硝酸プルトリウム溶液での 304 ULC ステンレス鋼の 溶解反応におけるプルトリウムの役割

武田誠一郎*, 永井崇之*, 安 正三*, 小泉 務*

* 動力炉・核燃料開発事業団

On the Role of Plutonium under the Dissolution of 304 ULC Stainless Steel in Plutonium Nitrate Solutions

Seiichiro Takeda*, Takayuki Nagai*, Shozo Yasu* and Tsutomu Koizumi*

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Corrosion performance of type 304 ULC stainless steel in plutonium nitrate solution was experimentally studied. Corrosion rate of 304 ULC stainless steel was accelerated by co-existent plutonium in nitric acid solution. It is caused by trans-passive dissolution based on the shift of corrosion potential to the noble position.

It is thought that potential shift is caused by increase of the cathodic current on the 304 ULC surface due to the reduction of Pu(VI) to Pu(IV). It is suggested that the Pu(IV) which is reduced on 304 ULC surface would be re-oxidated to Pu(VI) by HNO_3 at bulk in the solution. Redox potentials of Pu(VI) / Pu(IV) and $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ which are introduced by calculation from thermodynamic data support the possibility that reaction at high temperature.

Key words : corrosion 304 ULC stainless steel, nitric acid, plutonium, re-oxidation, cathodic current, redox potential

1. 緒 言

使用済核燃料再処理プラントでは、その装置材料の腐食挙動を知ることが信頼性の維持・向上の観点から、重要な問題である。ここでは照射後の核燃料を硝酸に溶解して取り扱うため、きわめて多種類の元素を包含している^{1),2)}。プルトリウム(Pu)は照射後燃料要素中でウラン(U)についてその存在量の多い元素である。前報³⁾において、硝酸プルトリウム溶液中での 5 種類の再処理装置候補材料に対して行った腐食試験の結果、Ti, Ti-5Ta, Zr は良好な耐食性を示すが 304 ULC と 310 Nb の 2 種類のステンレス鋼は、純硝酸溶液中に比べ腐食が加速されることを明らかにした。そしてそれは材料表面でのカソード電流の増大に Pu(VI)→Pu(IV) の還元反応が関与しているためと考えた。そして反応継続の理由として、電極表面でのカソード反応により Pu(VI) から Pu(IV) に還元された Pu が沖合いで HNO_3 により Pu

(IV) から Pu(VI) に再酸化され、再度電極表面でのカソード反応に関与していることを推定した。しかしその機構についてはまだ不明の点が多い。工学規模のプラントを念頭に置くと、たとえ Pu(VI) に強い腐食加速作用があろうとも、一度 Pu(IV) に還元された後に再生されなければ実用上の問題は発生しないことになるが、還元と再酸化をくり返すことにより装置寿命の観点からも重要な問題となってくる。本報では硝酸 Pu 溶液中において 304 ULC ステンレス鋼が溶解する場合の Pu の役割、特に電極表面で還元された Pu の沖合いでの再酸化の機構を中心に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験溶液

再処理プラントで代表的に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼として、科学技術庁通達規格の R-SUS 304 ULC 鋼(ミルシート値: Cr: 18.18, Ni: 10.35, C: 0.009, Si: 0.58, Mn: 1.1, P: 0.033, S: 0.005 mass%)を用いた。供試材はいずれも市販材で、受け

* 〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33 (4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11 Japan)

入れ後、浸漬腐食試験用として $20 \times 20 \times 2$ mm に、また電気化学試験用として $10 \times 10 \times 2$ mm の測定部と断面 2×2 mm のリード部が一体構造になるようにそれぞれ切り出した。いずれも受け入れ・加工後の熱処理は行っていない。各試験片は、試験前に #400 の湿式研磨紙によって表面を仕上げた後、純水で洗浄、アセトンで脱脂を行って試験に供した。試験に用いた硝酸プルトリウム溶液は、東海再処理工場において使用済核燃料を溶解し、抽出分離、精製して得られたもので、調製は前報³⁾と同様の方法によった。

2.2 試験方法

浸漬腐食試験は、試験片を試験液が入ったガラス製試験槽に浸漬し、温度調節器付きの電気ヒータで加熱し沸騰状態を得た。沸騰状態に維持されている間を試験時間とし、昇温、冷却に要する時間は、試験時間からは除いた。試験は 1 バッチを 345.6 ks として 3 バッチ、合計 1036.8 ks 行った。各バッチ終了時点で試験片を取り出して、洗浄、乾燥、秤量し再度次のバッチの試験に供した。その際試験溶液の更新は行わなかった。試験片の数は 1 で単位表面積あたりの比液量は約 $8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ とした。

電気化学試験は、試験片先端測定部を液浸させて作用電極とし、照合電極はルギンキャピラリから液絡管、塩橋を介して飽和甘汞電極 (SCE) と結んだ。分極曲線測定時の対極および自然浸漬電位測定のためには、1 mm ϕ Pt 線 (99.9%, 市販一般工業用) を用いた。試験溶液を一定の温度に制御するため、浸漬腐食試験同様温度調節器付きの電気ヒータを用いた。分極曲線の測定は試験液が設定温度になった後、電位の指示が安定してから始めた。カソード、アノードの順にいずれも動電位法で行い、その際の電位掃引速度は $0.83 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。なお、SCE により観測した電位は $E_{\text{SCE}} = 0.2412 \text{ V}$ vs $E_{\text{NHE}}(298 \text{ K})$ として換算し、以降水素電極基準で表示した。

硝酸プルトリウム溶液中での試験の結果と比較するため、 $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HNO_3 溶液中での試験も別途行った。供試材には同一ロットの板から同一形状、寸法に切り出したものを用いた。また HNO_3 は 65% 特級試薬を脱イオン水により希釈・調製して用いた。

3. 結果および考察

3.1 腐食速度に与える Pu の影響

Fig. 1 に浸漬腐食試験による R-SUS 304 ULC 鋼の質量減少量の経時変化を、 $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の Pu を含む硝酸プルトリウム溶液中と純 HNO_3 溶液中とで比較して示す。溶液中の H^+ 濃度はいずれも $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で、沸騰条件で行った結果である。図より、 $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の

Fig. 1 Influence of coexistent Pu on corrosion rate of 304 ULC.

Fig. 2 Polarization curves of 304 ULC.

Pu を含む溶液では、純 HNO_3 溶液に比べ時間の経過とともに溶解する試験片の質量が大きく、3 バッチまでの合計の質量減少量を試験片の表面積と試験時間とで割り付けて求めた平均的な腐食速度は、前者では約 $228 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と後者の約 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ よりも約 100 倍近く大きくなる結果となった。

3.2 R-SUS 304 ULC 鋼の溶解反応

ステンレス鋼の耐食性はその表面のクロム酸化物を主とする不動態皮膜により維持されている。 HNO_3 溶液中では生成する不動態皮膜は Cr_2O_3 あるいは $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が主で、液中への浸漬時間が長くなるにしたがい $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が多くなる⁴⁾。不動態を示す電位域よりも貴な電位域では $\text{Cr}(\text{III})$ が $\text{Cr}(\text{VI})$ となり、以下に示す (1) または (2) の平衡が右方に行進することにより $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ あるいは HCrO_4^- として過不動態溶解するものと考えられる⁵⁾。

Fig. 2 に $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HNO_3 溶液中で測定した R-SUS 304 ULC の分極曲線を示す。実線が純 HNO_3 、破線が Pu を $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度で添加した溶液での測定

Fig. 3 Comparison of cathodic polarization curves between Pt and 304 ULC.

結果である。図中の縦軸は測定系の外部回路を流れる電流密度を観測したものであり、アノード電流を I_a 。またカソード電流を I_c 。とそれぞれ呼ぶことにする。純 HNO_3 の場合、腐食電位 (E_{corr}) は 0.74 V で、電位-電流のプロファイルは E_{corr} から貴側に分極させても、しばらく I_a の停滞した領域が現れ、さらに分極させると急激な I_a の上昇が認められる。この I_a の立ち上がりは不動態から過不動態への移行に対応しているものと考えられ、図より過不動態化電位 (E_{tp}) が 1.1 V あたりに存在することが読みとれる。したがって純 HNO_3 の場合、 E_{corr} は不動態域にあるものと考えられる。

一方、Pu を $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度で含む溶液では、純 HNO_3 溶液の場合に比べ E_{corr} が 1.14 V と貴側に約 400 mV シフトしており、 E_{corr} から貴側に分極させると直ちに急激な電流密度の上昇を示すことから、 E_{corr} は過不動態域にあることが推定される。

これらのことから、Pu を含む HNO_3 溶液中での R-SUS 304 ULC の腐食速度が純 HNO_3 溶液でのそれを大きく上回った原因は、 HNO_3 溶液に Pu が共存することにより E_{corr} が貴側にシフトしそれとともない過不動態溶解が進行したためと考えられる。

3.3 電極表面でのカソード反応

ところで E_{corr} はステンレス鋼の溶解にともなう部分電流 (i_{st}) とステンレス鋼表面での還元反応にともなう部分電流 (i_{red}) とが等価になる電位として決定される。この場合、 i_{st} は溶液環境に対しほぼ一定で変化しないため、 E_{corr} はおもに i_{red} によって決定される。Fig. 3 に $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の純 HNO_3 溶液中と $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の HNO_3 に Pu を $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度で添加した系で測定した R-SUS 304 ULC, Pt のカソード分極曲線を比較して示す。Pt 電極上では、純 HNO_3 溶液と硝酸 Pu 溶液とでその I_c のプロファイルに違いはないが、R-SUS 304 ULC 電極では硝酸 Pu 溶液中での I_c が純 HNO_3 溶

Fig. 4 Temperature effect on E^0 and E_{Pt} .

液中でのそれよりも約 100 倍程度大きくなっており、カソードにおける還元反応がより活発に進行していることを示している。カソードにおける還元反応としては、純 HNO_3 溶液の場合、

がおもな反応として考えられ、これに Pu が共存する場合には、

が加わる。このように HNO_3 溶液中に Pu が共存することにより、純 HNO_3 溶液中に比べ R-SUS 304 ULC 表面上における i_{red} が大きくなり、これが E_{corr} の貴側へのシフト、さらに過不動態溶解による腐食速度の増大をもたらしていると考えられる。このような現象が生じるのは Pt 電極上において大きな違いのない (3) 式と (4) 式の反応速度が、304 ULC 電極上においては大きく異なり、(4) 式の反応速度が (3) 式のそれを大きく上回っているためと考えることができる。

3.4 溶液中における Pu の再酸化挙動

R-SUS 304 ULC 表面上での還元反応の活発化に $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ の還元反応が重要な役割を担っていることが明らかとなった。ここで Fig. 1 の質量減少量の経時変化に着目すると、時間の経過とともに溶解速度が低下する傾向は認められない。すなわち 304 ULC の溶解にともない溶液中の Pu(VI) が消費され濃度が減少するならば、時間の経過とともに溶解速度が低下するはずであるが、その傾向が認められないということは、新たな Pu(VI) の生成を示唆するものである。腐食試験後において腐食試験前よりも硝酸プルトリウム溶液中の $[\text{PuO}_2^{2+}]/[\text{Pu}^{4+}]$ の比が増大している事実³⁾ や $[\text{PuO}_2^{2+}]/[\text{Pu}^{4+}]$ の比が溶液温度の上昇とともに増大する傾向にあるとする報告^{6), 7)} もこれを支持するものである。

Fig. 4 に $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HNO_3 中で測定した各種温度における Pt の自然浸漬電位 (E_{Pt}) を示す。さらに

HNO_3 の酸化還元平衡である(5)式の各温度における標準単極電位 ($E^0_{(T)}$) を計算により求め図中にプロットした。

$E^0_{(T)}$ は次式から求めた。

$$E^0_{(T)} = -\frac{\Delta G^0_{r(T)}}{nF} \quad (6)$$

ここで, n : 反応にあずかる電子の数, F : ファラデー定数 ($=96487\text{C}$), $\Delta G^0_{r(T)}$: 各温度における反応のギブズエネルギー。

また, $\Delta G^0_{r(T)}$ は物理化学データ⁸⁾ から $\Delta H^0_{f, 298.15}$ と $\Delta S^0_{f, 298.15}$ を与えることにより以下の(7)および(8)式から求めた。

$$\Delta G^0_{f(T)} \approx \Delta H_{298.15} - T\Delta S^0_{f, 298.15} \quad (7)^{9)}$$

$$\Delta G^0_{r(T)} = \sum \Delta G^0_{f(T)}(\text{Product}) - \sum \Delta G^0_{f(T)}(\text{React}) \quad (8)^{9)}$$

図より, 計算で求めた E^0 に比べ実際に測定した E_{Pt} は, かなり電位の高いことがわかる。また, E^0 が温度に関して負の相関を示しているのに対し, 実測した E_{Pt} は正の相関を示している。ここで実測した E_{Pt} は溶液の酸化還元電位 (E_{redox}) を観測していると考えられるが, E_{redox} は以下の(9)式に示す Nernst の式により導出できる。

$$E_{\text{redox}(T)} = E^0_{(T)} + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (9)$$

ここで (9) 式の数項の K は平衡定数であり, $[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3/[\text{HNO}_2]$ に依存する。実験において $[\text{HNO}_2]$ の分析を試みたが極めて低濃度で, かつ不安定なため信頼できる値は得られなかった。 $K = [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3/[\text{HNO}_2]$ とみなして E_{Pt} の実測値から逆算すると 353 K の場合, $[\text{HNO}_2] = 2.0 \times 10^{-7} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ となる。Fig. 4 にみられる E^0 と E_{Pt} の差異は Pt 電極上では (5) 式の平衡が大きく左方に偏っており, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$ の濃度に比べ $[\text{HNO}_2]$ の濃度が相対的に極めて低いためと考えられる。

Fig. 5 には Pu の酸化還元平衡である(10)式の各温度における $E^0_{(T)}$ および $E_{\text{redox}(T)}$ について (6)~(9) 式により求めた結果を各温度ごとに示す。

$E_{\text{redox}(T)}$ については $K = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^2$ の 5 ケースを載せた。さらに $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HNO}_3$ 中および $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の濃度の Pu を共存させた溶液中での Pt の浸漬電位 ($E_{\text{Pt}(\text{HNO}_3 + \text{Pu})}$) の実測値もあわせてプロットした。硝酸プルトニウム溶液中で観測される $E_{\text{Pt}(\text{HNO}_3 + \text{Pu})}$ は, HNO_3 濃度が $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ であるのに対し Pu 濃度は $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ すなわち $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と

Fig. 5 Temperature effect on E^0 , E_{redox} and E_{Pt} .

相対的に低いいため, HNO_3 の酸化還元平衡すなわち (5) 式の影響を強く受けるものと考えられる。図中で $E_{\text{Pt}(\text{HNO}_3)}$ は温度の上昇とともに貴側にシフトし, 沸点における値は 1.2 V を超えている。この影響を受けて $E_{\text{Pt}(\text{HNO}_3 + \text{Pu})}$ も温度の上昇とともに貴側に引き上げられ, 沸点における値は 1.1 V を超えている。図から明らかに $\text{HNO}_3 + \text{Pu}$ 系の E_{redox} は K が一定の場合, 温度の上昇とともに低下する傾向にあるが, HNO_3 の影響を強く受けて温度とともに K が変化し, 結果的に温度の上昇とともに E_{redox} も上昇しているものと解釈できる。この電位においては, 図中の計算により算出した E_{redox} と照合すると $K < 1 \times 10^{-4}$, すなわち $[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4/[\text{Pu}^{4+}] > 1 \times 10^4$ と(10)式の平衡がかなり左方に偏った状態にあり, ほぼ全量の Pu が PuO_2^{2+} の形態で存在することがわかる。すなわち, R-SUS 304 ULC 表面において(4)式の反応により, Pu(IV) に還元された Pu が沖合いの溶液中においてその逆反応により, Pu(VI) に再酸化されることがわかる。ここで, $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ の E_{redox} が $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ の E_{redox} よりも貴側にあるにもかかわらず, 系に Pu が共存することにより R-SUS 304 ULC の溶解が加速される原因は(3)式と(4)式でそれぞれ示される R-SUS 304 ULC 表面での還元反応の反応活性度に違いがあり, 相対的に前者で小さく後者で大きいためと考えられる。

これらのことから硝酸プルトニウム溶液中における R-SUS 304 ULC の腐食反応を電位-電流曲線で模式的に示すと Fig. 6 のようになる。図中の $E_{\text{C}1}$, $E_{\text{C}2}$, E_{tp} , $E_{\text{redox}1}$, $E_{\text{redox}2}$, E_{Pt} はそれぞれ純 HNO_3 溶液中に 304 ULC 鋼を浸漬した場合の腐食電位, 硝酸プルトニウム溶液中に 304 ULC 鋼を浸漬した場合の腐食電位, 304 ULC 鋼の過不働態化電位, $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ の平衡電位, $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ の平衡電位, 硝酸プルトニウム溶液中での白金電極電位を, また $i_{\text{C}1}$, $i_{\text{C}2}$ はそれぞれ純硝酸中に

Fig. 6 Schematic figure of polarization curves at 304 ULC/ HNO_3 + Pu system.

304 ULC 鋼を浸漬した場合の腐食電流（不動態保持電流）、硝酸プルトニウム溶液中に 304 ULC 鋼を浸漬した場合の腐食電流（過不動態溶解電流）を示す。

純 HNO_3 溶液中に 304 ULC 鋼を浸漬した場合には、 $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ をアノード反応、 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$ をカソード反応とする腐食反応が腐食電位 E_{C1} において i_{C1} の腐食電流をもって進行する。この場合、 E_{C1} は不動態電位域にあり、 i_{C1} は極めて小さいので 304 ULC 鋼は良好な耐食性を示す。しかし HNO_3 に Pu(VI) が共存する場合には新たに、より活発なカソード反応が 304 ULC 鋼表面上に導入され、その対極反応として新たに前述の(1)式あるいは(2)式の反応により速度 i_{C2} により 304 ULC 鋼のより速い速度での溶解が始まる。これが E_{C2} における過不動態溶解である。

一方、304 ULC 鋼表面で $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ の還元反応により生成した Pu(VI) は、沖合いにおいて容易に $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ として Pu(VI) に再生される。このように Pu は沖合いにおいて HNO_3 から電子を受け取り、これを 304 ULC 鋼表面でその溶解反応に提供する、一種の電子授受のメディエータとしてふるまい、結果的に 304 ULC 鋼の継続的な腐食加速現象に寄与しているのである。

4. 結 言

硝酸 Pu 溶液中において 304 ULC ステンレス鋼が溶解する場合の Pu の役割について実際の硝酸プルトニウム溶液を用いて実験的に検討し、以下の結論を得た。

(1) 純 HNO_3 に Pu が共存する溶液中では純 HNO_3 溶液中に比べ 304 ULC 鋼の腐食が加速される。それは溶液中に Pu が共存することにより 304 ULC 鋼表面でのカソード反応が活発化し、腐食電位を貴側にシフトさせて過不動態溶解が進行するためである。

(2) 溶液中に Pu が共存する場合の腐食加速現象が継続的に維持されるのは、304 ULC 鋼表面で還元され Pu^{4+} の形態になった Pu が沖合いで HNO_3 により再酸化され、 PuO_2^{2+} として再度 304 ULC 鋼表面に供給され、酸化剤として振舞うためである。

(3) Pu^{4+} が PuO_2^{2+} に沖合いで再酸化されるのは HNO_3 の酸化還元平衡の電位が溶液温度の上昇とともに上昇し、高温の溶液中においては標準単極電位よりかなり貴側にあり、それにともない Pu(VI)/Pu(IV) の平衡も Pu(VI) が安定な状態に維持されるためと考えられる。

(Manuscript received June 24, 1996 ;
in final form August 28, 1996)

文 献

- 1) Manson Benedict, Thomas H. Pigford, and Hans Wolfgang Levi (清瀬量平訳):「使用済核燃料とプルトニウムの化学工学」, 原子力化学工学第Ⅲ分冊, p.12, 日刊工業新聞社 (1983).
- 2) 武田誠一郎, 永井崇之, 小泉 務: 日本原子力学会誌, **36**, 146 (1994).
- 3) 武田誠一郎, 永井崇之, 安 正三, 小泉 務: 材料と環境, **44**, 24 (1995).
- 4) 長沢大介, 赤尾 昇, 原 信義, 杉本克久, 永井崇之, 武田誠一郎:「第 42 回腐食防食討論会予稿集」, p.101, 腐食防食協会 (1995).
- 5) 佐藤教男:「電極化学(下)」, 日鉄技術情報センター, p.390 (1994).
- 6) 佐藤宗一, 工藤好司, 久野祐輔, 舛井仁一: 日本原子力学会「1993 年春の年会」要旨集, J17 (1993).
- 7) 根本慎一, 駒 義和, 柴田淳広, 岡本文敏, 小沢正基, 田中康正: 日本原子力学会「1995 年秋の大会」予稿集, J57 (1995).
- 8) Allen J. Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan:「STANDARD POTENTIALS IN AQUEOUS SOLUTION」, IUPAC, MARCEL DEKKER, INC. (1985).
- 9) 電気化学協会編:「電気化学便覧(第 4 版)」, p. 26, 丸善, 東京 (1985).