硫酸-セリウム (IV) 溶液中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食挙動*

諏訪 武**, 栗林伸英**, 立川圓造**

** 日本原子力研究所東海研究所化学部

Corrosion Behavior of SUS 304 Stainless Steel in Sulfuric Acid-Cerium (IV) Solution*

Takeshi Suwa**, Nobuhide Kuribayashi** and Enzo Tachikawa**

** Department of Chemistry, Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute

The corrosion behavior of SUS 304 stainless steel in sulfuric acid-cerium (IV), SC, solution with and without the electrolytic regeneration of Ce^{4+} from Ce^{3+} has been investigated in connection with developing a chemical decontamination process for nuclear facilities. The corrosion rate was determined from the amounts of dissolved metal ions, Fe, Cr and Ni: The relative composition was the same as that of SUS 304. Namely, no preferential dissolution of any component occurred. Without the electrolytic regeneration both the corrosion rate and Ce^{4+} concentration decreased during corrosion test. The observed amounts of Ce^{4+} consumption were in good agreement with those calculated from the amounts of the dissolved metal ions on the assumption that their ionic forms were Fe^{3+} , Cr (VI) and Ni^{2+} in the SC solution. The electrolytic current required to maintain the Ce^{4+} concentration to be constant during corrosion test can be calculated from the corrosion rates, composition and surface areas of alloys. The corrosion rate is slightly smaller in the mixture of Ce^{3+} and Ce^{4+} ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$) than in the solution without Ce^{3+} , and in both cases, the corrosion rate shows first order dependence on Ce^{4+} concentration ($1.3\text{--}10 \times 10^{-3} \text{ M Ce}^{4+}$ in $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) in the temperature range $40\text{--}80^\circ\text{C}$, but is little affected by Ce^{3+} concentration ($5\text{--}95 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Keywords: chemical decontamination, corrosion rate, SUS 304, sulfuric acid, cerium (IV) electrolytic regeneration, cerium (IV) consumption, electrolytic current, redox potential, cerium (IV)/cerium (III) ratio

1. 緒 言

原子力施設における作業従事者の放射線被曝低減化対策の一つとして、化学除染法は原子炉一次冷却系配管及び機器表面に蓄積した放射性腐食生成物（クラッド）を溶解除去する最も確実な方法である^{1), 2)}。

とくに、原子炉解体除染の場合には除染効果に優れていることが重要であり、構成材料の腐食は除染作業時の安全性を保てる範囲で許容される。このために無機酸あ

るいは無機酸と酸化剤を組み合わせた水溶液が除染剤として主に使用されている^{3)~5)}。

著者らは、原子炉解体除染を目的に $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Ce}^{4+}$ 溶液（以下 SC 溶液と呼ぶ）を用いた化学除染法の開発を進めており、すでに JPDR (Japan Power Demonstration Reactor) 浄化系配管から採取した汚染試料の除染効果⁶⁾及び各種模擬クラッド ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , NiO , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$) の溶解挙動について検討を行っている⁷⁾。その結果、高い除染係数 (DF) を達成するには、除染中に消費される Ce^{4+} を電解酸化により再生し、除染液の酸化溶解力を一定に維持する必要があることが明らかとなった。このためには除染時の Ce^{4+} 消費

* 日本原子力学会 昭和 60 年度秋の分科会（於仙台，東北大学工学部）にて発表

** 〒391-11 茨城県那珂郡東海村 (Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11 Japan)

Table 1 Chemical compositions of test materials (wt%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo(Cu)	Fe
SUS304	0.04	0.62	1.17	0.031	0.004	8.37	18.08	-	bal
SUS316	0.04	0.69	1.30	0.032	0.003	10.79	16.80	2.09	bal
SCS13	0.05	0.78	0.84	0.029	0.006	8.43	19.20	-	bal
Inconel 600	0.04	0.16	0.29	-	0.001	76.10	15.40	(0.32)	7.6

No inspection certificate for stellite D6 and carbon steel(SS41)

速度を予測しなければならない。 Ce^{4+} の消費は主に (i) クラッドの酸化溶解⁷⁾, (ii) 金属材料の腐食, によって起こる。

本報では, (ii) について SUS 304 の腐食速度と Ce^{4+} 消費速度の関係を検討した。さらに, SUS 304 の腐食速度を Ce^{4+} 濃度と温度に関する実験式として求め, 種々の除染条件下において Ce^{4+} 濃度を一定に保つのに必要な電解再生電流を計算によって予測できることを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試験片及び試薬

実験に使用した試験片の化学組成を Table 1 に示す。SUS 304 及び SUS 316 ステンレス鋼は市販の冷間圧延鋼板, SCS 13 はステンレス鋼鋳鋼板であり, 熱処理は行わずそのまま使用した。試験片はすべて #400 乾式エ

メリー研磨を施した後, アセトン中で超音波洗浄及び水洗した後実験に供した。

試薬及び SC 溶液の調製は既報と同様にして行った⁷⁾。

2.2 電気化学測定

腐食電位及び分極曲線の測定に用いた SUS 304 試験片は 10 mmφ (0.785 cm²) で, Pt 板に導電性接着剤 (銀ペースト, ドータイト SH-1A) で接着し, テフロン製ホルダーに装着し試料電極とした。参照電極は SSE (Saturated Silver-Silver Chloride Electrode) を用いた。試料電極は 0.25 M H₂SO₄ 溶液中に 5 分間, -0.5 V (vs. SSE) で還元処理した直後, 測定溶液に浸漬して測定を行った。本文中の電位はすべて SSE を基準電位とした。

2.3 腐食試験

腐食試験は Fig. 1 に示すパイレックスガラス製のセパラルフラスコを用い, 40×25×2 mm の試験片 1 枚

Fig. 1 Schematic diagram for corrosion test apparatus with electrolytic regeneration of Ce^{4+} from Ce^{3+} .

a: Specimen, b: PTFE sample holder, c: Glass stirrer, e: Anode (80 mesh Pt on Ti, 5×20 cm), f: Cathode, g: Sintered glass (G2), h: Heater, P: Pump

(表面積 22.4 cm^2) を 0.7 dm^3 の SC 溶液中に攪拌下で浸漬して行った。 Ce^{3+} から Ce^{4+} への電解再生は、SC 溶液を約 $0.18 \text{ dm}^3/\text{min}$ (アノード室流速 $37 \text{ cm}/\text{min}$) で循環して行った。所定時間ごとに溶液 $5 \times 10^{-8} \text{ dm}^3$ を採取し、溶出金属イオン濃度は発光分光分析装置 (島津製作所製, ICPV-1000) により測定した。 Ce^{4+} 濃度は回転円板電極を用いて還元電流から求めた⁸⁾。

2.4 腐食速度の算出法

腐食速度 R_c (mdd, $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$), 試験片表面積 S (cm^2), 溶液量 V (dm^3), 腐食時間 t (h) とすると, 溶出金属量 W (g) 及び全溶出金属イオン濃度 C_{mt} (ppm) は次式で表される。

$$W = 10^{-6} R_c S t / 2.4 \quad (1)$$

$$C_{mt} = 10^3 W / V = 10^{-3} R_c S t / 2.4 V \quad (2)$$

上式から,

$$R_c = 2.4 \times 10^3 V C_{mt} / S t \quad (3)$$

$V = 0.7 \text{ dm}^3$, $S = 22.4 \text{ cm}^2$ とすると

$$R_c = 75 C_{mt} / t \quad (3')$$

R_c は腐食時間 t における全溶出金属イオン濃度 C_{mt} を測定し (3') 式から求めた。

2.5 電解再生電流の推定

溶液中の Ce^{4+} は試験片を酸化溶解することによって消費される。電解再生により Ce^{4+} 濃度を一定に保つためには, 腐食速度 R_c と再生電流 I (A) の関係を求めておく必要がある。

試験片の金属組成 a_{mi} (%), 金属組成の原子量 M_i とすると, 各組成濃度 C_{mi} (mol/dm^3) は次式で表される。

$$C_{mi} = W_i / M_i V = 10^{-3} a_{mi} R_c S t / 2.4 M_i V \quad (4)$$

腐食による Ce^{4+} 消費速度を dC_R/dt ($\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$) で表すと,

$$dC_R/dt = \sum Z_{mi} \times dC_{mi}/dt$$

$$= 10^{-3} R_c S / 2.4 V \times \sum Z_{mi} a_{mi} / M_i \quad (5)$$

ここで Z_{mi} は溶出金属イオンの電荷数である。

一方, Ce^{4+} の電解再生速度を dC_e/dt ($\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$) とすると,

$$dC_e/dt = 3.73 \times 10^{-4} \eta_e I / V \quad (6)$$

ここで η_e は電解再生時の電流効率 (%), I は再生電流である。 Ce^{4+} 濃度を一定に保つ条件は $dC_R/dt = dC_e/dt$ であるから,

$$I = (10^{-4} R_c S / 2.4 \times 3.73 \eta_e) \times \sum Z_{mi} a_{mi} / M_i \quad (7)$$

SUS 304 の場合, 主要構成元素である Fe, Cr, Ni に着目すると, a_{mi} は $a_{Fe} = 74$, $a_{Cr} = 18$, $a_{Ni} = 8$ であり, Z_{mi} は $Z_{Fe} = 3$, $Z_{Cr} = 6$, $Z_{Ni} = 2$ と仮定すると $\sum (Z_{mi} a_{mi} / M_i) = 6.33$ を得る。 $S = 22.4 \text{ cm}^2$ とすると (7) 式は,

$$I = 15.84 \times 10^{-4} R_c / \eta_e \quad (7')$$

$\eta_e = 100\%$, $R_c = 1000 \text{ mdd}$ とすると, $I = 15.84 \times 10^{-8} \text{ A}$ となる。本実験では (7') 式を用いて, R_c を予測して I を設定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食電位及び分極曲線

SC 溶液の電位 E を $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 0.1 \sim 30$ ($0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) の範囲で実測した結果, Fig. 2 に示すようにネルンストの式とよく一致した:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} \quad (8)$$

$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1$ における標準電位 E_{Ce° は 1.22 V であった。無機酸溶液中に Ce^{4+} のような酸化性イオンが存在すると, 一般に金属の酸化溶解が促進されることはよく知られている^{9)~12)}。

Fig. 3 に SC 溶液中の SUS 304 の腐食電位 E_{corr} の経時変化を示す。 E_{corr} の経時変化は試験片の還元処理

Fig. 2 Relation between redox potential and cerium ions ratio, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, in $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at 25°C .

Fig. 3 Corrosion potentials vs. time curves for SUS 304 in deaerated 0.25 M H_2SO_4 - Ce^{4+} solutions at 25°C.

All specimens (except run 4) were immersed in the SC or H_2SO_4 solution immediately after a cathodic treatment in 0.25 M H_2SO_4 for 5 min at -0.5 V vs. SSE. Run 4 was carried out after the cathodic treatment followed by an air exposure for 10 min.

から SC 溶液に浸漬するまでの時間に大きく依存した。還元処理直後に SC 溶液に浸漬した場合 (Run 2 と 3), 1 時間程度で $E_{\text{corr}} = 0.99$ V に到達する。Run 4 は還元処理後 10 分間大気中に放置してから SC 溶液に浸漬, Run 5 と 6 は 0.25 M H_2SO_4 溶液に 2 時間, Run 7 と 8 は同じく 6 時間浸漬後, Ce^{4+} 溶液を添加した場合で, いずれも E_{corr} は 0.55 V 付近まで急速に貴にシフトするが, その後はゆっくり貴方向へ変化するかほとんど一定である。

硫酸溶液中の Fe-Cr 合金の不動態皮膜組成は, 電位を変化させて不動態化を行うと, 電位が貴になるにつれて (0.5 V 以上) 皮膜は薄くなり, Cr の組成が増加すると報告されている^{13)~15)}。 E_{corr} は皮膜のアノード溶解: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ ($E_{\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0.46$ V) 及び $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr(VI)} + 3e^-$ ($E_{\text{Cr}^{3+}}^\circ = 0.88$ V) と $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ のカソード反応によって支配される。大気中に放置あるいは硫酸溶液に浸漬した場合に E_{corr} が低いのは Fe の溶解が支配的に起きているものと推測される。

Fig. 4 に硫酸及び SC 溶液における SUS 304 の分極曲線を示す。電位走査は Fig. 3 で求めた E_{corr} より 0.1 V 卑の電位から 1.5 V まで 20 mV/min で行った。 E_{corr} は硫酸溶液で -0.4 V, SC 溶液で 0.99 V と Fig. 3 の結果とほぼ一致した。硫酸溶液では 0~0.4 V で不動態領域が見られるのに対し, SC 溶液では E_{corr} を越え

Fig. 4 Potentiodynamic anodic-polarization curves for SUS 304 in H_2SO_4 solutions with and without Ce^{4+} .

ると電流は急速に増大する。

3.2 電解再生を行わない場合の腐食

3.2.1 Fe, Cr, Ni の溶出濃度と腐食速度の経時変化

Fig. 5 に 0.25 M H_2SO_4 - 5×10^{-8} M Ce^{4+} 溶液で温度 40°C から 80°C で腐食試験を行った結果を示す。溶出金属イオンの組成比は, 40~80°C いずれにおいても時間に関係なくほぼ母材の組成比に近く, Fe 73.2±0.2%, Cr 18.2±0.2%, Ni 8.6±0.2% であり, 既報で示した金属酸化物のような選択的な溶解⁷⁾は認められなかった。

腐食速度は全溶出金属イオン濃度 (Fe+Cr+Ni) を (3') 式に代入して求めた値であり, 時間の経過とともに減少した。これは Fig. 6 に示すように腐食の進行に伴って溶液中の Ce^{4+} 濃度が低下することに起因する。また, (3') 式による腐食速度は溶出金属イオン濃度の積分値から求めた値で, 実際の腐食速度はさらに低下する。

3.2.2 腐食に伴うセリウム (IV) 消費量

各溶出金属イオン 1 ppm のモル濃度 C_{mi} (mol/dm³) は (4) 式から, $C_{\text{Fe}} = 1.79 \times 10^{-5}$, $C_{\text{Cr}} = 1.93 \times 10^{-5}$, 及び $C_{\text{Ni}} = 1.70 \times 10^{-5}$ となる。

Ce^{4+} 消費量 (10⁻⁸ mol/dm³) を (i) 母材の酸化溶解 C_{corr} , (ii) 溶出金属イオンの酸化 C_{ox} , (iii) 全消費量 $C_R = C_{\text{corr}} + C_{\text{ox}}$, の 3 つに分けて計算した。

(i) の場合: 溶出金属イオン価数 Z_{mi} を $Z_{\text{Fe}} = 2$, $Z_{\text{Cr}} = 3$, $Z_{\text{Ni}} = 2$ と仮定すると

$$C_{\text{corr}} = 10^{-8}(35.8C_{\text{Fe}} + 57.7C_{\text{Cr}} + 34.0C_{\text{Ni}}) \quad (9)$$

(ii) の場合: 溶出金属イオンは溶液中で酸化され, $Z_{\text{Fe}} = 3$, $Z_{\text{Cr}} = 6$ になり $Z_{\text{Ni}} = 2$ のままと仮定すると:

$$C_{\text{ox}} = 10^{-8}(17.9C_{\text{Fe}} + 57.7C_{\text{Cr}}) \quad (10)$$

Fig. 5 Corrosion behavior of SUS 304 in 0.25 M H₂SO₄-5×10⁻³ M Ce⁴⁺ solution without electrolytic regeneration at various temperatures.

(iii) の場合:

$$C_R = 10^{-8}(53.7C_{Fe} + 115C_{Cr} + 34.0C_{Ni}) \quad (11)$$

初期及び t 時間後の Ce^{4+} 濃度 (10^{-3} mol/dm³) を C_0 , C_t とすると, Ce^{4+} の相対濃度 C_t/C_0 は次式で表される。

$$C_t/C_0 = 1 - C_R/C_0 \text{ (または } C_{corr}/C_0, C_{ox}/C_0) \quad (12)$$

Fig. 5 に示した 80°C の腐食試験時における溶液中の C_t/C_0 について, 実測値と (12) 式から求めた計算値を Fig. 6 に示す。この結果から実測値は, (iii) の場合と一致する。また, 80°C の場合でも Ce^{4+} は水との酸化反応をほとんど起こしていないことが明らかになった。

以上の結果から, SC 溶液中における SUS 304 の腐食に伴って消費される Ce^{4+} 量を電解再生によって供給するのに必要な再生電流 I は, 腐食速度 R_c と母材の組成 a_{mi} を与えることにより (7) 式から計算できる。また, 実際のプラントで表面積が不確定な場合であっても (7)

式を用いることにより, 電解再生槽の設計時に必要な再生電流を予測できる。

3.3 電解再生によるセリウム (IV) 濃度一定条件下の腐食

3.3.1 電解再生の有無による腐食速度の比較

Fig. 7 に電解再生の有無による SUS 304 の腐食速度, 試験片の重量減少量及び Ce^{4+} の相対濃度 C_t/C_0 の経時変化を示す。電解再生を行わない場合, 前述したように腐食速度と Ce^{4+} 濃度は時間とともに急速に低下する。一方, 電解再生によって Ce^{4+} 濃度を一定に維持した場合には腐食速度もほぼ一定である。

上記の結果から電解再生を行わない場合の腐食試験では, 腐食速度が時間とともに変化するために, 正確な実験データが得られない。そこで以下の実験はすべて電解再生下で行った。この場合, 設定電流は (7) 式から計算した。

Fig. 6 Decrease of Ce^{4+} concentration in C_t/C_0 ratio during the corrosion of SUS 304 at 80°C shown in Fig. 5.

C_0 : Initial concentration of Ce^{4+} , 5×10^{-3} M, C_t : Ce^{4+} concentration at a time t

Fig. 7 Effect of electrolytic regeneration on the corrosion rates of SUS 304 in H₂SO₄-Ce⁴⁺ solutions.

Fig. 8 Corrosion behavior of SUS 304 under electrolytic regeneration in $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ solutions.

Fig. 7 の場合, $R_e = 500$ mdd であるから $\eta_e = 100\%$ とすると $I = 8$ mA となる。実際には $\text{Ce}^{4+} = 1.3 \times 10^{-3}$ M で Ce^{3+} はほとんど存在しないため, $\eta_e < 10\%$ となり, $I = 120$ mA で実験を行った。

3.3.2 腐食速度の抑制と電流効率の向上

電解再生下で除染を行う場合, 腐食速度が大きくなると Ce^{4+} 濃度を一定に維持するのに必要な再生電流が増大するとともに, 溶出金属イオン量も増大し廃液処理の負荷が増える。また, 3.3.1 で述べたように Ce^{4+} 単独溶液に維持すると η_e が著しく低下し, そのために大きな電解再生槽が必要となる。

上記の課題, すなわち, (i) 腐食速度の抑制, (ii) 電流効率の向上, を同時に解決する方法として, SC 溶液は最初から Ce^{3+} と Ce^{4+} の混合溶液とし, 溶液の電位を低くするために $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ の状態で, Ce^{4+} 濃度を一定に保つ方法を検討した。SC 溶液の電位 E は $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 0.1$ でも 1.16 V (Fig. 2 参照) であり, $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ の $E_{\text{Cr}^{3+}} = 0.88$ V より十分貴であるから, Cr_2O_3 等の酸化物に対しても十分酸化溶解が可能である。

$\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+} = 15 \times 10^{-3}$ M, $\text{Ce}^{4+} = 3 \times 10^{-3}$ M に調製した SC 溶液 ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 0.25$, $E = 1.18$ V) を用い, 再生電流 12 mA で腐食試験を行った結果を Fig. 8 に示す。この場合, 再生電流は (7') 式に $R_e = 750$ mdd, $\eta_e = 100\%$ を代入して求めた 11.8 mA を参考にした。 Ce^{4+} 濃度は多少変動するが, ほぼ一定濃度 (2.9 ± 0.3) $\times 10^{-3}$ M に維持できたことから, $\eta_e = 100\%$ に近いことは明らかである。腐食速度の抑制効果については次項で記す。

3.3.3 腐食速度に及ぼすセリウム (IV) 濃度と温度の影響

腐食試験は, 比較のために (A) Ce^{4+} 単独溶液, (B) $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+} = 15 \times 10^{-3}$ M ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$), に分けて行った。Fig. 9 に腐食速度と Ce^{4+} 濃度の関係を示す。(A),

(B) いずれの溶液においても腐食速度は Ce^{4+} 濃度の 1 次比例して増加した。さらに, 予測したとおり同一 Ce^{4+} 濃度における腐食速度は (A) に比べ (B) で低下した。すなわち, SC 溶液の電位を卑方向にすると腐食速度は低下することを示す。

Fig. 9 の腐食速度のデータをアレニウスプロットした結果を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。

Fig. 10 は (A) の Ce^{4+} 単独溶液の場合で, 図中には JPDR 汚染試験片 (浄化系配管 AISI 304) を用いて除染試験を行ったとき⁹⁾ の腐食速度も示した。両試験片の腐食速度はほぼ同じ値である。この結果から試験片の初期

Fig. 9 Effect of Ce^{4+} concentration on the corrosion rates of SUS 304 under electrolytic regeneration in both Ce^{4+} ($\text{Ce}^{3+} = 0$) and $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ solutions.

Fig. 10 Effect of temperature on the corrosion rates of SUS 304 under electrolytic regeneration in $\text{Ce}^{4+}(\text{Ce}^{3+}=0)$ solutions.

Fig. 11 Effect of temperature on the corrosion rates of SUS 304 under electrolytic regeneration in $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ solutions.

表面状態に違いがあっても、SC 溶液における腐食速度が大きいために短時間で表面の粗さ等の性状は近づくものと予測される。

Fig. 11 は (B) の $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ の溶液の場合で、Fig. 10 とほぼ同じ傾向を示した。図中には比較のため (A) の場合を点線で示した。

両図から腐食速度 R_c (mdd) は Ce^{4+} 濃度と温度の関数として下記の実験式で表される。

$$(A) \text{ 溶液: } R_c = 9.3 \times 10^8 C \exp(-43.2 \times 10^3/RT) \quad (12)$$

Fig. 12 Relation between corrosion rates of SUS 304 and redox potential of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ in 0.25M H_2SO_4 solution.

$$(B) \text{ 溶液: } R_c = (1.83 C + 0.9) \times 10^8 \exp(-40.0 \times 10^3/RT) \quad (13)$$

ここで C は Ce^{4+} 濃度 (10^{-8} mol/dm^3), $R = 8.314 \text{ J/deg} \cdot \text{mol}$ である。 $C=0$ の場合の腐食速度は (13) 式で表される。

3.3.4 腐食速度と SC 溶液の電位

腐食速度の抑制は SC 溶液の電位を低下させることにより可能性のあることを前項で述べた。Fig. 12 に腐食速度と SC 溶液の電位の関係を検討した結果を示す。SC 溶液の電位は (8) 式から計算し、ここでは $E-E_0$ で示した ($E_0=1.22 \text{ V}$)。実線で示した値は、Fig. 9 の点線のデータを再プロットしたものであり、 $\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+}=15 \times 10^{-8} \text{ M}$ 一定にして Ce^{4+} 濃度を変化させた場合である。この結果からみると腐食速度は SC 溶液の電位低下とともに減少する。一方、点線で示した値は、 $\text{Ce}^{4+}=5 \times 10^{-8} \text{ M}$ 一定にして Ce^{3+} を $5 \times 10^{-8} \sim 95 \times 10^{-8} \text{ M}$ で変化させた場合で、腐食速度は SC 溶液の電位変化に影響を受けない。これらの結果から、SC 溶液中での SUS 304 の腐食 (金属成分の溶解) 速度は、金属表面への Ce^{4+} イオンの拡散速度に支配されているものと推測される。すなわち、SUS 304 の腐食速度は温度、硫酸濃度を一定とした場合、 Ce^{4+} 濃度のみに依存し、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} < 1$ にして溶液の電位を低下させても、Fig. 9 に示す程度の抑制は可能であっても大きな期待はできない。

SC 溶液の電位は $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}=0.1$ でも 1.16 V と Fig. 3 に示した $E_{\text{corr}}=0.99 \text{ V}$ より貴であることから、SUS 304 に対し十分な酸化溶解が可能であることによるものと考えられる。

Table 2 Corrosion rates of typical alloys in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$ solution with and without electrolytic regeneration of Ce^{4+} from Ce^{3+} at $60^\circ\text{C}^{\text{a)}$.

Materials	Corrosion rates (mdd)		
	No regeneration		Regeneration
	5 h	24 h	24 h
SUS304	430	240	900
SUS316	-	-	710
SCS13	640	240	830
Inconel 600	-	-	1300
Stellite D6	880	290	1470
SS41	2.33×10^4	-	2.53×10^4

a) Test condition was a specimen of 22.4 cm^2 in 0.7 dm^3 solution with $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$ containing $5\times10^{-3}\text{M Ce}^{4+}$.

3.4 各種金属材料の腐食速度

原子力施設で使用されている代表的な金属材料の SC 溶液中における腐食速度を Table 2 に示す。試験条件は、 $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4\text{-}5\times10^{-3}\text{ M Ce}^{4+}$ 溶液、 60°C である。電解再生を行わない場合、腐食速度は時間とともに減少した (Fig. 7 参照)。電解再生下の場合、 Ce^{4+} は $5\times10^{-3}\text{ M}$ ($\text{Ce}^{3+}\approx0$) に維持した。腐食速度の大きさの順序は以下のとおりである: $\text{SS 41}>\text{ステライト D6}>\text{インコネル 600}>\text{SUS 304}>\text{SCS 13}>\text{SUS 316}$ 。

これらの金属材料に関しても 3.2 で検討した腐食による溶出金属イオン濃度と Ce^{4+} 消費量の関係は成立し、電解再生電流は (7) 式を用いて計算できる。

3.5 硫酸と硝酸の比較

Table 3 に SC 溶液と $\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}(\text{NC})$ 溶液中における SUS 304 の腐食速度を示す。電解再生条件は Table 2 の場合と同じである。 60°C で比較すると、SC 溶液で 900 mdd 、NC 溶液で 1040 mdd であり、後者の腐食速度が 1 割程度大きい。 $\text{Ce}^{4+}=0$ の硫酸及び硝酸単独溶液の場合には、硝酸溶液中では不動態化するために腐食速度は硝酸溶液中で低い。

最近、再処理プロセスの溶解槽の腐食に関連して硝酸溶液中の Ce^{4+} の影響が注目されている¹⁶⁾。使用済み核燃料の溶解は、ウラン 1 トン当たり約 2.6 kg のセリウムが含まれている¹⁷⁾。 250 gU/dm^3 とすると¹⁸⁾、セリウムは 0.65 g/dm^3 となり、 CeO_2 が Ce^{4+} として溶解すると $4.64\times10^{-3}\text{ M}$ となり本実験で検討した Ce^{4+} 濃度に近い。従ってこのような Ce^{4+} 低濃度で腐食試験を行う場合には、試験片面積に対し過剰の溶液を用いるか、本報

Table 3 Comparison of corrosion rates of SUS 304 in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$ and $\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}$ solutions for 24 h.

Solution conc. (10^{-3} M)	Corrosion rates(mdd)		
	40°C	60°C	80°C
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$ 250-5 ^a	250	900	1610
$\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}$ 500-5 ^a	400	1040	-
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$ 250-0	-	15	100
$\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}$ 100-0	-	6	-
$\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}$ 1000-0	-	0	-

a) Under the electrolytic regeneration.

で示したように Ce^{4+} の電解再生を行わないと、腐食データの再現性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

4. 結 論

硫酸-セリウム (IV) 溶液を除染剤として用いる化学除染プロセスの確立を図るために、SUS 304 の腐食挙動について、Fe, Cr, Ni 主要成分の溶出量と Ce^{4+} 濃度の関係を検討し以下の結論を得た。

- 1) SUS 304 の腐食による溶出金属イオンは母材の組成に近く、選択的な溶解は認められない。
- 2) 腐食による Ce^{4+} 消費量は、 $\text{Fe}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}\rightarrow\text{Cr(VI)}$, $\text{Ni}\rightarrow\text{Ni}^{2+}$ になるものと仮定して溶出金属イオン量から計算した値と一致する。
- 3) 腐食に伴って消費される Ce^{4+} 量を電解再生によって供給するのに必要な再生電流は、腐食速度と母材の組成を与えれば (7) 式から計算できる。
- 4) Ce^{4+} 単独溶液及び $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}<1$ の Ce^{3+} と Ce^{4+} 混合溶液いずれにおいても、腐食速度は Ce^{4+} 濃度の 1 次に比例して増加する。
- 5) 腐食速度を抑制するために $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}<1$ にして溶液の電位を低下させたが大きな効果は得られなかった。しかし、電解再生時の電流効率の向上を図ることができた。
- 6) 本実験のように低濃度の酸化剤溶液を用いて腐食試験を行う場合、酸化剤濃度を一定に維持する対策を立てないと、腐食速度の酸化剤濃度依存性は正確に求められない。

(Received September 3, 1987)

文 献

- 1) ANS Executive Conf.: “Decontamination of Power Reactors: The Costs, Benefits and Con-

- sequences”, Springfield, MA, Sept. 16-19 (1984).
- 2) 立川圓造, 諏訪 武, 栗林伸英: 原子力誌, **28**, 390 (1986).
 - 3) R. Pascal, *et al.*: Proc. Water Chem. Nucl. Reactor Systems 3, BNES, 195 (1983).
 - 4) J. R. Divine, *et al.*: NUREG/CR-2884, PNL-4343 1D (1984).
 - 5) J. A. Partridge & R. E. Lerch: HEDL-SA-1880 (1979).
 - 6) T. Suwa, N. Kuribayashi & E. Tachikawa: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23**, 622 (1986).
 - 7) 諏訪 武, 栗林伸英, 立川圓造: 防食技術, **36**, 127, 204 (1987).
 - 8) 諏訪 武, 栗林伸英, 吉田善行, 立川圓造: 電気化学, **54**, 974 (1986).
 - 9) H. C. Gatos: *Corrosion*, **12**, 322t (1956).
 - 10) A. Piotrowski & R. Lebet: *Corrosion Sci.*, **7**, 231 (1967).
 - 11) R. E. Lerch: BNWL-CC-1646 (1968).
 - 12) 日根文男, 保田昌樹, 松井富士夫: 材料, **22**, 956 (1973).
 - 13) K. Asami, K. Hashimoto & S. Shimodaira: *Corrosion Sci.*, **16**, 387 (1976); **18**, 151 (1978).
 - 14) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh & H. Okada: *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
 - 15) B. S. Covino, Jr., M. Rosen, T. J. Driscoll, T. C. Murphy & C. R. Molock: *Corrosion Sci.*, **26**, 95 (1986).
 - 16) 腐食防食協会: 第 64 回腐食防食シンポジウム資料「強酸性溶液における耐食材料と腐食問題」, 東京. (1986, 12).
 - 17) G. R. Choppin & J. Rydberg, “Nuclear Chemistry, Theory and Applications”, Pergamon Press, p. 505 (1980).
 - 18) P. Auchapt, L. Patarin & M. Tarnero: ANS Int. Topical Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, Wyoming, Aug. 26-29 (1984).