沸騰硝酸溶液中のバナジウム及びクロムイオンの再酸化速度とステンレス鋼への腐食影響

本岡 隆文*, 加藤 千明*, 山本 正弘*

* 日本原子力研究開発機構

Effect of Re-oxidation Rate of Chromium and Vanadium Ions on Corrosion Rate of Stainless Steel in Boiling Nitric Acid Solutions

Takafumi Motooka*, Chiaki Kato* and Masahiro Yamamoto*

* Japan Atomic Energy Agency

The effect of chromium and vanadium ions on corrosion of stainless steels in boiling nitric acid solutions were investigated in terms of valence change with time. The corrosion behavior of type SUS304ULC stainless steel in boiling nitric acid solutions was investigated by corrosion test, measurement of corrosion potential and solution analysis. The formation rates of Cr(VI) and V(V) in boiling nitric acid solutions were also measured.

Cr(VI) more severely attacked the stainless steel than V(V). The concentration of Cr(VI) reduced with progress of corrosion and the oxidation ability of test solution weakened. While the concentration of V(V) was constant with progress of corrosion and the oxidation ability of test solution was maintained constant. In boiling nitric acid solutions, the formation rate of V(V) from reductant was extremely faster than that of Cr(VI). In boiling nitric acid solution with V(V), the formation rate of V(V) was faster than the consumed rate of V(V) by corrosion of stainless steel. This caused the constancy of V(V) concentration and the steady corrosion of stainless steel. In boiling nitric acid solution with Cr(VI), the formation rate of Cr(VI) was slower than the consumed rate of Cr(VI) by corrosion of stainless steel. This caused the decreases of Cr(VI) concentration and corrosion rate of stainless steel.

Key words : nitric acid, vanadium, chromium, re-oxidation, stainless steel, corrosion

1. 緒 言

ピューレックス方式を採用した核燃料再処理工場では使用済核燃料の溶解、硝酸の回収、高レベル廃液の濃縮時などに硝酸溶液を沸騰状態で取り扱っており¹⁾, 材料にとっては非常に厳しい腐食環境になる。このため硝酸環境で耐食性の高い金属材料が使用されており、オーステナイト系ステンレス鋼がその代表的なものである¹⁾。

しかし、沸騰硝酸溶液中にある種のイオン(腐食加速化学種)が存在すると、ステンレス鋼の腐食電位が過不動態域に移行してステンレス鋼は粒界腐食することが知られている²⁾⁻⁵⁾。これまでに過不動態域での粒界腐食を低減するための材料開発や、腐食加速化学種により生じる粒界腐食機構の研究が数多くなされてきた。粒界腐食は炭素、リン、イオウなどの不純物に起因するため不純物含有量を低減したステンレス鋼が開発された⁶⁾。腐食加速化学種としてクロム、セリウム、ルテニウム、プルトニウム、ネプツニウムなどが示されている^{3), 5), 7)-9)}。これらのうち、プルトニウムとネプツニウムは放射性元素であり使用済核燃料に含まれている⁵⁾。

プルトニウムとネプツニウムを用いた腐食試験は、非放射性元素を用いた腐食試験に比べて非常に困難である。著者らは、放射性元素が取り扱える特別な施設にて腐食試験を実施し、ネプツニウムが数 mol/m³ の低い濃度(硝酸濃度の数千分の1)でステンレス鋼の腐食速度を

大きくすることを明らかにした⁷⁾。また、ネプツニウムが関与する硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食において、ネプツニウムが硝酸溶液中で速やかに6価に再酸化されることが重要であることを指摘した。しかし、沸騰硝酸環境でのネプツニウムの腐食加速作用の詳細に関しては明らかにできなかった。

ところで、これらの放射性的腐食加速元素の代替として使用できる非放射性元素として、バナジウム、クロムなどが示されている^{8), 9)}。これらも、ネプツニウムと同様に低濃度の存在によりステンレス鋼の腐食を加速することが示されている^{8), 10), 11)}。その腐食加速作用の時間変化挙動の詳細に関しては不明である。

核燃料再処理工場の機器は長時間の連続運転を行うこと¹²⁾から、腐食加速化学種の長時間の腐食加速作用を把握する必要がある。著者らは、バナジウムとクロムについて、腐食試験により腐食加速作用の時間変化を調査し、バナジウムは長時間、腐食加速作用が維持されること、クロムは短時間で腐食加速作用が失われることを示した¹³⁾が、この原因は不明であった。

バナジウムは、硫酸使用のレドックスフロー電池に酸化還元種として適用されている¹⁴⁾ことから、ネプツニウム同様に硝酸溶液中での再酸化も速いと予想される。硝酸溶液中のバナジウムの腐食加速作用を明らかにすることはネプツニウムの腐食加速作用の検討に役立つと考えられる。

本研究では、バナジウムとクロムの腐食加速作用の時間変化とバナジウムとクロムの再酸化現象が沸騰硝酸溶液中のステンレス鋼に与える腐食影響について、イオンの価数分布(酸化状態と存在量)の時間変化に着目して

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4(2-4, Shirane, Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki, 319-1195 Japan)

詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 試験材と試験片

試験材は、固溶化处理 ($1373\text{K} \times 1\text{h}$, 水冷) した再処理施設仕様のステンレス鋼 SUS304ULC 鋼である。これは JIS 規格 SUS304L よりも C 含有量を低くしたものであり、C 含有量は $<0.02\text{ mass\%}$ である⁶⁾。Table 1 に試験材の化学組成を示す。試験材から、腐食試験用と腐食電位測定用の試験片を切り出した。腐食試験用試験片の寸法は、 $15 \times 30 \times 2\text{ mm}$ である。電気化学測定用試験片の寸法は $2 \times 5 \times 150\text{ mm}$ である。試験片は試験前に #800 の湿式研磨紙にて表面研磨した後、純水で洗浄、アセトンで脱脂を行って試験に供した。電気化学測定用試験片については、接液部とリード線取付け部以外をテフロン熱収縮チューブで被覆して用いた。

2.2 試験液

腐食試験と腐食電位測定に、V(V) 又は Cr(VI) を 20 mol/m^3 含有する 3, 5, 8 kmol/m^3 硝酸溶液を用いた。バナジウムとクロムの酸化挙動の調査に、V(IV) 又は Cr(III) を 20 mol/m^3 含有する 3, 5, 8 kmol/m^3 硝酸溶液を用いた。

2.3 腐食試験

腐食試験には、アリン型コンデンサー付きセパラブルフラスコを用いた。試験液 $5 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ 中に試験片 1 枚を浸漬し試験液を 48 h 沸騰させることを 4 回繰り返した。48 h ごとに試験片を取り出し更新するとともに試験液 $1 \times 10^{-5}\text{ m}^3$ を分取した。腐食試験中、試験液は更新せずに同一のものを継続使用した。

取り出した試験片は電子天秤を用いて重量測定を行い、重量減少量から腐食速度を算出した。48 h ごとに試験片を更新していることから、本文中では、48 h ごとの腐食速度を区間腐食速度と呼ぶこととする。分取した試験液は、溶液分析に供した。

2.4 腐食電位測定

腐食試験と同様のセパラブルフラスコを用いて、試験液 $5 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ 中に試験片を浸漬し試験液を 200 h 沸騰させた。参照電極には飽和 KCl-Ag/AgCl 電極 (SSE) を用いた。SSE を 293K に保持するため、SSE の入ったセルとセパラブルフラスコは、ガラス管を用いて液絡した。

2.5 溶液分析

腐食試験時に分取した試験液について、溶液分析を行い、各化学種濃度の時間変化を評価した。

2.5.1 吸光度測定による Cr(VI) と V(IV) の定量

Cr(VI) の定量はジフェニルカルバジド法によった。 540 nm の吸光度を測定することにより Cr(VI) を定量し

た。V(IV) の濃度は、サンプル液そのままを用いて、 760 nm の吸光度を測定することにより定量した。

2.5.2 電位差滴定による V(V) の定量

V(V) の定量には電位差滴定法を用いた。白金電極を指示電極、SSE を参照電極として、サンプル液に硫酸第一鉄アンモニウム溶液を滴下し、滴定曲線の当量点から V(V) 濃度を算出した。

2.5.3 ICP 発光分光法による全 Cr と V の定量

全 Cr と全 V は、ICP 発光分光法により定量した。

2.6 V(V) と Cr(VI) の生成挙動の調査

沸騰硝酸溶液中における腐食加速化学種の再酸化現象は、ステンレス鋼の腐食挙動に大きく関与していると考えられる。そこで、V(V) と Cr(VI) の生成挙動を、それらの還元体 V(IV) と Cr(III) を用いて調査した。V(IV) 又は Cr(III) を含有する試験液 $2 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ をアリン型コンデンサー付きセパラブルフラスコに入れて加熱沸騰させるとともに、所定時間ごとに試験液 $1 \times 10^{-6}\text{ m}^3$ を分取した。分取後、直ちに V(IV) と Cr(VI) を吸光度測定により定量した。V(V) の生成量は、ICP 発光分光法分析で測定した全 V 濃度から V(IV) 濃度を差し引くことで算出した。

3. 結果

3.1 腐食初期の V(V) と Cr(VI) の影響

腐食初期における沸騰硝酸溶液中の SUS304ULC 鋼の腐食に及ぼす V(V) 及び Cr(VI) の影響を 48 h の腐食試験で調べた結果について Fig. 1 に示す。V(V), Cr(VI) がある場合とない場合に分けて、硝酸濃度順に腐食速度を示した。硝酸のみと比較して、V(V), Cr(VI) が存在すると、腐食速度は 1 桁以上増大した。

次に、モル当量あたりで腐食速度を比較した結果を Table 2 に示す。硝酸の値 $2.7 \sim 4.1 \times 10^{-6}\text{ g/m}^2\text{h}$ mol に対して、V(V) と Cr(VI) の値は $11 \sim 365 \times 10^{-3}\text{ g/m}^2\text{h}$ mol であった。硝酸自体の腐食作用は V(V) 及び Cr(VI) と比較すると非常に弱い。さらに、同じ硝酸濃度条件下で、腐食速度を比較すると、Cr(VI) は V(V) より腐食速度を増大させた。初期濃度 (モル等量) が同じである場合、Cr(VI) は V(V) より SUS304ULC 鋼への腐食影響は強かった。

Fig. 1 Corrosion rates of SUS304ULC stainless steel in boiling HNO_3 solutions without and with 20 mol/m^3 V(V) or Cr(VI) for 48 hours immersion.

Table 1 Chemical composition of SUS304ULC stainless steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.010	0.39	1.10	0.011	0.001	10.6	18.1	Bal.

Table 2 Difference of corrosion rate per mol of boiling HNO_3 solutions without and with V(V) or Cr(VI). ($10^{-6}\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Oxidant	in 3kmol/m ³ HNO_3	in 5kmol/m ³ HNO_3	in 8kmol/m ³ HNO_3
HNO_3	2.7	3.8	4.1
V(V)	11×10^3	29×10^3	56×10^3
Cr(VI)	26×10^3	101×10^3	365×10^3

3.2 試験時間の影響

V(V) 及び Cr(VI) の腐食作用に及ぼす試験時間の影響を調べるために実施した、試験液更新無しの 48 h × 4 回の腐食試験の結果を Fig. 2 に示す。図中の●▲■で、試験液の硝酸濃度を区別表示した。硝酸のみでは、区間腐食速度は $0.1 \text{ g/m}^2\text{h}$ 以下であり、その時間変化は小さかった。V(V) 含有沸騰硝酸溶液では、硝酸濃度が高くなると腐食速度は増大した。いずれの硝酸濃度でも、区間腐食速度はほぼ一定値で推移した。V(V) 含有沸騰硝酸溶液は、SUS304ULC 鋼の腐食に対して時間影響はないように考えられる。Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液では、硝酸濃度 8 kmol/m^3 で、腐食速度は時間とともに急減した。硝酸濃度 5 kmol/m^3 になると腐食速度の減少は緩やかになり、硝酸濃度 3 kmol/m^3 ではほぼ一定値で推移した。Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液は、SUS304ULC 鋼の腐食に対して時間影響があり、硝酸濃度が高いと時間とともに腐食作用は小さくなった。

3.3 腐食電位の時間変化挙動

沸騰硝酸溶液中における SUS304ULC 鋼の腐食電位の時間変化を調べた結果を Fig. 3 に示す。太線で 8 kmol/m^3 、点線で 5 kmol/m^3 、細線で 3 kmol/m^3 の硝酸溶液での腐食電位の時間変化を示した。硝酸のみでは、腐食電位は低くその時間変化は小さかった。V(V) 含有沸騰硝酸溶液では、いずれの硝酸濃度においても、腐食電位はほぼ一定値で推移した。硝酸濃度が高いほど腐食電位は高くなった。V(V) 含有沸騰硝酸溶液では、腐食電位は定常値をとり、その定常値は硝酸濃度が高くなると上昇した。一方、Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液では腐食電位に時間変化が見られた。硝酸濃度 8 kmol/m^3 で、腐食電位は 1.08 V に上昇後 1.00 V 近くまで降下した。硝酸濃度 5 kmol/m^3 では腐食電位の上昇は小さくなった。硝酸濃度 3 kmol/m^3 では約 1.00 V の定常値で推移した。Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液では、硝酸濃度が高い場合、試験初期には高い腐食電位を示すが、時間経過とともに低下した。

3.4 イオン価数分布の時間変化挙動

腐食試験時に採取した溶液を分析した結果を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。図中の●▲■で、分析試料の硝酸濃度を区別表示した。

Fig. 4 において、硝酸濃度に関係なく、全 V と V(V) の濃度は、腐食試験中、初期濃度を保持していた。SUS304ULC 鋼が腐食している際、バナジウムは 5 価で溶液中に存在していたと考えられる。

Fig. 2 Change of periodic corrosion rates with test time of SUS304ULC stainless steel in boiling HNO_3 solutions without and with 20 mol/m^3 V(V) or Cr(VI).

Fig. 3 Change of corrosion potentials of SUS304ULC stainless steel in boiling HNO_3 solutions without and with 20 mol/m^3 V(V) or Cr(VI).

全 Cr イオン種の総括量である全 Cr 量は時間とともに初期濃度より増大した。この原因は SUS304ULC 鋼の腐食による硝酸溶液への金属クロムの溶出である。192 h で全 Cr 量をみると、硝酸濃度が高い方が全 Cr 量の増加幅は大きかった。Cr(VI) 濃度の変化に関して、硝酸濃度 8 kmol/m³ では、初期濃度の 20 mol/m³ から 2 mol/m³ に減少した。硝酸濃度低下とともに Cr(VI) 濃度の低下は小さくなった。SUS304ULC 鋼が腐食している際、Cr(VI) は還元消費されてその存在量は減少したと考えられる。

Cr(VI) について、試験 0, 48, 96, 144 h での Cr(VI) 濃度に対して、48, 96, 144, 192 h での区間腐食速度を Fig. 6 に整理した。Cr(VI) 濃度の変化が大きかった硝酸濃度 5 と 8 kmol/m³ 下では、区間腐食速度は Cr(VI) 濃度減少とともに減少した。硝酸濃度 3 kmol/m³ では、Cr(VI) 濃度の変化幅が小さいため、腐食速度と Cr(VI) 濃度の関係は定かでなかった。液更新のない長時間の腐食試験でも、短時間の腐食試験と同様に、Cr(VI) 濃度に対応して腐食速度は変化することが示された。

SUS304ULC 鋼が腐食している際、Cr(VI) は還元消費されて濃度減少するとともに、Cr(VI) 濃度に対応して腐食速度は減少した。

3.5 V(V) と Cr(VI) の生成挙動

20 mol/m³ V(IV) 含有沸騰硝酸溶液における V(V) の生成量及び 20 mol/m³ Cr(III) 含有沸騰硝酸溶液における Cr(VI) の生成量の時間変化を Fig. 7 に示す。縦軸は V(V) と Cr(VI) の生成率を示す。横軸は加熱を開始してからの経過時間を示す。●▲■で試験液の硝酸濃度を区別した。いずれの試験液も加熱後約 10 min で沸騰を開始した。沸騰温度は、3 kmol/m³ 硝酸溶液で 376 K、5 kmol/m³ 硝酸溶液で 378 K、8 kmol/m³ 硝酸溶液で 381 K であった。

バナジウムでは、いずれの硝酸溶液でも沸騰開始前の温度上昇過程で V(V) が生成した。3 kmol/m³ 硝酸溶液では、V(IV) はほぼ 100% V(V) に変化するのに 40 min を要した。8 kmol/m³ 硝酸溶液では加熱 25 min 後にほぼ 100% V(V) に変化した。沸騰開始までの温度上昇過程に着目すると、硝酸濃度が高いほど V(V) の生成率は高かった。沸騰開始前の温度の時間変化はいずれの溶液でもほぼ同じであったことから、硝酸濃度が高いほど V(V) の生成は速いと考えられる。McIntosh ら¹¹⁾ は、沸騰 3 kmol/m³ 硝酸溶液では 1 h で 99% V(V) の平衡状態に到

Fig. 4 Change of concentration of total V and V(V) in boiling HNO₃ solutions during corrosion tests. Initial content of V(V) is 20 mol/m³.

Fig. 5 Change of concentration of total Cr and Cr(VI) in boiling HNO₃ solutions during corrosion tests. Initial content of Cr(VI) is 20 mol/m³.

Fig. 6 Relation between periodic corrosion rates of SUS304ULC stainless steel and concentrations of Cr(VI) at 0, 48, 96 and 144 hours.

達したと報告している。以上の結果より、沸騰硝酸溶液中では V(V) の生成は速いことと、ほぼ 100% 酸化体になることが明らかとなった。

クロムでは、最も Cr(VI) の生成率が高かった 8 kmol/m³ 硝酸溶液において、300 h で初期添加した Cr(III) の約 30% が Cr(VI) に変化した。3 kmol/m³ 硝酸溶液では 300 h での Cr(VI) の生成率は 2% であった。いずれも平衡状態には達していないと考えられる。梶村ら⁴⁾ 及び McIntosh¹¹⁾ らは、200 h 以上の同様な試験により、沸騰 8 kmol/m³ 硝酸溶液での Cr(VI) の生成率は約 20%、3 kmol/m³ 硝酸溶液での生成率は 1% 未満であっ

Fig. 7 (a) Change in ratio of V(V) to total V when HNO_3 solutions with 20 mol/m^3 V(IV) were heated. (b) Change in ratio of Cr(VI) to total Cr when HNO_3 solutions with 20 mol/m^3 Cr(III) were heated. Test solutions boiled in about 10 minutes.

Fig. 8 (a) Relation between ratio of V(IV) and heating time. (b) Relation between ratio of Cr(III) and heating time.

たと報告している。平衡到達までに数百時間以上必要であることを示唆している。以上の結果より、 8 kmol/m^3 以下の沸騰硝酸溶液中ではCr(VI)の生成は遅いこと及び数百時間内では酸化体の存在率は低いことが明らかとなった。

次に、Fig. 7の沸騰状態でのデータを用いて、沸騰状態におけるV(V)及びCr(VI)の生成反応速度定数を求めた。V(V)は指数関数的な変化を示していたことから、Fig. 8のように、V(IV)とCr(III)の存在率の対数値を加熱時間に対応させてプロットした。V(V)とCr(VI)の生成反応は一次反応¹⁵⁾で整理できた。近似直線の傾きから生成反応速度定数 k を算出すると、沸騰 8 kmol/m^3 硝酸溶液で、V(V)の k は $3.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、Cr(VI)の k は $3.21 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ となった。Cr(VI)の k はV(V)に比べて4桁小さかった。

4. 考 察

4.1 V(V)とCr(VI)のステンレス鋼腐食時の還元速度と硝酸溶液中での生成速度の関係

沸騰硝酸溶液中でステンレス鋼が腐食している際のV(V)及びCr(VI)の還元速度と硝酸溶液中でのV(V)及びCr(VI)の生成速度の関係を検討する。

Table 2に示したように、沸騰硝酸溶液中でモル当量当りのステンレス鋼の腐食速度は、硝酸<V(V)<Cr(VI)の順序で大きかった。つまり、ステンレス表面上での還

元速度は、硝酸<V(V)<Cr(VI)と考えられる。また、Fig. 8に示したように、沸騰硝酸溶液中で、V(V)の生成はCr(VI)より著しく速かった。

まず、腐食時のCr(VI)の還元速度を概算した。Fig. 5(b)に示したように、沸騰 8 kmol/m^3 硝酸溶液中でCr(VI)は96 hで約90%が還元された。この際のCr(VI)の平均濃度は 10.4 mol/m^3 、Cr(VI)の平均還元速度は $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3 \text{ s}$ であった。還元速度定数は(平均還元速度)/(平均濃度)にほぼ等しいこと¹⁶⁾から、速度定数の概算値は $4.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ となった。この値は、Fig. 8(b)に示した沸騰 8 kmol/m^3 硝酸溶液中でのCr(VI)の生成速度定数 $3.21 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ より大きい。同様に求めた沸騰3及び 5 kmol/m^3 硝酸溶液中でのCr(VI)の還元速度定数をTable 3に示す。いずれの硝酸濃度でも、腐食時のCr(VI)の還元速度定数は、硝酸溶液中での生成速度定数より大きい。

次に、腐食時のV(V)の還元速度を概算した。V(V)濃度に時間変化がなかったため、Cr(VI)とは異なる手法で概算した。ステンレス鋼の腐食減量をモル当量に換算し、これと同量のV(V)が還元されると仮定として、V(V)の最大還元速度を推算した。96 hまでの累積腐食減量から算出した結果はTable 3に示した通りである。ここでは、FeとCrは3価、Niは2価で溶解するとした。沸騰 8 kmol/m^3 硝酸溶液中で 10.7 mol/m^3 相当のV(V)が消費したと推定された。V(V)の平均濃度は 14.6 mol/m^3 、V(V)の平均還元速度は $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3 \text{ s}$ となった。腐食減量から推定した最大還元速度定数の概算値は $2.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ となった。この値は、Fig. 8(a)に示したV(V)の生成速度定数 3.12×10^{-3} より約3桁小さい。いずれの硝酸濃度でも、腐食時のV(V)の推定最大還元速度定数は、硝酸溶液中での生成速度定数より小さい。

以上のことから、沸騰硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食時には、腐食にともなうCr(VI)の還元速度より溶液中でのCr(VI)の生成速度が小さいため、Cr(VI)含有硝酸溶液ではCr(VI)濃度は腐食進行とともに減少すること及びV(V)の生成速度が腐食減量より推定した最大還元速度より大きいため、V(V)含有硝酸溶液では、V(V)濃度は腐食進行とは無関係に一定であることが理解できる。

4.2 V(V)とCr(VI)の生成挙動の異なり

沸騰硝酸環境でのV(V)とCr(VI)の生成挙動の相違を、酸化還元平衡関係から検討した。

Table 3 Reduction rate of Cr(VI) and V(V) in boiling HNO₃ solutions for 96 hours immersion.

[HNO ₃] (kmol/m ³)	-Δ[Cr(VI)] (mol/m ³)	Average [Cr(VI)] (mol/m ³)	Average reduction rate -Δ[Cr(VI)]/Δt (mol/m ³ s)	Rate constant Cr(VI) (1/s)
3	0.9	18.7	2.6×10 ⁻⁶	1.4×10 ⁻⁷
5	7.9	15.7	2.3×10 ⁻⁵	1.5×10 ⁻⁶
8	17.0	10.4	5.1×10 ⁻⁵	4.9×10 ⁻⁶

[HNO ₃] (kmol/m ³)	Weight loss (g)	Equivalent -Δ[V(V)] (mol/m ³)	Average [V(V)] (mol/m ³)	Average reduction rate -Δ[V(V)]/Δt (mol/m ³ s)	Rate constant V(V) (1/s)
3	0.0208	2.1	18.9	6.1×10 ⁻⁶	3.2×10 ⁻⁷
5	0.0588	5.9	17.1	1.7×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁶
8	0.1055	10.7	14.6	3.1×10 ⁻⁵	2.1×10 ⁻⁶

硝酸がバナジウム及びクロムの還元体を酸化する場合、硝酸自身は還元される。電位-pH 図によれば、硝酸、バナジウム、クロムの酸化還元反応式は下記のものが挙げられる¹⁷⁾⁻²⁰⁾。

式(1)～(3)に対するネルンストの式は、下記の通りである¹⁸⁾⁻²⁰⁾。

$$E = E^\circ - \frac{2.303 \times 3 \times RT}{2F} \text{pH} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (4)$$

$$E = E^\circ - \frac{2.303 \times 2 \times RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} \quad (5)$$

$$E = E^\circ - \frac{2.303 \times 7 \times RT}{3F} \text{pH} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}^{3+}]} \quad (6)$$

E は酸化還元電位、 E° は標準酸化還元電位 (V vs. SHE), R は気体定数、 F はファラデー定数である。NO₃⁻/HNO₂, VO₂⁺/VO²⁺, HCrO₄⁻/Cr³⁺ 対の E° は 0.934, 1.004, 1.350 である¹⁸⁾⁻²⁰⁾。

ここで、硝酸濃度 8 kmol/m³ におけるバナジウムとクロムの還元体と酸化体の濃度比を概算する。梶村ら⁴⁾、加藤ら²¹⁾ の論文掲載データを参考として、沸点 385 K で硝酸は H⁺ と NO₃⁻ に 100% 解離、HNO₂ 濃度は 10⁻⁶ mol/m³ と仮定した。まず、NO₃⁻/HNO₂ 対の E を求めた後、バナジウムとクロム、それぞれの酸化体と還元体の濃度比を算出した。NO₃⁻/HNO₂ 対の E は 1.301 V, [VO₂⁺]/[VO²⁺] = 121, [HCrO₄⁻]/[Cr³⁺] = 6×10⁻⁹, V(V) の存在率は約 99%, Cr(VI) はほぼ 0% となった。上記した仮定条件では、V(V) の生成は容易、Cr(VI) の生成は困難と予測された。Fig. 7 に示した V(V) の結果と一致したが、Cr(VI) の結果とは異なった。

ところで、沸騰硝酸溶液中では硝酸の分解により NO_x ガスが生じる。この NO_x ガス全量が NO₂ ガスであると仮定して、Cr(VI) の生成挙動を検討した。NO₂ ガスの酸化還元反応は下記の通りである²⁰⁾。

式(7)に対するネルンストの式は下記の通りである²⁰⁾。

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p\text{NO}_2}{[\text{HNO}_2]} \quad (8)$$

なお、NO₂/HNO₂ 対の E° は 1.093 V である²⁰⁾。ここでは、NO₂ の分圧を 10⁻² atm と仮定した。また、前項と同

様に、沸点 385 K で硝酸は H⁺ と NO₃⁻ に 100% 解離と仮定した。そうすると、NO₂/HNO₂ 対の E は 1.467 V と算出され、[HCrO₄⁻]/[Cr³⁺] = 0.019, Cr(VI) の存在率は約 2% となった。このことは、NO_x ガスが存在する沸騰硝酸環境で Cr(VI) は生成可能であることを示唆する。すなわち、沸騰硝酸環境で、腐食加速化学種の酸化還元挙動を考察する場合、NO_x ガス成分を考慮する必要がある。

4.3 金属表面と水溶液中での硝酸、バナジウム、クロムの酸化作用の異なり

Fig. 7 に示した結果から、水溶液中では、硝酸 > Cr(VI) > V(V) の順序で酸化力が強いことが考えられる。水溶液中での酸化力の順序から推測すると、ステンレス鋼の腐食速度の大きさは、単味硝酸 > Cr(VI) 含有硝酸 > V(V) 含有硝酸溶液中となる。しかし、Fig. 1 に示したように、Cr(V) 含有硝酸 > V(V) 含有硝酸 > 単味硝酸溶液中の順序でステンレス鋼の腐食速度は大きかった。これは、ステンレス鋼表面では、硝酸の還元速度が遅くなることを示唆していると考えられる。硝酸の還元速度が遅くなる理由は不明である。硝酸溶液中ではステンレス鋼表面に不動態皮膜が形成されることが知られている。その皮膜特性により、硝酸の還元が遅くなるのかも知れない。いずれにしても、ステンレス鋼表面で硝酸の還元速度が遅くなる現象は今後の検討課題である。

5. 結 言

バナジウムとクロムの腐食加速作用の時間変化とバナジウムとクロムの再酸化現象が沸騰硝酸溶液中のステンレス鋼に与える腐食影響について、イオンの価数分布の時間変化に着目して検討した。

V(V) 及び Cr(VI) を含有する 3, 5, 8 kmol/m³ の沸騰硝酸溶液中での SUS304ULC 鋼の腐食挙動を腐食試験、腐食電位測定、溶液分析により調査するとともに、沸騰硝酸溶液における V(V) と Cr(VI) の生成速度を測定した。その結果、以下の知見を得た。

(1) Cr(VI) の腐食作用は V(V) より強い。

(2) Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液の腐食作用は時間とともに弱くなるが、V(V) 含有沸騰硝酸溶液の腐食作用は一定に維持される。

(3) Cr(VI) 濃度は腐食進行にともない還元消費されて減少するが, V(V) 濃度は腐食進行しても再酸化して初期濃度を保持する。

(4) 沸騰硝酸環境では, V(V) の再酸化は速くその存在率は高いが, Cr(VI) の再酸化は遅くその存在率は低い。

(5) ステンレス鋼が腐食している際, V(V) 含有沸騰硝酸溶液中では, ステンレス鋼の腐食にともなう V(V) の還元消費よりも V(V) の再酸化が速いため, V(V) 濃度が一定に保持されるために, ステンレス鋼は定常速度で腐食する。

(6) Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液中では, Cr(VI) の還元消費よりも Cr(VI) の再酸化が遅いため, 時間とともに Cr(VI) 濃度は減少し, Cr(VI) 濃度に比例してステンレス鋼の腐食速度は低下する。

(7) 沸騰硝酸溶液中でステンレス鋼が腐食している際, 腐食加速化学種の濃度は, 腐食にともなう還元消費速度と硝酸溶液中での再酸化速度に, 大きな影響を受けている。

参 考 文 献

- 1) F. Wada, *Zairyo-to-Kanyo*, **48**, 771 (1999).
- 2) J. S. Armijo, *Corrosion*, **21**, 235 (1965).
- 3) Y. Arai, T. Honda and S. Kobayashi, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 169 (1990).
- 4) H. Kajimura, H. Morikawa and H. Nagano, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 636 (1987).
- 5) M. Takeuchi, S. Takeda, T. Nagai and T. Koizumi, *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, **4**, 32 (2005).
- 6) H. Kajimura, *Jpn. Weld. Soc.*, **66**, 100 (1997).
- 7) T. Motooka and M. Yamamoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 536 (2008).
- 8) P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, M. Mugnier and D. Espinoux, *J. Nucl. Mater.*, **375**, 52 (2008).
- 9) M. Okubo, M. Shintani, H. Ishimaru, K. Tokunaga, M. Nagayama and A. Itoh, *Proceedings of RECOD '87 Conference*, Paris, France, Vol.3, p.1181 (1987).
- 10) Y. Arai, T. Honda and S. Kobayashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 235 (1999).
- 11) A. B. McIntosh and T. E. Evans, *Proceedings of 2nd. United Nations Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, Switzerland, UA, p.206 (1958).
- 12) T. Sugiyama, A. Maki, Y. Yamamoto and T. Nakai, *Dounen Gihou*, **100**, 183 (1996).
- 13) T. Motooka and M. Yamamoto, *Proceedings of the 16th Pacific Basin Nuclear Conference*, Aomori, Japan, Paper. No. P16P1211 (2008).
- 14) A. Negishi, K. Nozai and H. Kaneko, *Bultin. Electrotech. Lab.*, **63**, 164 (1999).
- 15) S. Kawaguchi, "How Chemical Reactions Occur (Jpn.)", Ed. By E. L. King, Kagaku-Dojin, p.23 (1965).
- 16) S. Kawaguchi, "How Chemical Reactions Occur (Jpn.)", Ed. By E. L. King, Kagaku-Dojin, p.26 (1965).
- 17) T. Okamoto, T. Ishikawa and T. Shibata, "Electrodeposition and Corrosion Process (Jpn.)", 2nd Ed., Ed. By J. M. West, Sangyo-Tosho, p.63 (1977).
- 18) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd Ed., p.493, NACE (1974).
- 19) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd Ed., p.234, NACE (1974).
- 20) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd Ed., p.256, NACE (1974).
- 21) C. Kato, K. Kiuchi and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 44 (2003).

(Manuscript received April 14, 2009;
in final form September 28, 2009)

要 旨

沸騰硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食に与えるクロムとバナジウムイオンの影響を, 腐食に伴うイオン価数分布の時間変化に着目して検討した。V(V) 及び Cr(VI) を含有する沸騰硝酸溶液中での SUS304ULC 鋼の腐食挙動を腐食試験, 腐食電位測定, 溶液分析により調査するとともに, 沸騰硝酸溶液における V(V) と Cr(VI) の生成速度を測定した。SUS304ULC 鋼に対する腐食作用は V(V) より Cr(VI) で強かった。Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液では, 腐食進行とともに Cr(VI) 濃度は減少し溶液の腐食作用は弱くなった。一方, V(V) 含有沸騰硝酸溶液では, V(V) 濃度は腐食進行しても初期濃度を保持し, 溶液の腐食作用は一定に維持された。沸騰硝酸環境では, 還元体からの V(V) の生成速度は速く, Cr(VI) のそれは遅かった。V(V) 含有沸騰硝酸溶液中では, ステンレス鋼腐食にともなう V(V) の消費速度よりも V(V) の生成速度が速いため, V(V) 濃度が一定に保持され, ステンレス鋼は定常速度で腐食した。Cr(VI) 含有沸騰硝酸溶液中では, Cr(VI) の消費速度よりも Cr(VI) の生成速度が遅いため, Cr(VI) 濃度は減少してステンレス鋼の腐食速度が低下する傾向を示した。

キーワード 硝酸, バナジウム, クロム, 再酸化, ステンレス鋼, 腐食