度の関係を示している。前者の結果によると、pH が 1.5 だけ大きくなるにつれて溶解速度が 1 オーダ減少することがわかる。図に示されている pH 領域より更にアルカリ側になると、不動態となって全く溶解反応が起こらなくなることも観察された。フッ化アンモニウム濃度については、溶解速度は濃度の 2 乗に比例して増加することが見出された。10 M 程度の高濃度では、この関係からはずれて溶解速度が低めになった。肉眼によって灰白色の付着物で覆われていることがわかったが、試片に付着したままで反射電子線回折法によって調べてみると、フッ化ジルコニウム ZrF_4 ⁸⁾ に相当する強い回折線が得られた (Fig. 6)。その他に帰属の不明な回折線も若干認められたが、これらの沈殿析出物による溶解の抑制作用が推測される。

溶液の pH と腐食電位の関係は Fig. 7 のようになり、pH が酸性からアルカリ側に移行するにつれて、ある pH を境にして卑の電位から貴の電位に移ることがわかった。貴電位を pH 領域は、不動態化によってジルコニウムの溶解が停止する pH 領域と一致している。腐食電位の飛躍

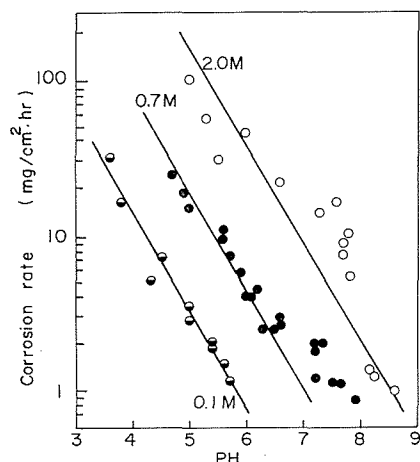


Fig. 4. Influence of pH on dissolution rate of zirconium in NH_4F solution at 30°C.

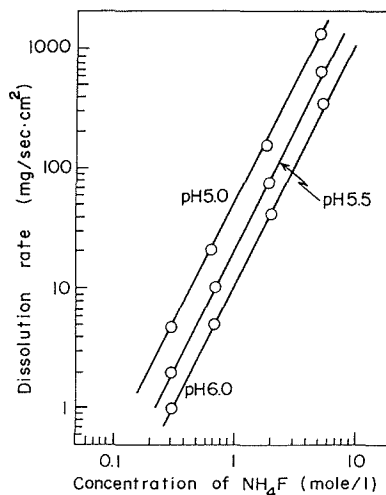


Fig. 5. Relationship between dissolution rate and concentration of NH_4F at various pH (30°C).



Fig. 6. Reflected electron diffraction pattern of zirconium surface corroded in 10 M NH_4F solution

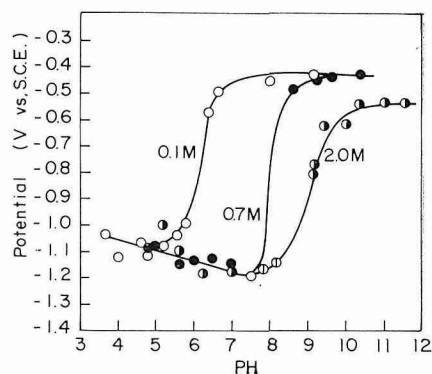


Fig. 7. Influence of pH on corrosion potential of zirconium in ammonium fluoride solution at 30°C.

の起こる pH においては、電位の自励的な振動が発生するが、この点については別に報告する予定である。

3.2 フッ化水素酸水溶液中における溶解速度と腐食電位

フッ化水素酸の濃度を 0.4 M から 10 M まで変化させて、溶解速度を測定した結果は Fig. 8 に示すとおりである。濃度の増加とともに溶解速度が増加するが、1 M 付近を境として後者の濃度依存性が変化している。低濃度では溶解速度は濃度の一次に比例し、高濃度では二次に比例するという関係が得られている。

在来の研究によれば、一次に比例するという報告が多く^{1), 2), 4), 8)}、一部に一次の関係からはずれる場合があると指摘されているに過ぎない^{9), 10)}。Fig. 8 の結果によれば、一次と二次の両者があることがわかるが、とくに実用的には核燃料被覆材の溶解工程に用いられているのは通常は高濃度のフッ化水素酸であるから、この条件ではむしろ二次の関係にあるとしなければならない。

濃度 1 M を境としての溶解特性の変化は、溶解にたいする攪拌効果と腐食電位の測定結果にも

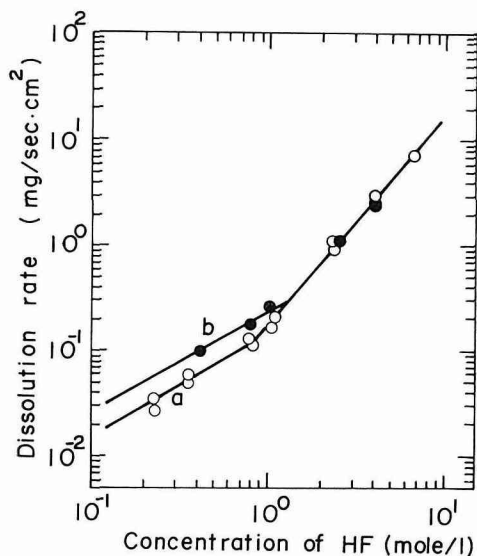


Fig. 8. Relationship between dissolution rate of zirconium and concentration of hydrofluoric acid (at 30°C).
a; without stirring, b; with stirring.

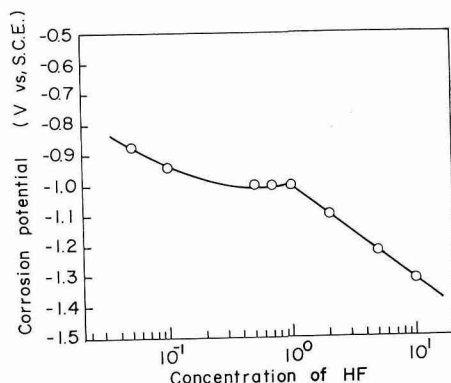


Fig. 9. Influence of concentration on corrosion potential of zirconium in hydrofluoric acid at 30°C.

見られる。マグネティックスターにより試験溶液を攪拌した場合としない場合を比較してみると、1 M 以下の稀薄な溶液では約 1.7 倍程度の差違が認められた。しかし、2 M 以上の濃厚な溶液中においては攪拌効果がほとんど認められなかった。

腐食電位は試料を溶液に浸漬して数分間は過渡的な小さな変化があり、間もなく一定値に落着く。この定常値をフッ化水素酸の濃度の関数としてプロットすると、Fig. 9 のようになった。1 M 付近を境として曲線に折目がみられ、腐食電位と濃度の対応関係が変化する事実が明らかになった。濃厚な溶液では甘汞電極の KCl との間に生ずる液間起電力の影響が疑われる。たとえば、0.1 M HCl と飽和に近い 3.5 M KCl の間では約 3.1 mV、1 M HCl ではこの約 10 倍の液間起電力が生ずるといわれている。しかし、フッ化水素酸の場合は弱酸であって、 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ の解離反応の平衡定数は $-\log K = 3.17$ である。したがって、10 M のフッ化水素酸の場合、遊離の H^+ および F^- はおよそ 0.25 N くらいであり、上の強酸である塩酸の場合を参考にすれば、飽和 KCl との間に生ずる液間起電力の補正は 10 mV 程度のものに過ぎない。要するに、Fig. 9 は腐食電位そのものの変化を示すものと考えて差し支えない。

核燃料被覆材の溶解材に、フッ化水素酸のほかに硝酸を添加するが多い。この硝酸添加は溶解を均一にする効果があるといわれているが、溶解速度にどのような影響があるかについてはあまり明らかでない。そこで、各種濃度のフッ化水素酸に 1 M あるいは 5 M に相当する硝酸を添加して混酸をつくり、その中で 2.3 節の方法で溶解速度を測定してみた。その結果は Fig. 10 に示すとおりである。硝酸は H^+ イオンを供給するので、一見フッ化水素酸の溶解作用を促進するように思えるが、実際には抑制的に作用する。フッ化水素酸の濃度が 2 M 以下の場合には無添加の場合にくらべて、約 1/3 またはそれ以下となっている。高濃度になるにつれて、その抑制効果は少なくなる傾向を示し、5 M 以上のフッ化水素酸濃度ではほとんど影響が認められなくなる。

3.3 溶解後の表面状態

フッ化物以外のハロゲン塩の場合には、自然状態ではジルコニウムはほとんど侵食されず、アノード分極された状態で点食を発生するのみである。これにたいして、本研究で取扱っているフッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムの水溶液の場合には、均一腐食の形態で極めて活性な溶解作用が行われ、フッ化物の特異性を示している。反応は酸素のあるなしにかかわらず起こり、水素発生型である。

電解研磨したジルコニウムをフッ化アンモニウム水溶液に浸漬して、その表面状態を観察すると、表面より水素気泡を発生しながら溶解作用が行われ、はじめに金属光沢を示していた試料表面がしだいに黒色の付着物質で行われ、全体が黒色を呈するようになる。この黒色付着物は非常にろく、簡単にはがれやすい性質があるので、その付着した試料を溶液から注意深く取り出し、さらに蒸留水で洗浄、乾燥したのち走査型電子顕微鏡で観察したものが、Fig. 11 a である。

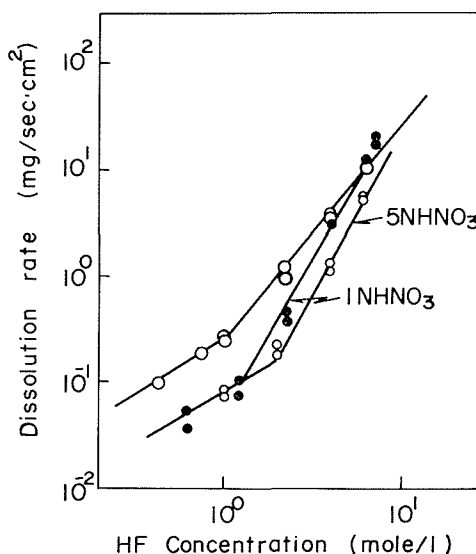


Fig. 10. Influence of nitric acid on dissolution of zirconium in hydrofluoric acid at 30°C.

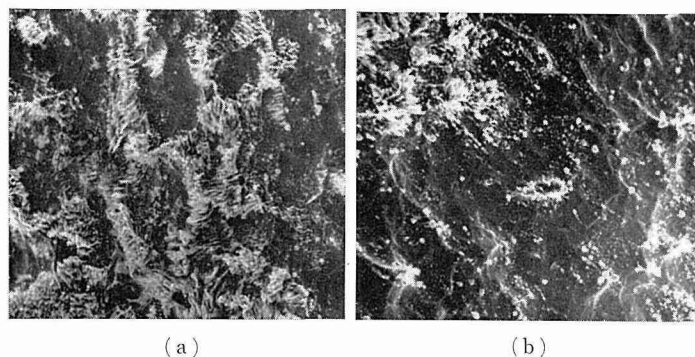


Fig. 11. Zirconium surfaces corroded in NH_4F solution. ($\times 600$)

(a) Surface covered by hydride.

(b) Surface after removal of hydride.

黒色付着物を除去した下には, Fig. 11 b のように, 均一な溶解が行われているが, 侵食によって荒れた下地表面が観察された。

黒色付着物の付いた試料を蒸留水を満たしたポリエチレン製のビーカに移し, 超音波洗浄機で付着物をはく離し, さらに遠心分離機で付着物を水から分離回収し, デシケータ中で自然乾燥した。この粉末試料をデバイシェラー法で X 線回折を行い, Table 1 のような回折線を得た。ASTM 資料との比較によって, ジルコニウムの水素化物 (ZrH または ZrH_2) のものと一致することを確かめた。電位振動が観測されるような状態になると, この黒色付着物はしだいに消滅することがわかった。

Table 1. Lattice spacings of black powder found on zirconium corroded in NH_4F solution (X-ray diffraction patterns were obtained by the Debye-Scherrer method; see also Fig. 10 a).

obs. d Å I/I ₁	ZrH* (600°C) d Å hkl I/I ₁	ZrH ₂ ** (600°C) d Å hkl I/I ₁
2.747 st	2.75 (111) 100	2.76 (111) 100
2.475 st	2.48 (002) 50	2.45 (200) 60
2.233 m	2.38 (200) 60	2.29 (002) 30
1.762 m		1.74 (220) 50
1.670 st	1.69 (220) 60	1.67 (202) 60
1.484 st	1.48 (113) 10	1.47 (311) 60
		1.40 (113) 20
1.393 st	1.38 (222) 50	1.39 (222) 30
		1.23 (400) 10
1.149 m	1.19 (400) 10	1.12 (331) 50
1.101 m	1.10 (331) 60	1.10 (420) 30
1.081 st	1.07 (402) 60	1.09 (313) 60
		1.08 (402) 20
1.027 m		1.04 (204) 20
1.006 st		0.99 (422) 60

* ASTM-8-211; a_0 4.76, c_0 4.96.

** ASTM-8-282; a_0 4.58, c_0 4.90.

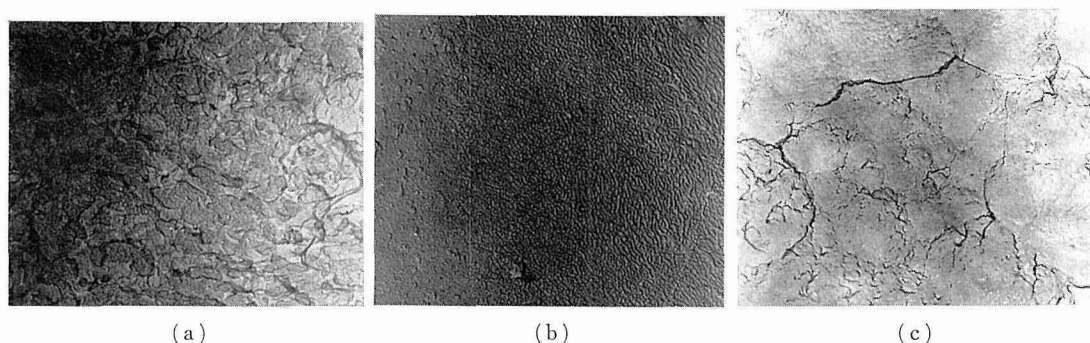


Fig. 12. Electron micrographs of Zr corroded in HF solutions. ($\times 6000$)
(a) 0.4 M HF, (b) 10 M HF, (c) 0.4 M HF + 1 M HNO_3 .

平板試料を使ってフッ化水素酸水溶液に浸漬，溶解を行ったのちの表面状態を電子顕微鏡観察を行った。低濃度の場合には水素化物の生成が若干認められるが，これを除去したあとの面をクロム－炭素レプリカ法で観察し，Fig. 12 のような写真を得た。全般的に均一な溶解が行われるが，低濃度のフッ化水素酸中においては細かな侵食痕が全面的に残っている。濃度が高くなるにつれ，面は平滑になる傾向が認められる。硝酸を添加した場合には，低濃度のフッ化水素酸の中では平滑化する効果が顕著に認められたが，高濃度のフッ化水素酸中においては，硝酸の添加による差異はあまり明かでなかった。

4. 考 察

4.1 化学熱力学的な立場からの考察

フッ化物の水溶液が何故特異な腐食性を示すかについては，従来必ずしも明確な説明が与えられていない。このような強力な腐食作用を化学熱力学的な立場から検討する場合の一つの手掛りとして，当該系の電位-pH 線図をしらべてみる方法がある。ジルコニウムについては Pourbaix 一派の Maraghini ら¹¹⁾ による $\text{Zr-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 線図があるが，この線図からは必ずしも納得のゆく説明がつけ難い。彼らの線図は ZrO^{2+} ， $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， HZrO_3^- と Zr 間の化学平衡あるいは電気化学平衡に関する熱力学データから作図したもので，上記の各化学種の安定領域に分割して示されている。腐食域に相当する ZrO^{2+} の安定領域はその存在濃度を 10^{-9} M に限定すると，pH 3.5 以下の酸性領域に該当することになり，これよりアルカリ側にかけて pH 13 付近までが， $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の安定な不働態域として示されている。しかし，たとえばジルコニウムとその合金材料が多くの酸性水溶液中で非常にすぐれた耐食性を示すこと，あるいは，逆に本研究で取扱っているフッ素塩の水溶液中では pH 8 付近でも，極めて活性な溶解作用を示すなどの事実は上述の電位-pH 線図から全く予測しえない。とくに， Zr^{4+} と F^- の間に各種の可溶性イオン錯体をつくる事実の無視がフッ素塩水溶液による溶解作用を表示できない原因となっていると考えざるを得ない。

$\text{Zr-F-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 線図については未だ報告がないので，著者らは補遺に示すようにフッ素イオン錯体の安定度定数を使って，この系の電位-pH 線図を作製してみた。その結果によって，ジルコニウムの耐食域と腐食域に分けて表示してみたものが，Fig. 13 である。これによると，フッ化物が 1 M の濃度で存在すると，ジルコニウムの腐食域が pH 8.8 程度にまで拡大する。フッ化物濃度がこれ以上になると，腐食域はさらにアルカリ寄りのほうに拡大する。Fig. 7

に示したフッ化アンモニウム水溶液において測定した腐食電位の飛躍する pH は、Fig. 13 で示される腐食域と不働態域の境界と極めて接近している。

もちろん、以上のような化学熱力学的考察からは、溶解速度に関する議論は引き出すことができないが、少なくとも、フッ化物の水溶液におけるジルコニウムの溶解作用の原因の一端としてジルコニウム・フロロ錯体の形成があることを強く示唆しているといえる。

4.2 中性 HF 分子の役割

フッ化アンモニウム水溶液における溶解速度が pH に依存すること、および同一濃度のフッ化水素酸水溶液とフッ化アンモニウム水溶液を比較すると、前者における溶解速度が数オーダー大であるなどの事実を考慮すれば、一見、溶解速度の支配因子として水素イオン濃度をもっとも重要であるかのように思われる。しかし、フッ化水素酸は弱酸であるから、水素イオン濃度よりは中性の HF 分子の形で存在するほうが圧倒的に多く、しかも両者の濃度の間に比例関係が存在する。ジルコニウムのフッ化物水溶液における溶解反応が水素発生型の反応であることは前述のとおりであるが、水素発生が H^+ イオンを出発物質としなくとも HF 分子から起こっても何ら支障はない。フッ化アンモニウム水溶液の場合、溶解速度が pH とフッ化アンモニウム濃度の両者に依存する事実があるので、中性の HF 分子が

反応にあずかっていると考えたほうが妥当性がある。

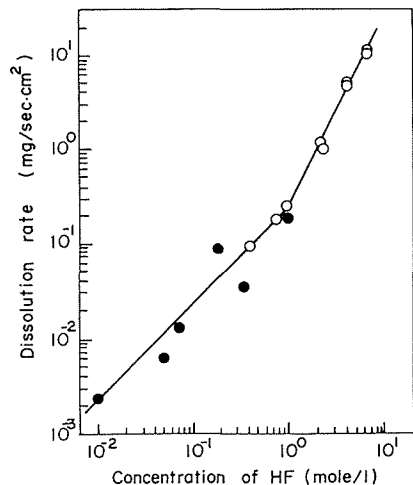


Fig. 14. Plots of rate of dissolution versus concentration of molecular HF in aqueous solutions of ammonium fluoride and hydrofluoric acid. (open circles; hydrofluoric acid, closed circles; ammonium fluoride, at 30°C).

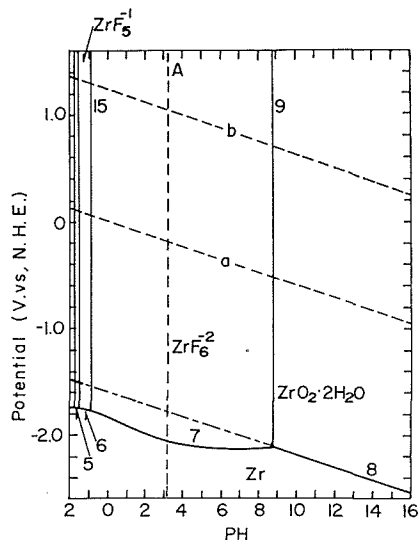


Fig. 13. Potential-pH diagram of Zr-F-H₂O system.

1 M of total fluoride and 0.001 M of total zirconium are assumed.

Fig. 4 と Fig. 9 に示した溶解速度を水溶液中に存在する HF 分子の濃度（フッ化物の全濃度、 H^+ イオン濃度と平衡定数から算出した）と対応させてみると、Fig. 14 に示すとおりとなり、一貫した整理ができることがわかった。

4.3 腐食反応の速度論の援用による解釈

前節の議論でフッ素化合物とくに HF 分子の溶解反応への直接的な関与を示唆した。このことは以下の腐食反応の速度論に常套的にとられている考え方を援用した議論によって、可能性が強いと判断せざるを得ない。

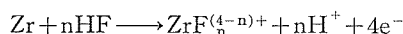
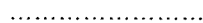
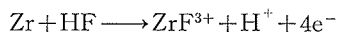
上述の溶解反応とくにフッ化水素酸における反応が通常の腐食反応と異なる点は、異常に迅速である点である。0.1 M のフッ化水素酸の場合の溶解速度を腐食電流に換算すると、約 0.1 A/cm² に相当することになり、また 8 M の場合はその 1000 倍、すなわち 100 A/cm² という極めて大きなものとなる。したがって、通常の腐食系で利用されているような分極特性測定法を

適用することは不可能である。しかし、金属元素と水溶液系との間の電荷交換をとまなうレドックス反応という点では、腐食反応とは本質的に共通であるので、分極特性を測定するかわりに、各濃度のフッ化水素酸における溶解速度と腐食電位の組合わせを、Fig. 15 に示すようにプロットして、これにもとづいて考察を進めてみた。

腐食電位の位置は可逆水素電極電位と Zr/Zr^{4+} または $\text{Zr}/\text{ZrF}_n^{(4-n)+}$ の可逆電位の中間で、やや後者寄りのところにあり、混成電位であることは疑いない。

水素発生型の腐食反応の場合、局部カソード反応としては H_3O^+ イオンの放電か H_2O の放電のいずれかと考えられている。pH 依存性の大きい場合は前者の反応によるとされるが、このほうの反応は拡散限界電流が存在する。M. Stern¹²⁾ による鉄鋼の腐食反応について求められた H_3O^+ イオンの拡散限界電流の例を、Fig. 15 の左上隅のところに併記してあるが、本研究におけるジルコニウムの溶解反応の速度はこれよりも格段に大きなところにあり、 H_3O^+ の拡散律速という考え方は適用し難い。つまり、フッ化物がジルコニウムの表面の酸化物被膜を除去して、 H_3O^+ イオンの放電を起こし易くするという単純な考え方では説明し切れない。そこで、局部カソード反応にフッ化物が直接関与する反応機構を想定しなければならないことになる。ここで HF 分子は水素結合をつくる性質があるので¹³⁾、フッ化物水溶液の場合は F^- イオンが“Proton jump”の介在をする可能性が加わる。 H^+ イオンの大部分が水分子よりも F^- に結合している状態では、この機構で運ばれる H^+ イオンがカソード反応にあずかる可能性が極めて強いと考えざるを得ない。

局部アノード反応については論議する十分な資料はほとんどないが、Zr が Zr^{4+} イオンになる反応のほか、



というアノード過程が考えられる。また、アノード反応による溶出物が溶液内に入って高次の錯体となる反応も起こりうる。いずれの過程がもっとも優勢であるか、また律速過程になるかによって、速度則が種々変化することは充分可能性がある。

5. 総 括

30°C のフッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸水溶液において、純ジルコニウムの溶解速度と腐食電位を測定した。フッ化アンモニウム水溶液中では、溶解速度は濃度の 2 乗に比例し、pH 1.5 の増加にたいして約 1 オーダ減少する。フッ化水素酸水溶液においては 1 M 以下の場合には濃度の 1 次、1 M 以上では濃度の 2 次に比例して増加する。後者の稀薄な溶液では、硝酸は抑制的な作用を示す。溶解速度と溶液内の中性 HF 分子の濃度と対応させると、両溶液における測定

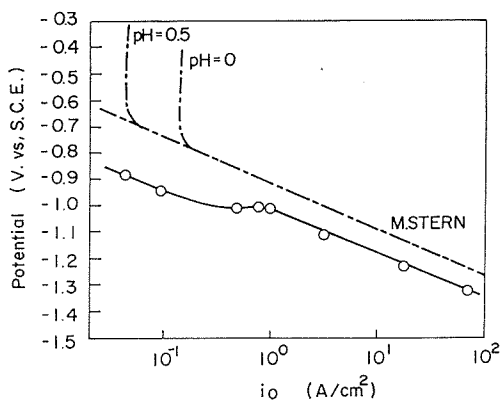


Fig. 15. Plots of corrosion potential versus rate of dissolution of zirconium in hydrofluoric acid. Dotted lines show cathodic polarization curve of iron in NaCl solution obtained by M. Stern.

結果は一本の曲線上にのる。フッ化物のジルコニウムにたいする特異な溶解作用は、化学熱力学的には可溶性のフロロジルコニウム錯体の形成による活性化に由来するものと説明できる。速度論的には HF 分子あるいは他のフッ素化合物が直接関与するような反応機構を想定して解釈する必要がある。後者については未知の点が多く、今後なお検討を要する。

補遺 Zr-F-H₂O 系の電位-pH 線図

Fig. 13 に示した Zr-F-H₂O 系の電位-pH 線図は Table 2 の Zr-F_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ 型錯体の生成定数を使って導いた次の一群の平衡式から作図したものである。ここで、全フッ素濃度 1 M、全ジルコニウム濃度 0.001 M を仮定している。図中の各曲線に傍記してある数字は、各式の番号に該当している。

Table 2. Stability constants of fluoro-zirconate complexes

log K ₁		5.80	5.96
log K ₂		4.32	4.54
log K ₃	2.70	2.83	
log K ₄	1.83		
log K ₅	1.51		
log K ₆	0.86		
ref.	14)	15)	16)

$$K_n = \frac{[\text{ZrF}_n^{(4-n)+}][\text{H}^+]}{[\text{ZrF}_{n-1}^{(3-n)+}][\text{HF}]}$$

a) 1 種類の溶存化学種と 1 固相間の平衡

- 1) $\text{Zr} = \text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.539 + 0.0148 \log [\text{Zr}^{4+}]$
- 2) $\text{Zr} + \text{HF} = \text{ZrF}^{3+} + \text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.672 - 0.0148 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}^{3+}]$
- 3) $\text{Zr} + 2\text{HF} = \text{ZrF}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.783 - 0.0296 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}_2^{2+}]$
- 4) $\text{Zr} + 3\text{HF} = \text{ZrF}_3^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.872 - 0.0443 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}_3^+]$
- 5) $\text{Zr} + 4\text{HF} = \text{ZrF}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.946 - 0.0591 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}_4]$
- 6) $\text{Zr} + 5\text{HF} = \text{ZrF}_5^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -2.014 - 0.0739 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}_5^-]$
- 7) $\text{Zr} + 6\text{HF} = \text{ZrF}_6^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -2.072 - 0.0887 \log [\text{F}^-] + 0.0148 \log [\text{ZrF}_6^{2-}]$

b) 2 固相間の平衡

- 8) $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = -1.553 - 0.0591 \text{ pH}$

c) フロロ錯体と酸化物の間の平衡

- 9) $\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{F}^- = \text{ZrF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\log [\text{ZrF}_6^{2-}] = 32.26 - 4 \text{ pH} + 6 \log [\text{F}^-]$

d) 2 溶存化学種間の平衡, $\text{ZrF}_n^{(4-n)+} + \text{HF} = \text{ZrF}_{n+1}^{(3-n)+} + \text{H}^+$

- 10) $\log \left(\frac{[\text{Zr}^{4+}]}{[\text{ZrF}^{3+}]} \right) = -5.80 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$
- 11) $\log \left(\frac{[\text{ZrF}^{3+}]}{[\text{ZrF}_2^{2+}]} \right) = -4.32 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$
- 12) $\log \left(\frac{[\text{ZrF}_2^{2+}]}{[\text{ZrF}_3^+]} \right) = -2.83 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$
- 13) $\log \left(\frac{[\text{ZrF}_3^+]}{[\text{ZrF}_4]} \right) = -1.83 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$

$$14) \log \left(\frac{[\text{ZrF}_4]}{[\text{ZrF}_5^-]} \right) = -1.51 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$$

$$15) \log \left(\frac{[\text{ZrF}_5^-]}{[\text{ZrF}_6^{2-}]} \right) = -0.86 - \text{pH} - \log [\text{HF}]$$

なお、フッ化水素酸は弱酸であるので、その解離定数も考慮に入れてある。



文 献

- 1) Smith, T. and Hill, G. R.: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), p. 117.
- 2) Vander, E. M. and Whitener, E. M.: Ind. Eng. Chem., 51 (1959), p. 51.
- 3) Meyer, R. E.: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 684.
- 4) Straumanis, M. M., James, W. J. and Neiman, A. S.: Corrosion, 15 (1959), p. 286.
- 5) Swanson, J. L.: 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy, Geneva, Sept. 1958, A/CONF. 15/P/2429.
- 6) Rettig, D., Voigt, C. and Schwabe, K.: Corrosion Science, 10 (1970), p. 657.
- 7) Burbank and Bensey: Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant Report K-1280.
- 8) Meyer, R. E.: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), p. 147.
- 9) Bushey, A. H.: USAEC Report HW-21630, May 1, 1954.
- 10) James, W. J., Gustead, W. G. and Straumanis, M. E.: J. Phys. Chem., 64 (1960), p. 286.
- 11) Maraghini, M., Deltombe, E., de Zoubov, N., Van Rysselberghe, P. and Pourbaix, M.: Rapport technique RT. 45 of CEBELCOR, Jan. 1957.
- 12) Stern, M.: J. Electrochem. Soc., 102 (1955), p. 609.
- 13) Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15 (1956), Interscience.
- 14) Buslaev, Yu. A.: Zhur. Neorg. Khim., 7 (1962), p. 1204.
- 15) Connik, R. E. and McVey, W. H.: J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949), p. 3182.
- 16) Ahrlund, S., Karipides, D. and Norén, B.: Acta. Chem. Scand. 17 (1963), 411.