

# 硝酸プルトニウム溶液中での 各種金属材料の耐食性（第5報）

— ステンレス鋼の腐食に及ぼすプルトニウム原子価の影響 —

1997年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1997年12月

硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性 (第5報)  
—ステンレス鋼の腐食に及ぼすプルトニウム原子価の影響—

竹内 正行\* 永井 崇之\*  
石橋 祐三\* 大橋 和夫\*  
武田誠一郎\* 山本 一也\*\*

要 旨

- (目的) 再処理溶液中に存在する特有の金属種として、プルトニウムに着目し、硝酸プルトニウム溶液環境中でのステンレス鋼材料の腐食挙動について調査する。
- (方法) 硝酸プルトニウム溶液を試験液に、R-SUS304ULC を供試材に使用し、材料浸漬試験、電気化学試験、吸光光度法による溶液中プルトニウムのin-situ 原子価分析を東海事業所高レベル放射性物質研究施設で実施した。浸漬試験後の供試材は放射能測定による表面付着量の評価を行った後に、動燃大洗工学センターの照射燃料集合体試験施設において、詳細な材料表面分析を実施した。
- (結果) (1) 硝酸中に共存するプルトニウムはステンレス鋼の腐食を促進する方向に作用し、過不動態腐食に帰属する粒界選択型の腐食形態が観察された。
- (2) イオンマイクロアナライザおよびX線マイクロアナライザによる分析結果から、浸漬試験片表面にプルトニウムは検出されなかった。
- (3) 電気化学試験結果から、溶液温度が上昇するにつれて、R-SUS304ULC の腐食電位はより貴になり、不動態から過不動態域に移行する傾向を示した。また、その時のアノード電流密度は腐食速度を反映し、増大する傾向を示した。
- (4) 溶液中プルトニウムのin-situ 原子価分析結果より、当該環境（硝酸濃度3 M, Pu濃度10g/l）では、313 ~ 343K (40 ~ 70°C) からプルトニウム (VI) が酸化生成する傾向が認められた。
- (結論) プルトニウムの影響によって進行するステンレス鋼の過不動態腐食は、材料表面におけるプルトニウムの還元反応 (VI→IV) と密接に関連するものと考えられる。また、酸化剤として作用するプルトニウム (VI) は本溶液環境において、温度の影響を受け、硝酸によって酸化されることで生成することが分かった。

---

\* 東海事業所 再処理技術開発部 機器材料開発室  
\*\* 大洗工学センター 燃料材料開発部 照射燃料試験室

## 目 次

1. 緒 言	.....	1
2. 実 験	.....	2
2.1. 実験場所	.....	2
2.2. 材料浸漬試験	.....	3
2.3. 電気化学試験	.....	3
2.4. 供試材表面の放射能濃度測定	.....	4
2.5. 材料表面分析	.....	4
2.6. 溶存プルトニウムのin-situ 原子価分析	.....	5
3. 結果および考察	.....	6
3.1. 腐食速度	.....	6
3.2. 腐食電位および分極曲線	.....	6
3.3. 材料表面の放射能測定	.....	7
3.4. 材料表面観察	.....	7
3.5. 材料表面の元素分析	.....	7
3.6. ステンレス鋼腐食片における結晶粒面および粒界の元素分析	.....	7
3.7. 材料表面から深さ方向の元素分布	.....	8
3.8. 溶存プルトニウムのin-situ 原子価分析	.....	9
3.9. プルトニウム共存硝酸環境におけるステンレス鋼の腐食メカニズム	.....	9
4. まとめ	.....	11
5. 結 言	.....	12
6. 謝 辞	.....	13
7. 参考文献	.....	14

## 1. 緒 言

再処理施設の安定運転を進めるには、プラント機器に使用する装置材料の高い耐食安全性が要求される。現在、東海再処理工場の多くの工程では、硝酸に対して優れた耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼が貯槽、配管等、広汎的に装置材料として使用されている。しかし、高温、高濃度硝酸に起因する厳しい腐食環境では、粒界選択型の局部腐食形態を呈する場合は報告されており<sup>1)</sup>、装置の寿命を著しく低下させる可能性がある。このため、装置材料を高い信頼性のもとで長期的に使用していくには、適用環境での腐食挙動を詳細に把握しておくことが不可欠である。

再処理溶液中に存在するプルトニウム（以下、「Pu」という）については、事業団においても、硝酸Pu溶液を試験液とした腐食試験により、これまでに各種再処理用金属材料の腐食に対する影響が調査されている<sup>2) - 5)</sup>。特に燃料溶解液中の挙動と同様、高温硝酸中に共存するPu濃度の影響によって、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食が促進される傾向が認められており、Puによる影響は燃料溶解液中におけるステンレス鋼材料の腐食を支配する主要な因子として位置づけられる。

以上の点を背景に、本試験では硝酸Pu溶液環境におけるステンレス鋼材料の腐食挙動を詳細に調査するため、試験液の硝酸プルトニウム溶液組成（溶存Pu濃度、硝酸濃度）を固定した形で、オーステナイト系の R-SUS304ULC を供試材に用いた材料浸漬試験および電気化学試験を実施した。さらに武田らがPuによる腐食促進要因として、材料表面でのPu還元反応を指摘した報告<sup>6)</sup>を受けて、吸光光度法による溶存Puのin-situ 原子価分析も併せて実施した。その結果、特に浸漬後における材料表面の詳細分析および高温、高濃度硝酸環境におけるPuの酸化反応について貴重な知見を得ることができた。本報では、それらの知見を含めて、当該環境におけるステンレス鋼材料の腐食挙動についてまとめた。

## 2. 実 験

### 2.1. 実験場所

本試験で実施した材料浸漬試験、電気化学試験、in-situ 原子価分析、材料表面の放射能測定は高レベル放射性物質研究施設（以下、「CPF」という）内実験室B（アンバー区域内）のグローブボックスおよびフード内で実施した。また、浸漬試験後における供試材の表面分析は大洗工学センターの照射燃料集合体試験施設内で実施した。

### 2.2. 材料浸漬試験

材料浸漬試験は腐食減少量からの腐食速度の算出を目的に実施した。

#### 2.2.1. 供試材

供試材はオーステナイト系ステンレス鋼の304ULC (R-SUS304ULC, n=3)材を使用し、その比較にはR-Ti-5Ta, Zr(各n=1)材を供した。各材料の化学成分組成を表1に示す。各供試材の形状は10×10×2 (mm)とした。また、前処理として、400番エメリー研磨後、水洗浄およびアセトン脱脂を施したうえで試験に供した。試験前には、腐食速度を算出するために試験片重量および寸法を測定した。それらの結果をまとめて表2に示す。なお、試験片重量は3回の秤量平均値を表記した。

#### 2.2.2. 試験液

試験液は硝酸Pu溶液（3N硝酸，Pu濃度約10g/l）約500mlを用いた。Pu濃度については、既往の報告における燃料溶解液中の濃度を参考にした<sup>7)</sup>。また、試験前後にはPu濃度の定量を行いながら試験を進めた。

#### 2.2.3. 試験方法

材料浸漬試験時の装置構成を図1に示す。浸漬方法はマントル型ヒータに内包された試験セル内に供試材をセットした後、上記の試験液を後から注ぎ込むことで、供試材を試験液中に浸漬させた。温度条件は沸点とし、連続的に測温抵抗体により溶液温度を測定した。ヒータによる昇温および冷却水温度の調整は、グローブボックス外から安全装置により制御した。また、加熱試験で発生する硝酸蒸気の対策として、グローブボックス内での作業を考慮し、特別に電子クーラを備えたコンデンサ、冷却水ボックス一体型の装置を製作した<sup>8)</sup>。この装置により、従来、試験セル外から行っていた冷却水の供給

を含めて、すべてグローブボックス内の中で硝酸蒸気の凝縮回収を効率良く行い、試験セルからの液漏洩を防止することを可能にした。また浸漬試験時間は1バッチを96時間とし、2バッチ計192時間で実施した。ただし、1バッチ96時間連続ではなく、1日6時間浸漬としてインターバル的に試験を行った。バッチ終了時に各試験片の重量を秤量し、腐食減少量を算出した。浸漬試験条件を表3に示す。

### 2.3. 電気化学試験

電気化学試験では、硝酸Pu溶液環境におけるステンレス鋼の腐食挙動を電気化学的観点からアプローチするため、浸漬電位および分極曲線の測定を実施した。

#### 2.3.1. 電極種および試験液

浸漬電位および分極曲線を測定するための作用電極種はPt, R-SUS304ULCの2種とした。各作用電極および分極測定に使用する対極の形状を図2に示す。作用電極については、浸漬試験片と同様の前処理(2.2.1.項参照)を実施した。参照電極は飽和カロメル電極(以下、「SCE」という)を用いた。また、供した試験液の組成は浸漬試験と同様である(2.2.2.項参照)。

#### 2.3.2. 試験方法

装置の構成は、試験セル系と試験液温度、冷却水温度および分極条件等をコントロールする制御系(全体構成概要:図3参照)に大別される。試験セル系は試験セルおよび先述した冷却装置の他に、電気化学測定を行うための液絡管、中間セル、塩橋、参照セルおよび電気化学測定装置(ポテンショスタット、ファンクションジェネレータ、エレクトロメータ)等から構成される。また、試験セル内には作用電極(Pt, R-SUS304ULC)およびPt対極を、参照セルには参照電極として飽和カロメル電極(SCE)をセットした。さらに試験セルおよび中間セルには試験液(硝酸Pu溶液)を、参照セルには塩化カリウム(以下、「KCl」という)飽和溶液を入れた。また、塩橋はガラスフィルタにより仕切られており、参照セル側には飽和KClを含む寒天で充填した。溶液温度は313K, 343K, 373K, および沸点で試験を行い、Pt, R-SUS304ULCの浸漬電位は目的の液温に到達後、5時間保持して得られた安定した電位を測定値とした。各材料の浸漬電位を測定した後に、引き続き分極曲線の測定を実施した。測定にあたっては、まずカソード分極曲線を測定し、元の浸漬電位に回復したことを確認後、アノード分極曲線を測定した。電気化学試験条件を表4に示す。

## 2.4. 供試材表面の放射能濃度測定

材料表面におけるPuの付着密度を評価する目的で、浸漬試験後の供試材（R-SUS304ULC, R-Ti-5Ta, Zr）について重量測定後、表面放射能濃度を測定した。測定は浸漬後の供試材をマイラー箔で覆い、その上部から $\alpha$ 線サーベイメータ（ZnS）により直接サーベイする方法を採用した。

## 2.5. 材料表面分析

浸漬試験後における供試材の評価として、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、イオンマイクロアナライザ（IMA）およびX線マイクロアナライザ（SXMA）分析を行った。評価は供試材（R-SUS304ULC, R-Ti-5Ta, Zr 各1片）の輸送を行ったうえで、大洗工学センターの照射燃料集合体試験施設（FMF）内で実施した。輸送した供試材はFMF内でIMA表面分析用、SEM観察およびSXMA表面分析用、SXMA断面分析用の3種類に切断し、それぞれ評価に供した。SXMA分析用試験片については、放電を避けるため、炭素コーティングを施した。FMF内における一連の分析手順の概要を図4に示す。

### 2.5.1. SEM観察

浸漬試験後の腐食表面状態を観察するため、SEM観察を実施した。観察倍率は240倍程度から適宜表面状態に応じて、高倍率観察を実施した。ここで、仕様した装置仕様は以下の通りである。

（装置仕様）

製作メーカー：日本電子株式会社	観察像種：2次電子像（SEI）
加速電圧：5～25 kV	観察倍率：×300～×3000
プローブ電流： $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-10}$ A	分解能：0.1 $\mu$ m

### 2.5.2. SXMA分析

SXMA分析では、材料表面の定性分析および線分析を実施した。さらに粒界腐食が観察された304ULC腐食試験片については、面分析、結晶粒表面および粒界の元素分析を追加実施した。本分析の対象元素と使用した分光結晶および波長を表5に示す。なお、各材料の分析対象元素と装置仕様は以下の通りである。

（分析対象元素）

R-SUS304ULC:Pu, Fe, Cr, Ni, O	Ti-5Ta:Pu, Ti, Ta	Zr:Pu, Zr
-------------------------------	-------------------	-----------



## (装置仕様)

製作メーカー：(株)日立製作所	一次イオンビーム径：200～400 $\mu\text{m}\phi$
一次イオン加速電圧：5～15 kV	二次イオン加速電圧：3 kV
一次イオン種： $\text{O}_2^+$	測定質量数範囲 (M/e)：1～300

## 2.5.3. IMA分析

材料表面から深さ方向の各元素分布について調査するため、IMA分析を実施した。本法による各材料の分析対象元素を以下に示す。分析にあたっては、各材料の表面皮膜の厚さについて評価するため、標準酸化膜を利用した ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :1020～1040Å,  $\text{TiO}_2$ :1030～1050Å,  $\text{ZrO}_2$ :1000～1060Å)。なお、IMAによる元素分析では、スパッター効率を上げるため、酸素イオンをスパッタイオンとして使用するので、酸素濃度の定量は不能である。この分析に用いた装置仕様は以下の通りである。

## (分析対象元素)

R-SUS304ULC:Pu, Fe, Cr, Ni    Ti-5Ta:Pu, Ti, Ta    Zr:Pu, Zr

## (装置仕様)

製作メーカー：カカインツルマンツ 株式会社	ビーム径：最大1 mm $\phi$
加速電圧：1～45 kV	カウンター：ガスフロー比例計数管
ビーム電流：50～100nA	

## 2.6. 溶存Puのin-situ 原子価分析

各温度条件下における溶存Puの原子価変化について調査するため、2.3項の電気化学試験と並行して、吸光光度法によるin-situ 原子価分析を実施した。硝酸Pu溶液の吸光度測定は、事業団で独自に製作した反射測光型の吸光度測定用センサー<sup>9)</sup>を使用することで、分析前処理を省き、これを直接、溶液に浸漬する形で、加温 (313, 343, 373K, 沸点) 環境においてin-situ で連続的に実施した。吸光度測定用センサーの概要を図5に示す。吸光度の測定は設定した温度に保持後、約1時間おきに測定し、特に変化が顕著である場合には、適宜、間隔を詰めて測定を実施した。吸収スペクトルの測定波長域は400～900nmとした。吸光度の測定条件を表6に示す。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 腐食速度

浸漬試験の結果、得られた各材料の重量減少量と腐食速度を表7に示す。ここでバッチ毎の評価において、腐食減少量が認められなかったものについては、秤量精度上、その材料の腐食速度は $10^{-3}$  g/m<sup>2</sup>h 以下とみなした。表から、得られた各材料の腐食速度は同環境でこれまでに報告してきた結果とほぼ同様の値を示しており、連続ではなく、インターバル的に試験時間を積算した本方法による腐食速度への影響は認められなかった。これらの結果を純硝酸環境で得られた腐食速度と比較し、腐食速度に与えるPuの影響についてまとめると、図6に示す結果となる。なお、Puが共存していない3M純硝酸中における各種金属材料の腐食速度については既往の報告値を引用した<sup>3)</sup>。図の結果から、ステンレス鋼の場合、Puの影響により腐食が促進される傾向が顕著に認められた。また、Ti-5Taの場合は逆にPuの影響によって腐食が抑制され、ZrについてはPuの有無にかかわらず、ほとんど腐食は認められない。

#### 3.2. 腐食電位および分極曲線

電気化学試験の結果から、得られたPt, R-SUS304ULCの腐食電位を温度条件別にまとめたものを表8に示す。これらの値はいずれも設定温度到達後、5時間保持した安定電位である。表の結果から、溶液温度が高くなるにつれて、各電極の腐食電位も高くなる（貴になる）傾向を示した。

また、分極曲線測定結果のうち、Pt（カソードのみ）電極について図7に、304ULC電極（カソード、アノード）について図8に示す。Ptのカソード分極曲線の313～373K（40～100℃）間では、温度が高くなるにつれて、電流密度の立ち上がりが急になり、カソード反応が活発に進行していることを示しているが、沸点では、ほとんど373Kの条件と同様の傾向であった。これは図9に示す304ULCの場合も同様であった。304ULCのアノード分極曲線では、最も温度の低い313Kの条件の傾向として、不働態特有のプラトー域が曲線中に観察されているが、373Kや沸点の条件では、掃引直後から急激な電流密度の上昇が認められている。この温度による曲線のプロファイル変化から、本溶液組成においては、313Kから沸点へと温度が上昇するにつれて、304ULCの腐食電位が不働態から過不働態域

へ移行しているものと考えられる。さらに、溶液温度が高い条件ほどアノード電流密度は大きくなる傾向を示しており、これまでに報告されてきた304ULCの腐食速度に対する溶液温度依存性を電気化学的に反映した結果となっている。

### 3.3. 材料表面の放射能測定

各材料における $\alpha$ 線サーベイメータの測定値（カウント数表示）と付着核種を $^{239}\text{Pu}$ ， $\alpha$ 線サーベイメータの計数効率を60%（検出面積補正），マイラー箔を $\alpha$ 線が100%通過するものとして，Puの付着密度を算出した値（ $\text{Bq}/\text{cm}^2$ ， $\text{g}/\text{cm}^2$ ）をまとめて表9に示す。この結果から，Ti-5TaへのPu付着量が最も大きく，腐食量が最も大きいR-SUS304ULCへのPu付着量が最も小さかった（Ti-5Ta>Zr>R-SUS304ULC）。最もPu付着量の大きいTi-5Taにおける表面付着密度は $0.20\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

### 3.4. 材料表面観察

浸漬試験後における各材料のSEM観察結果を写真1～3に示す。観察結果から，R-SUS304ULCについては粒界腐食の形態を示しており，Puによる腐食の影響が顕著に現れている。また，Ti-5Ta，Zrでは試験後においても研磨痕が明瞭に観察でき，腐食の兆候は認められなかった。なお，写真中に認められる傷状の観察物は腐食によるものではなく，試験片加工時にできたものである。

### 3.5. 材料表面の元素分析

SXMA法で実施した各材料の定性分析結果を図9に，線分析結果を図10に示す。その結果，304ULCではFe, Cr, Ni, C, Ti-5TaではTi, Ta, C, O, ZrではZr, O, Cが検出された。これは腐食させていない試験片の検出結果と同様であり，腐食試験片のみに検出された元素はなかった。線分析結果では，304ULCについてのみ，材料中に含有するCrとNiの濃度分布の相反傾向が認められるものの，それ以外には他の材料を含めて，局部的に特定の元素が濃縮する傾向等は認められなかった。

### 3.6. ステンレス鋼腐食片における結晶粒面および粒界の元素分析

表面観察結果から，粒界腐食が認められた304ULCについて，SXMA分析法により，さらに元素毎の面分析，結晶粒表面および粒界の元素分析を行った。元素毎の面分析結果を

写真4に示す。この写真から、Fe, Ni については粒表面に比べて粒界部分に選択的な濃度減少がわずかに認められる。その他の元素については、局所的な濃度変化は認められず、特にMn, Si, Puについては検出不能であった。

さらに、分析エリアを結晶粒表面、結晶粒境界凹部、結晶粒境界表面の3つに分け（各2箇所測定）、それぞれ定性分析で検出されたFe, Cr, Ni, Mn, Si, Oの6元素（Puは検出されず）について定量分析した結果を分析位置とともに図11に示す。この結果から、多少の測定値のバラつきはあるものの、結晶粒表面と粒界の間で、各元素の有意な濃度差は認められなかった。

### 3.7. 材料表面から深さ方向の元素分布

IMA分析により、材料表面から深さ方向の元素分布を調査した。分析結果を各材料ごとに図12に示す。それぞれ上図についてはスキャンNo. から厚みの換算を行うために実施した標準試料の測定結果を示したものである。

まずR-SUS304ULC（図12-1）については、Cr, Fe, Mn, Ni の4種が分析可能であり、Puについては検出されなかった。最表面の組成はCr, Fe, Mn, Ni とともに母材組成に比べて低濃度であり、これは酸化皮膜としての酸素量増加の影響と考えられる。さらに深くなるにしたがい、各金属濃度は増加していく傾向が認められ、Cr, Fe については630Å付近で、Mn, Niについては300Å付近で濃度が定常的となった。また、特にCrについては表面から300Å付近において母材組成を超える濃度の極大が認められており、酸化皮膜中にCrが部分的に濃縮していることが分かる。

Ti-5Ta（図12-2）についてはTi, Ta の他にTiO<sub>2</sub>の形態としての分析を実施した。Ti, TiO<sub>2</sub>については最表面では濃度が低く、深くなるにしたがって急速に濃度が増加し、80~90Åの深さではすでに母材の濃度に回復していた。最表面においてそれぞれ濃度が低い点はTiO<sub>2</sub>の影響によるものと考えられる。またTaについては深さ方向に対して、濃度の増減なく定常的に推移していた。

Zr（図12-3）についても、Zr, ZrO<sub>2</sub>は最表面で濃度が相対的に低いが、90Å付近で母材の濃度まで増加している。最表面で濃度が低い要因にはZrO<sub>2</sub>の影響が考えられる。Ti-5Ta, ZrともにPuは検出されなかった。

### 3.8. 溶存Puのin-situ 原子価分析

試験前（室温）と各温度条件（313, 343, 373K, 沸点）における5時間保持後の吸収スペクトルをまとめて図13に示す。この結果から、まず試験前に取得した吸収スペクトルについては、Hindmanの報告結果<sup>10)</sup>より、Pu(IV)による吸収と同定され、初期の溶存Puは4価で存在していることが分かる。溶液温度を上げていく段階で、313 Kの条件ではスペクトルに変化が認められないが、343 Kから高温域において、温度が高くなるほどPu(VI)に帰属される830nm付近の吸収が明瞭に認められるようになった。一方、Pu(IV)による吸収は後退する傾向を示した。この点は本溶液環境（硝酸濃度3 N, Pu濃度10g/l）において、Pu(IV)のみの初期組成が温められた硝酸の酸化力により、Pu(VI)に酸化される現象を顕著に示した結果であると言える。本溶液環境における条件として、この酸化反応は313～343Kの温度から高温域で進行することが分かった。

また、測定された吸収スペクトルから、図14のHindmanによって測定されたPu(IV)のモル（分子）吸光係数を用いて、各温度条件におけるPu(IV)、(VI)の存在割合について計算した結果を図15に示す。この結果から、沸騰環境に至っては、初期のPu(IV)の約40%がPu(VI)へ酸化していることが分かる。このように、Pu(IV)はある温度、硝酸濃度条件以上においては、比較的容易にPu(VI)へ酸化することが確認され、併せて図16に示す室温到達後および室温到達90時間後の吸収スペクトルの比較から、一度酸化したPu(IV)は室温の状態でも長時間放置しても、Pu(IV)へ還元する速度は極めて遅い点も分かった。

### 3.9. プルトニウム共存硝酸環境におけるステンレス鋼の腐食メカニズム

既往の報告および本浸漬試験の結果で示されているように、高温硝酸溶液中に共存するPuはステンレス鋼の腐食を促進させる方向に作用する。このPuによる腐食の促進作用は温度やPu濃度の影響でステンレス鋼の腐食電位が貴側に傾き、不働態域から過不働態域へ移行することで、腐食が著しく加速される（過不働態腐食）現象によるものとされ、粒界腐食の形態を呈する。小泉らは3 M硝酸中の添加Pu濃度をパラメータとした電気化学試験の結果<sup>2)</sup>から、Pu濃度が10g/l以上になると304Lの腐食電位が貴側に移行して過不働態域まで達し、不働態－過不働態域の境界は870～880mV vs SCEとしている。浸漬環境で測定されたR-SUS304ULCの腐食電位が上記範囲であることを考えると（表8参照）、本浸漬試験における腐食は不働態－過不働態遷移域あるいは過不働態域で進行したものと判断できる。

また、吸光光度法による原子価分析結果から、本溶液環境では、一定以上の溶液温度条件によってPu (IV) → (VI) の酸化反応が進行し、Pu (VI) が生成することを確認した。ここでネルンストの式より計算したPu (IV) / (VI) の割合と電位の関係について図17に示す。なお、図中には本電気化学試験で得られたPt電位とPuが共存していない純3 N硝酸環境のPt電位の実測値も併せて示した。この結果から、Pu共存硝酸溶液のPt電位の实測値 ( $E_{Pt}(HNO_3+Pu)$ ) は一定の割合で存在するPu (VI) の平衡電位を上回っており、本溶液環境におけるPu (VI) の酸化生成は理論的にも裏付けられる。ただし本試験結果からは、313 Kの条件におけるPu (VI) の生成は認められず、343 Kから高温域の条件で認められていることから、実際の系でPu (IV) → (VI) の酸化反応が進行するには反応過電圧を考慮する必要があるものと考えられる。

以上のように、対象とした溶液環境においてPu (VI) の酸化生成が確認された点は、ステンレス鋼の腐食に対するPuの影響を検討する上で大きな意味を持つ。すなわち、生成するPu (VI) はCr (VI) 同様、腐食反応系で酸化剤として作用することで、ステンレス鋼のアノード溶解反応を促進させる役割を担うと考えられるからである。図18にはPu (VI) とステンレス鋼の腐食の関係を図式化したもので、このようにPu (VI) は材料表面で酸化剤として作用することで、材料を腐食溶出させて自らは還元消費される。しかし、Ce (IV) のような場合とは異なり、硝酸の酸化力によって、再びPu (VI) に酸化されるために、Pu (VI) は系内で完全に消費されることなく、腐食に影響を及ぼし続けていくものと考えられる。このように、Pu (VI) と材料表面間の反応を中心とした腐食メカニズムにより、ステンレス鋼の腐食が促進されるものと考えられる。

#### 4. ま と め

本試験の結果をまとめて、以下に示す。

- (1) 浸漬試験の結果から、硝酸中に共存するPuはステンレス鋼の腐食を促進する方向に作用し、過不働態腐食に由来する粒界選択型の腐食形態が観察された。
- (2) IMA, SXMA分析による結果から、浸漬後における材料表面にプルトニウムは検出されなかった。ただし、浸漬片表面の放射能測定からは、R-SUS304ULCはTi-5TaおよびZrよりも付着密度は小さく、約 $0.20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。
- (3) 粒界腐食を呈した試験片について、SXMA分析で結晶粒内と粒界、および結晶粒内における特定の元素の偏析について調査した結果、いずれについても偏析は確認できなかった。
- (4) 電気化学試験結果から、溶液温度が上昇するにつれて、R-SUS304ULCの腐食電位はより貴になり、不働態→過不働態域に移行する傾向を示した。また、その時のアノード電流密度は腐食速度を反映し、増大する傾向を示した。
- (5) 吸光光度法によるin-situ原子価分析結果より、Pu(IV)、(VI)に帰属される吸収スペクトルが観察され、高温になるにつれて、Pu(IV)→(VI)への酸化が顕著であることが示された。また、本試験環境(硝酸濃度3M, Pu濃度10g/l)では、313~343K(40~70°C)程度からPu(VI)が酸化生成することが分かった。

## 5. 結 言

高温、高濃度硝酸環境における硝酸Pu溶液中では、共存するPuの影響により、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食は促進される。この腐食促進の要因については、高酸化環境で生成するPu(VI)の存在が挙げられ、ステンレス鋼表面は生成したPu(VI)によって酸化される形で腐食が進行するものと考えられる。この時、Pu(VI)自身は鋼の腐食反応とともに還元されるが、一方で高温、高濃度硝酸に由来する溶液の酸化力によってPu(VI)が生成するために、Pu(VI)を主とする酸化体と材料表面での酸化還元反応は継続し、腐食に影響を及ぼし続ける。

したがって、当該環境においてステンレス鋼の腐食を緩和する一つの方法としては、Pu(VI)の酸化生成を抑制することが必要であり、温度および硝酸濃度をより低い条件でコントロールすることが有効である。

また、再処理環境でのステンレス鋼の腐食を想定した場合、これまでの知見から<sup>11)</sup>、主として核分裂生成物から放出される $\gamma$ 線の影響等により、酸化生成するPu(VI)の多くは腐食反応に寄与する前に、速やかに還元を受けるものと考えられる。したがって、材料腐食に与えるPuの影響に限定すれば、溶液温度、硝酸濃度およびPu濃度が同じ条件であっても、実際の再処理環境におけるステンレス鋼の腐食は当該環境（硝酸プルトニウム溶液環境）よりも抑制される方向に作用するものと推定できる。



## 6. 謝 辞

本試験は高レベル放射性物質研究施設（C P F）で実施したものであり、試験実施にあたっては、作業上の指導および試験液の分析等、再処理技術開発部アクチニドプロセス・分析開発室に御協力頂いたほか、試験後の詳細な材料表面分析については、大洗工学センターAGS金相Grの方々、特に大里、額賀両氏に御協力頂いた。ここに御尽力頂いた関係各位に深甚なる謝意を表します。

## 7. 参考文献

- 1) 例えば, 長野博夫: 「強酸化性硝酸中におけるステンレス鋼の腐食」防食技術, 37, 301-310(1988)
- 2) 小泉務ら: 「硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性 (第一報) - 電気化学的腐食評価試験 -」PNC ZN8410 89-021
- 3) 小泉務ら: 「硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性 (第二報) - 浸漬腐食試験 -」PNC ZN8410 89-057
- 4) 永井崇之ら: 「硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性 (第三報) - 8 N硝酸での電気化学試験および浸漬腐食試験 -」PNC ZN8410 90-027
- 5) 永井崇之ら: 「硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性 (第四報) - 高プルトニウム濃度条件での腐食挙動 -」PNC ZN8410 91-111
- 6) 武田誠一郎ら: 「硝酸プルトニウム溶液中での304ULCステンレス鋼の溶解反応におけるプルトニウムの役割」, 材料と環境, 45, 662-666(1996)
- 7) 武田誠一郎ら: 「F B R使用済燃料溶解液中での各種金属材料の耐食性」, 日本原子力学会誌, 36, 146-157(1994)
- 8) 永井崇之ら: 「冷却システム」特願平8-240745
- 9) 竹内正行ら: 「吸光分析用プローブ」特願平5-185752
- 10) J. C. Hindman : NNBS, 14B, 388(1949)
- 11) 岡本信一ら: 「硝酸中のステンレス鋼の腐食に与える $\gamma$ 線の影響」PNC ZJR625 94-001

表1 供試材の化学成分組成

## (1) 304ULC

		化 学 成 分 (mass%)							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
R-SUS304ULC	規 格	Min Max	0.02	1.00	2.00	0.045	0.030	18.00 20.00	9.00 13.00
	分析値		0.009	0.58	1.1	0.033	0.005	18.18	10.35

## (2) Ti-5Ta

		化 学 成 分 (mass%)						
		H	O	N	Fe	Ti	Ta	
R-Ti-5Ta	規 格	Min Max	0.010	0.15	0.03	0.15	Bal.	4.0 6.0
	分析値		0.0010	0.086	0.0038	0.047	Bal.	4.70

## (3) Zr

		化 学 成 分 (mass%)							
		H	O	N	C	Fe+Cr	Hf	Hf+Zr	
Zr	規 格	Min Max	0.005	0.16	0.025	0.05	0.2	4.5	99.2
	分析値		0.0007	0.113	0.0011	0.012	0.094	0.0089	—

表2 浸漬試験片の履歴

材料種	試料番号	縦(mm)	横(mm)	厚さ(mm)	表面積(mm <sup>2</sup> )	平均重量(g)
R-SUS304ULC	B 1	10.45	9.80	1.95	283.8	1.5406
	B 2	10.85	9.85	1.95	294.5	1.6375
	B 3	10.90	9.90	1.95	296.9	1.6393
R-Ti-5Ta	D 1	10.00	10.00	1.95	278.0	0.8838
Zr	E 1	10.55	10.15	2.00	297.0	1.3511

表3 浸漬試験条件

供試材条件	材料種(浸漬片数)	R-SUS304ULC(n=3) R-Ti-5Ta,Zr(各n=1)
	試験片形状	10×10×2 <sup>t</sup> (mm)
溶液条件	硝酸濃度	3 M
	Pu 濃度	10g/l
	溶液温度	B.P.(105℃)
試験時間	96時間×2バッチ (計192時間)	

表4 電気化学試験条件

電極種	作用電極	R-SUS304ULC, Pt	
	参照電極	飽和カロメル電極(SCE)	
溶液組成	硝酸濃度3M, Pu濃度10g/l		
溶液温度	313,343,373K, B.P.		
溶液量	500ml		
分極条件	分極範囲	カソード側	E <sub>corr</sub> ~500mV vs SCE
		アノード側	E <sub>corr</sub> ~1500mV vs SCE or 電流密度0.1A/cm <sup>2</sup>
	掃引速度	50mV/min	

表5 SXMA分光測定条件

分析対象元素	分光結晶	波長	分析対象元素	分光結晶	波長
Fe	LiF	0.4808	Ta	LiF	0.3780
Cr	LiF	0.5687	Zr	PET	0.6938
Ni	LiF	0.4118	O	PC1	0.4023
Ti	PET	0.3141	Pu	PET	0.3985

表6 吸光度測定条件

分析イオン種	Pu(IV), (VI)
測定波長域	400~900nm
溶液組成	硝酸濃度3M, Pu濃度10g/l
溶液温度	313,343,373K, B.P.
セルパス長	10mm(5×2)
セル反射材	Al

表7 各材料の腐食速度

材料種	試料番号	腐食速度(g/m <sup>2</sup> h)	
		1バッチ目	2バッチ目
R-SUS304ULC	B 1	0.126	0.139
	B 2	0.129	0.142
	B 3	0.126	0.141
R-Ti-5Ta	D 1	0.0012	≦10 <sup>-3</sup>
Zr	E 1	≦10 <sup>-3</sup>	≦10 <sup>-3</sup>

表8 腐食電位測定結果

電極種	液温(K)	測定電位(mV vs SCE)
Pt	313	853
	343	877
	373	898
	B.P.	952
R-SUS304 ULC	313	854
	343	869
	373	875
	B.P.	877

表9 各材料のPu表面付着密度の測定結果

材料種	測定値(cpm)	総付着量(Bq)	付着密度	
			(Bq/cm <sup>2</sup> )	( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )
R-SUS304ULC	6,000	492	167	0.030
R-Ti-5Ta	40,000	3,089	1,111	0.20
Zr	20,000	1,651	556	0.10

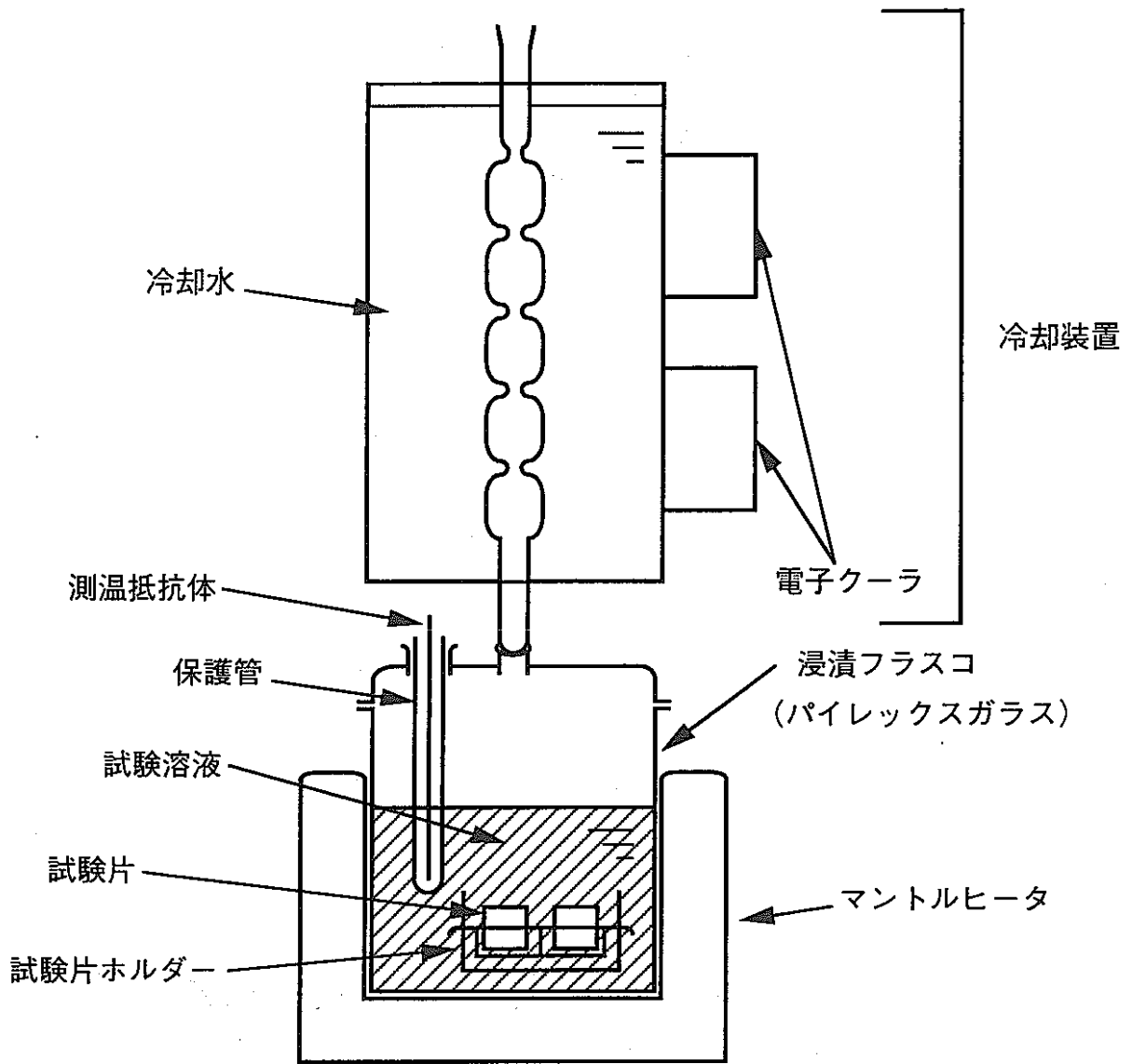


図1 材料浸漬試験構成の概要



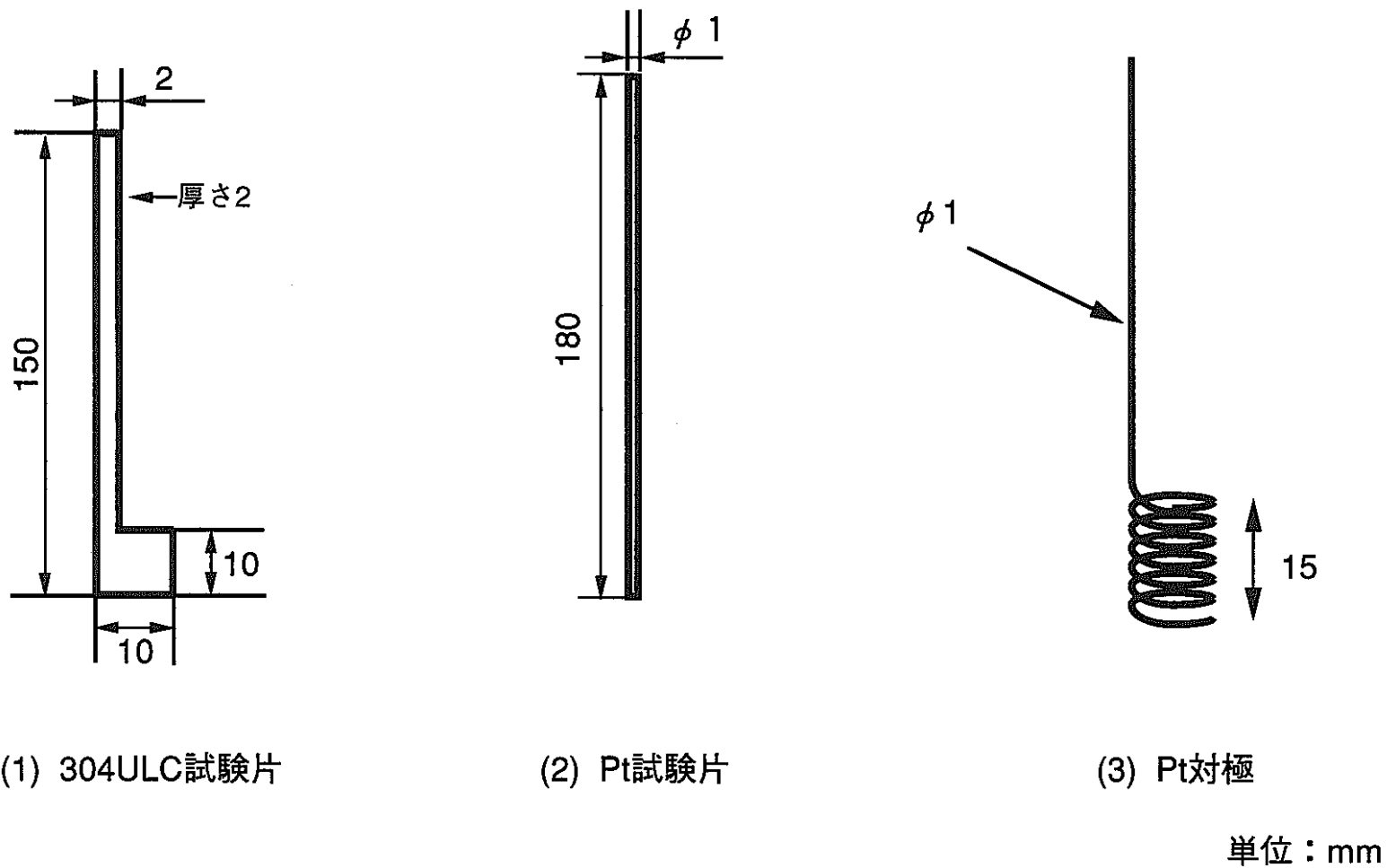


図2 電気化学試験片の形状

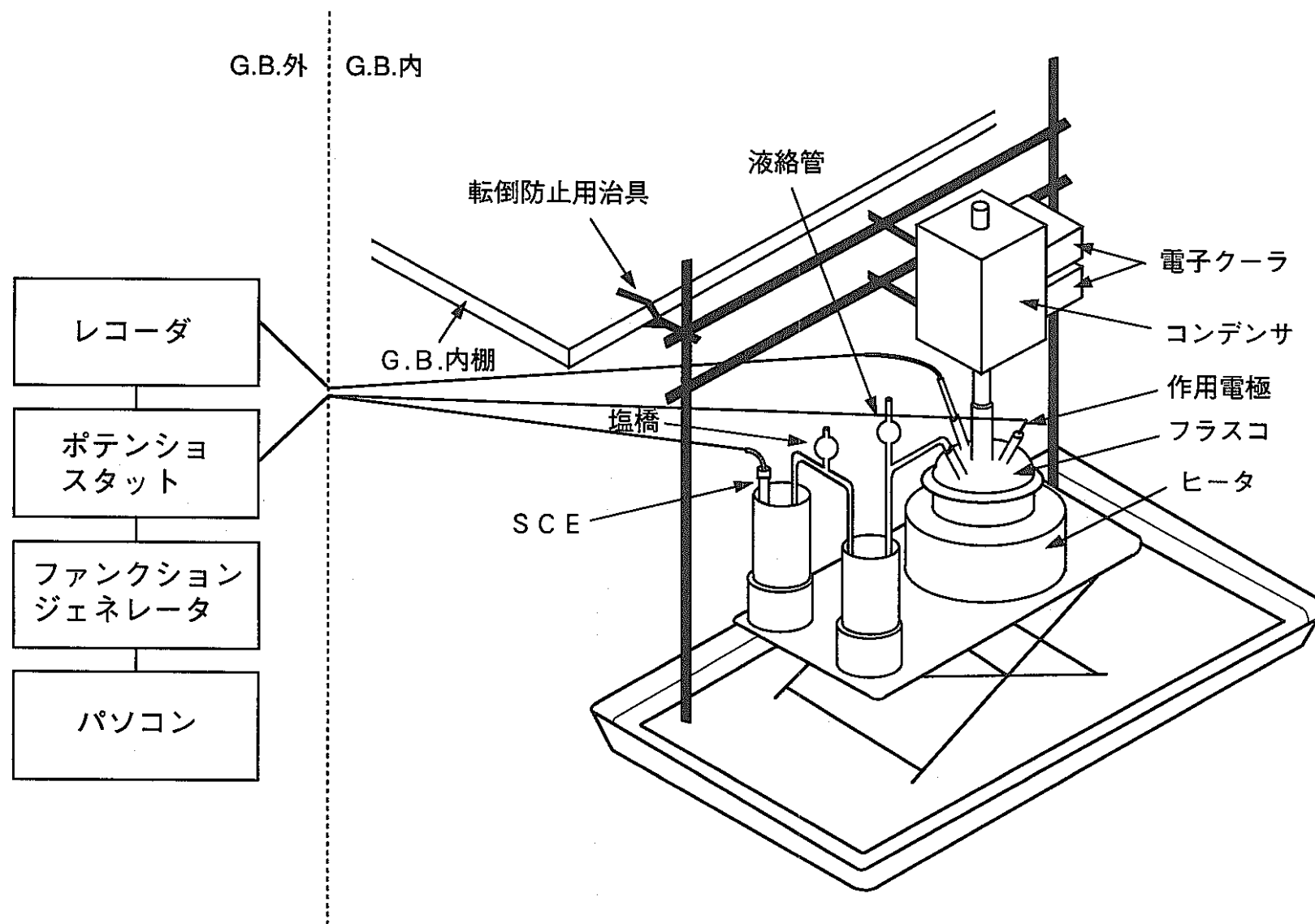


図3 電気化学試験装置構成の概要

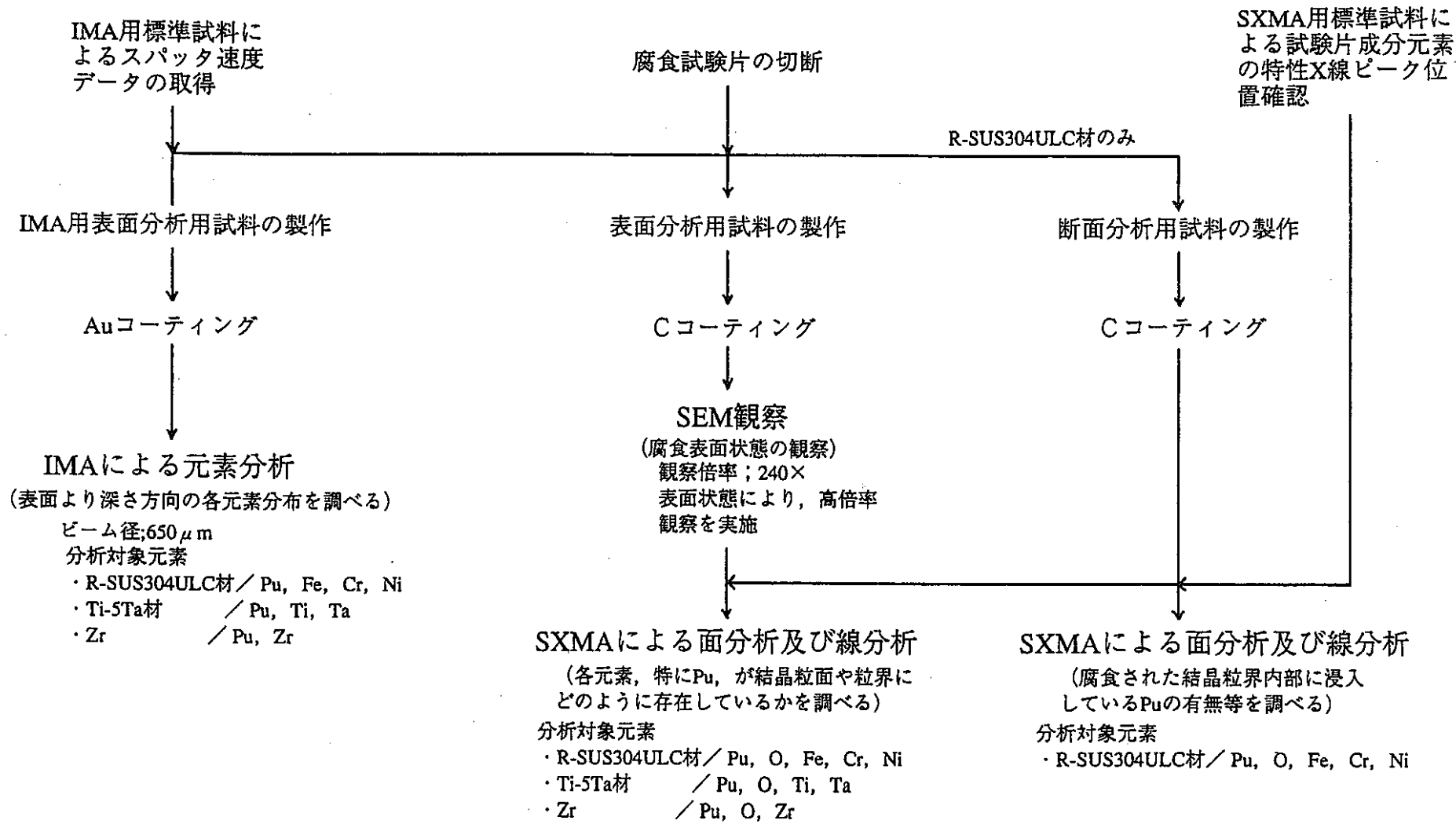
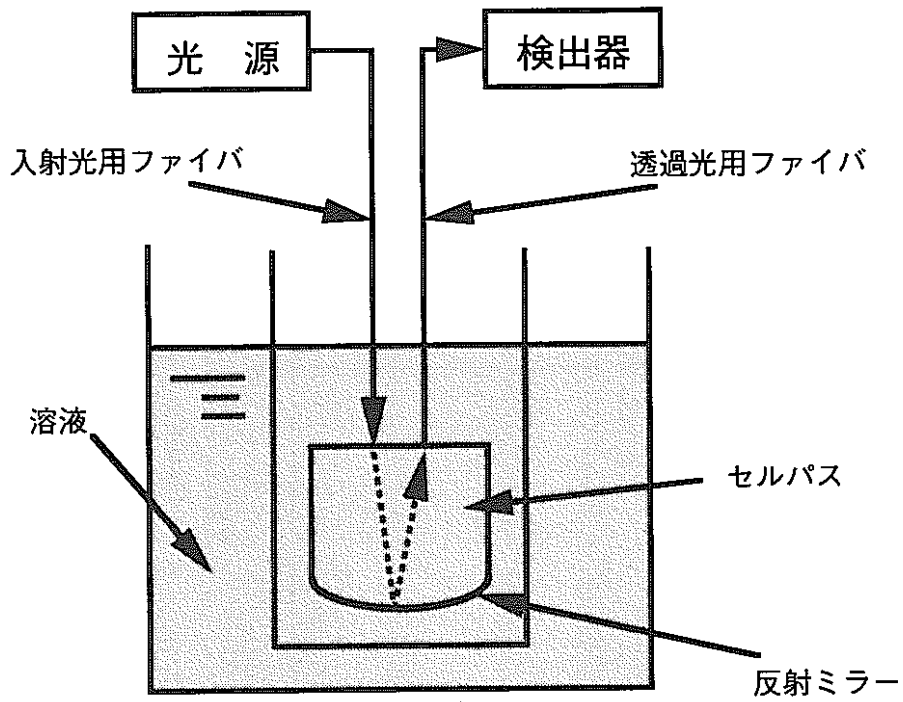
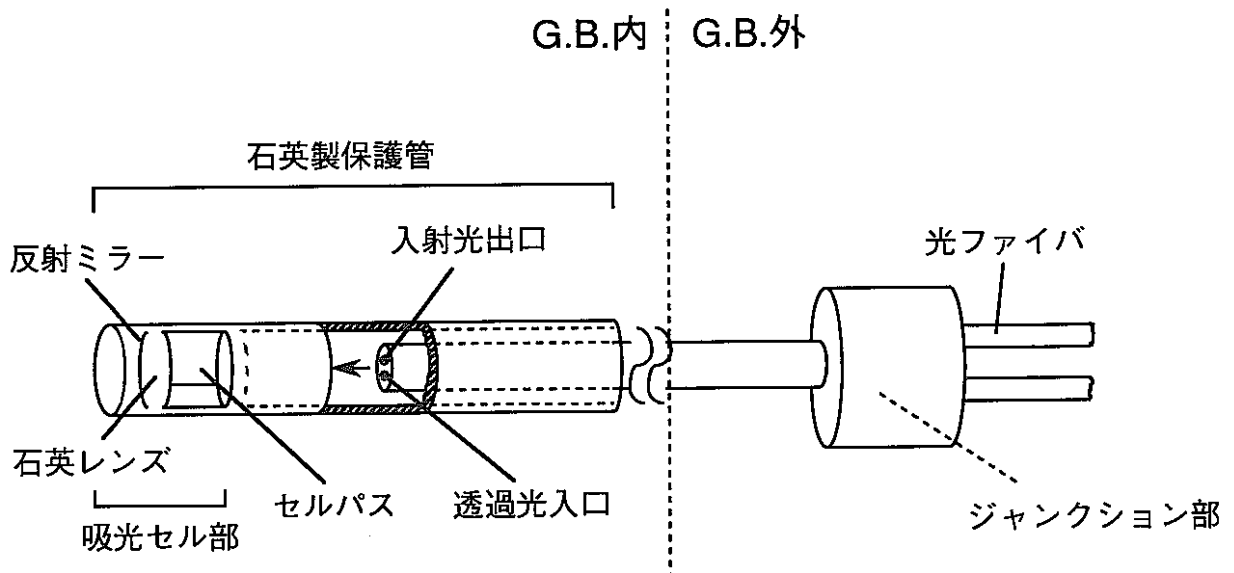


図4 FMF内における材料表面分析手順



(1) 反射測光型セルの概念



(2) センサーの外観図

図5 吸光度測定用センサーの概要

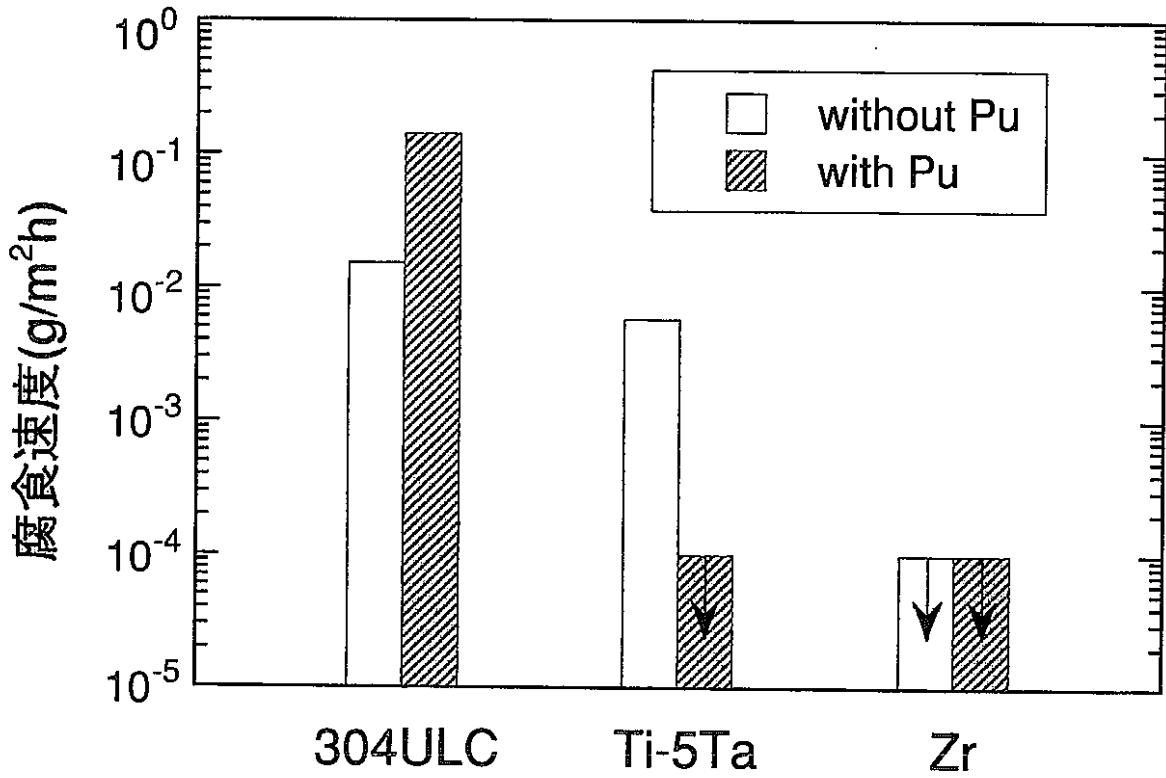


図6 各種金属材料の腐食速度に与えるPuの影響

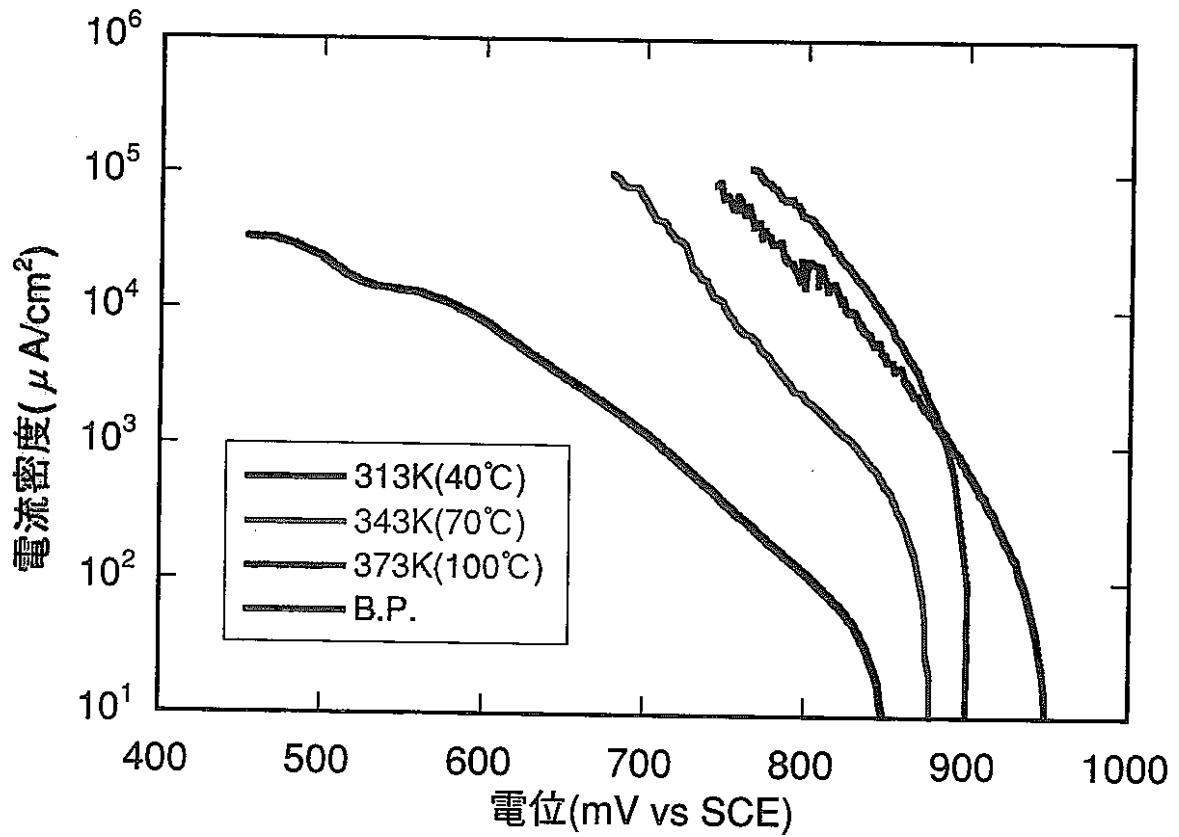


図7 各温度条件におけるPtのカソード分極曲線

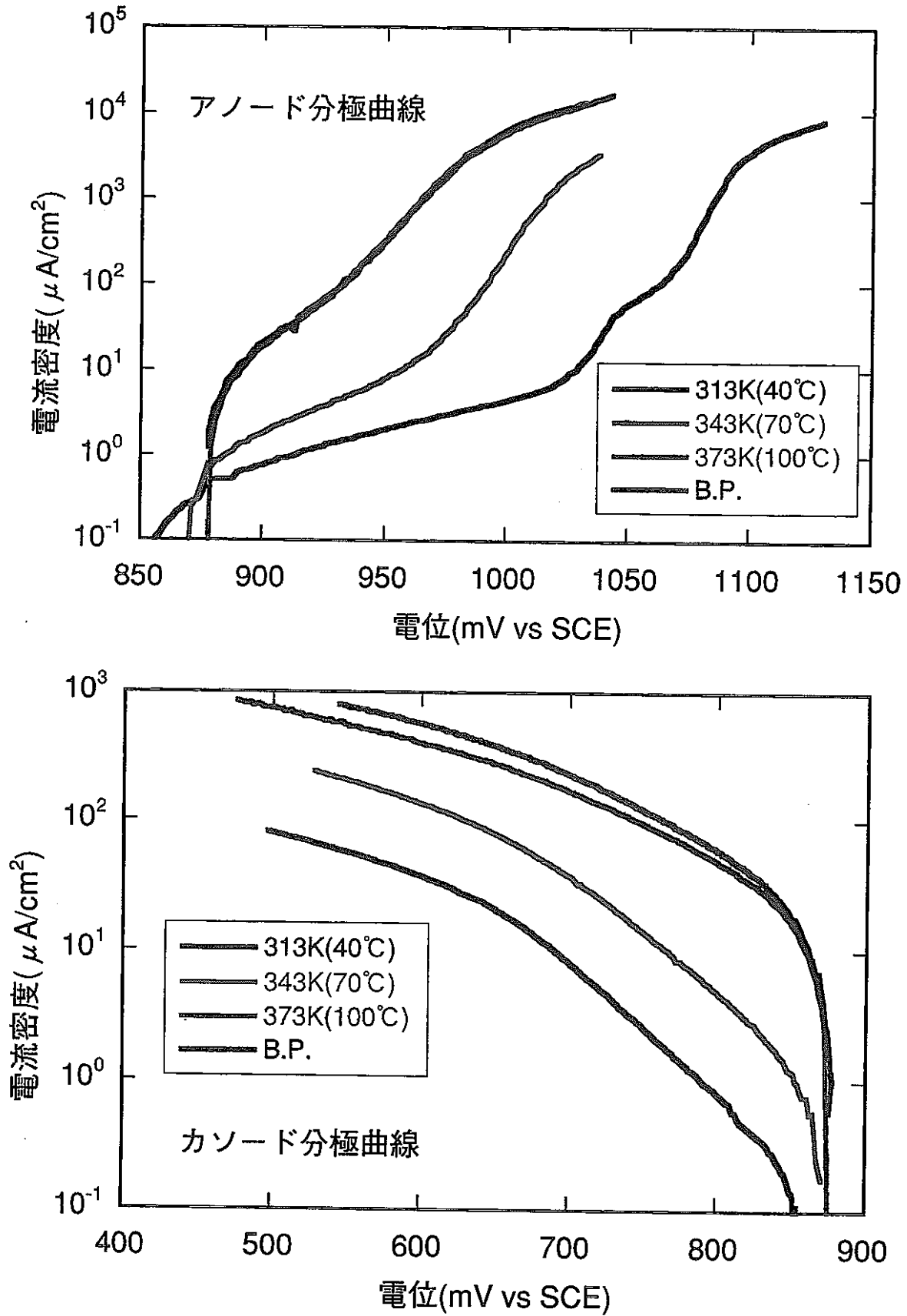


図8 各温度条件における304ULCの分極曲線

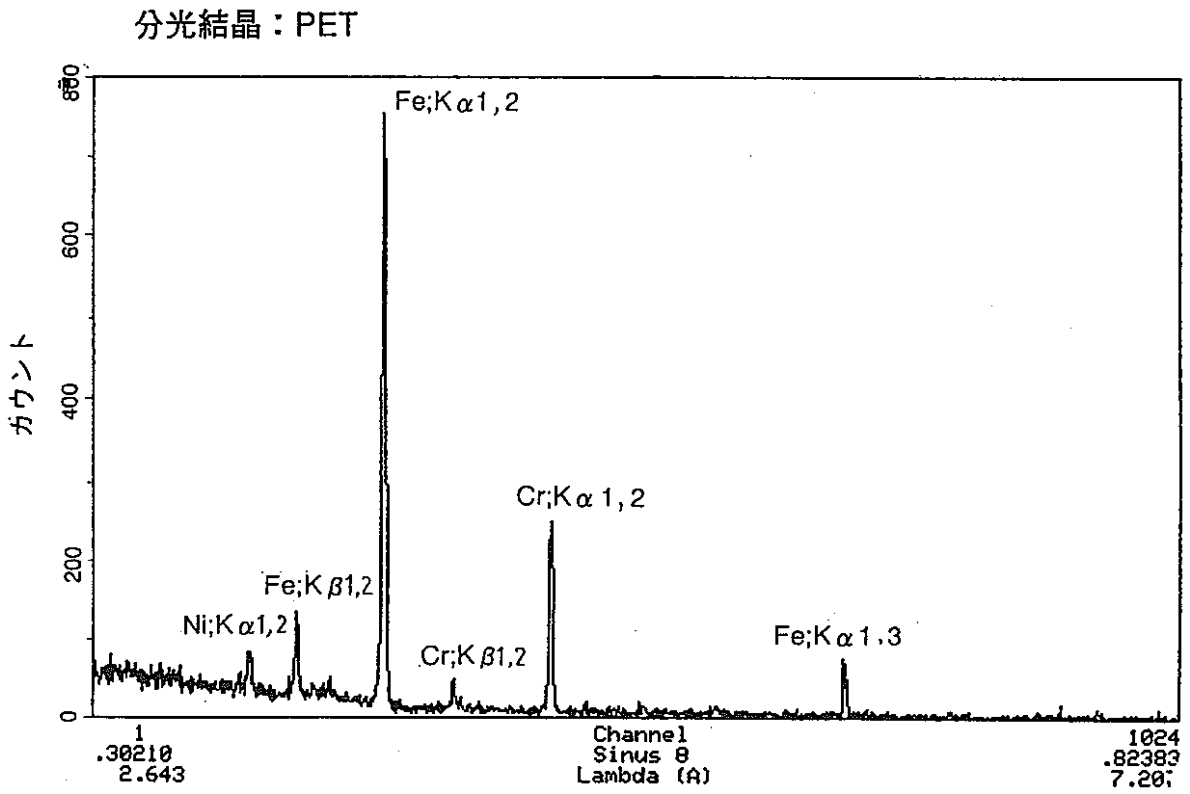
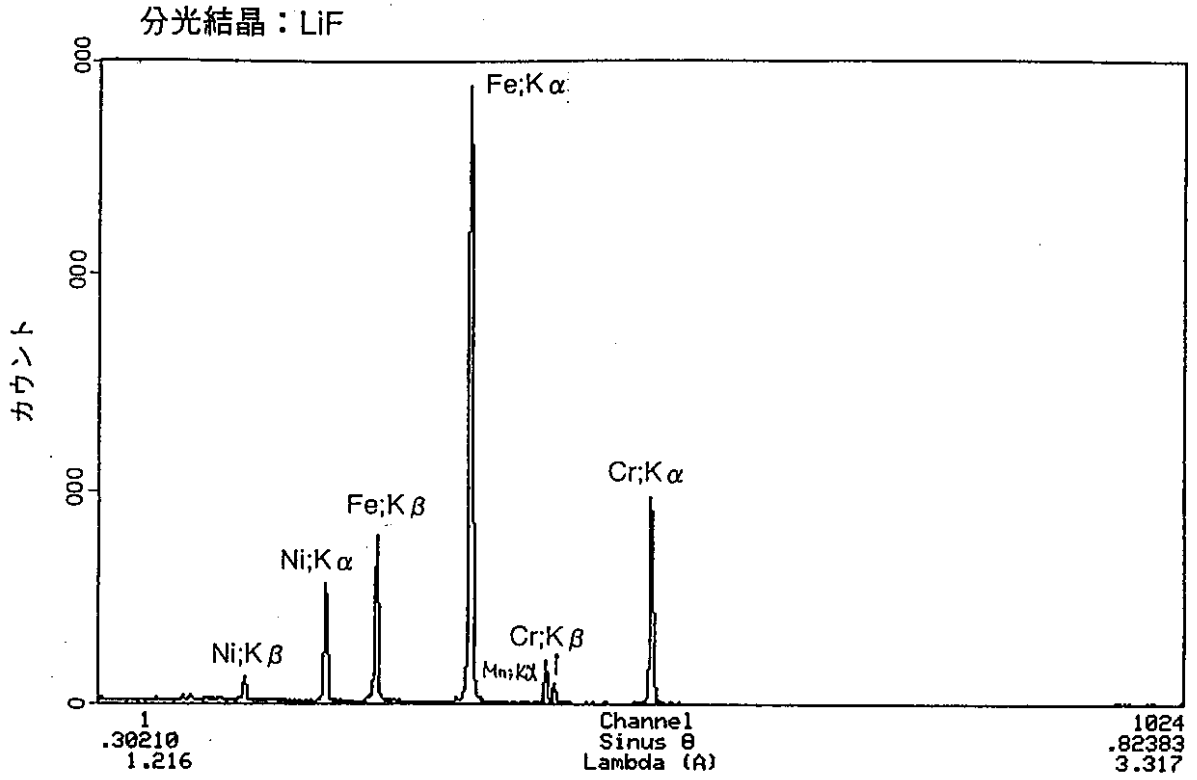


図9-1 R-SUS304ULC表面元素の定性分析結果(1/2)

分光結晶：PC1

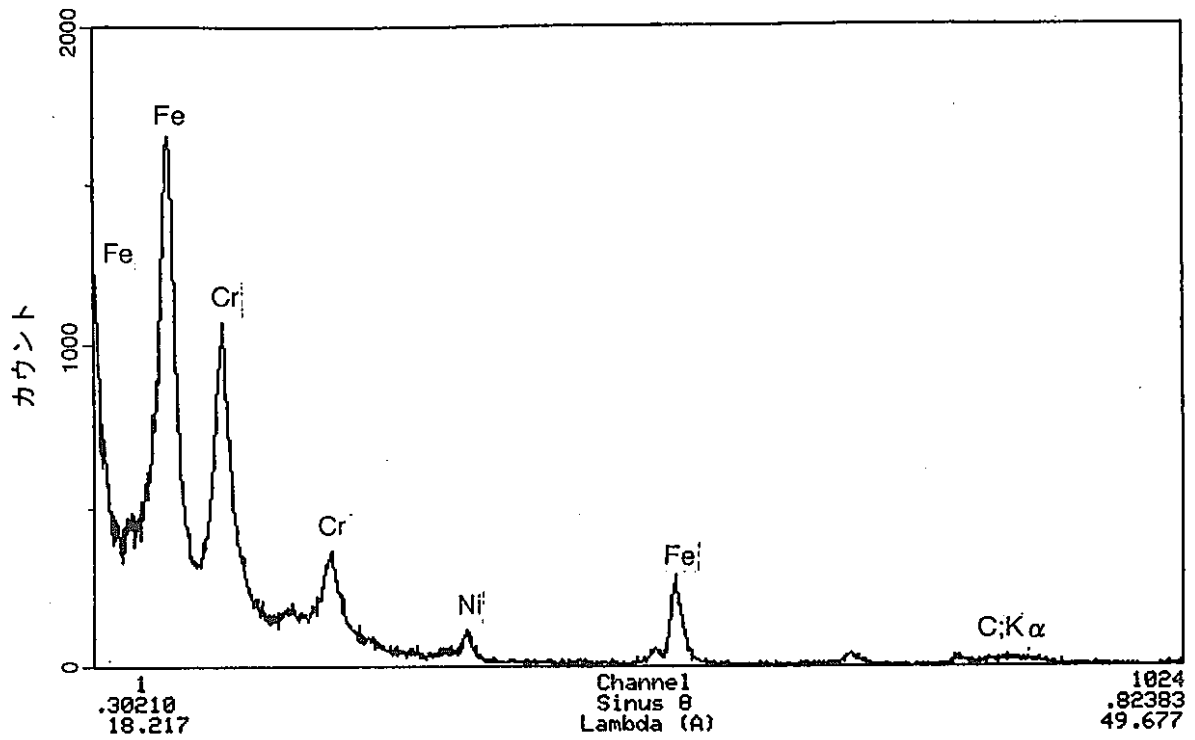


図9-1 R-SUS304ULC表面元素の定性分析結果(2/2)



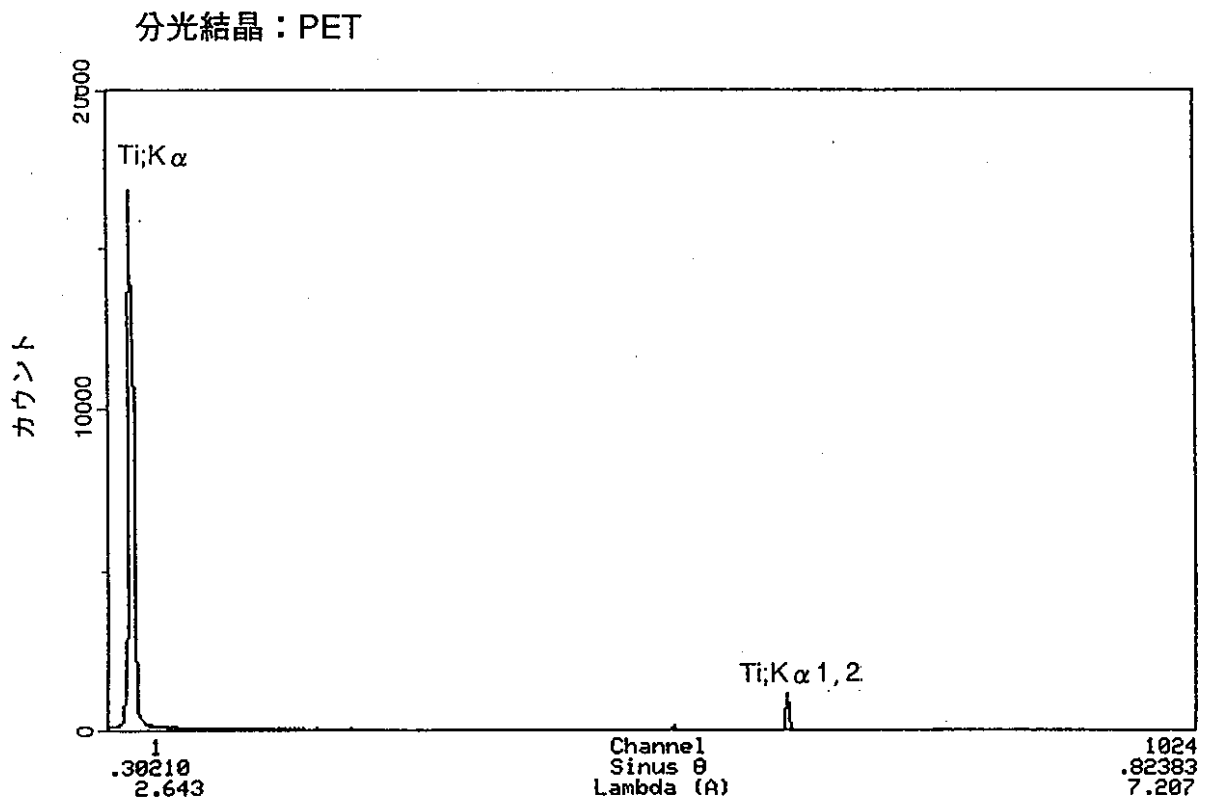
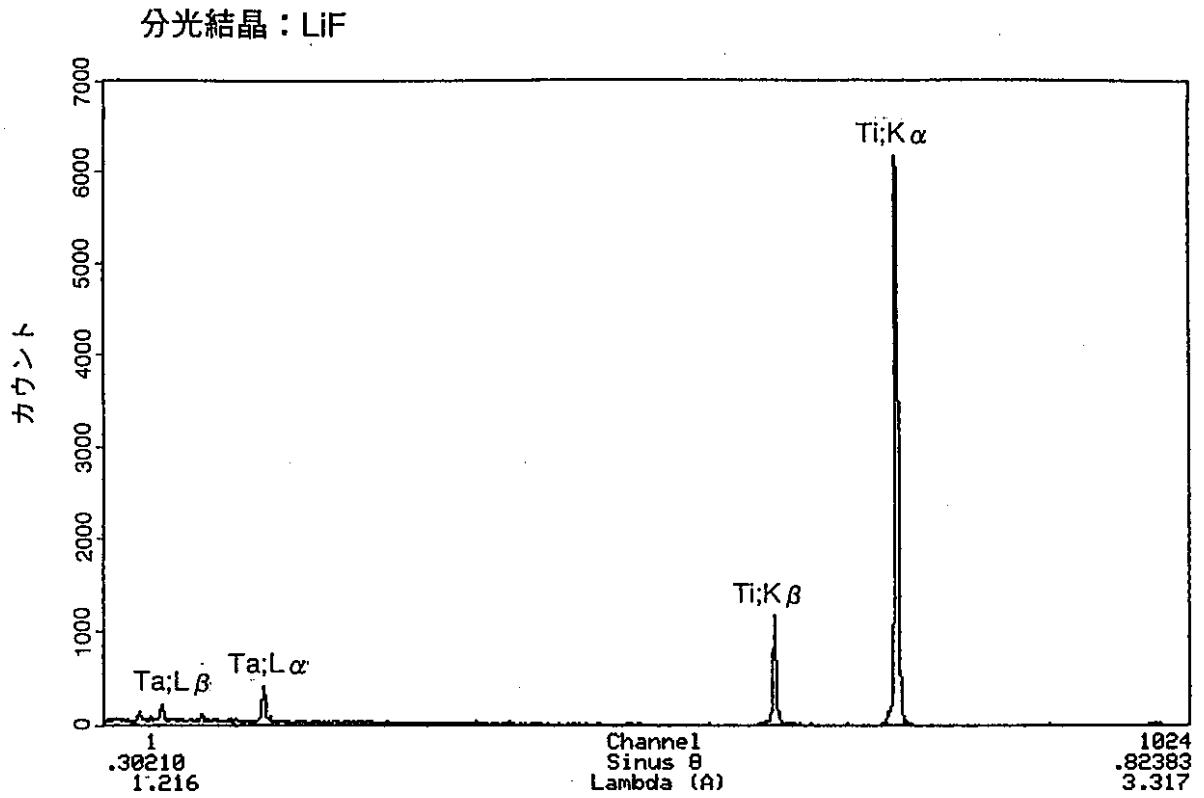


図9-2 R-Ti-5Ta表面元素の定性分析結果(1/2)

分光結晶：PC1

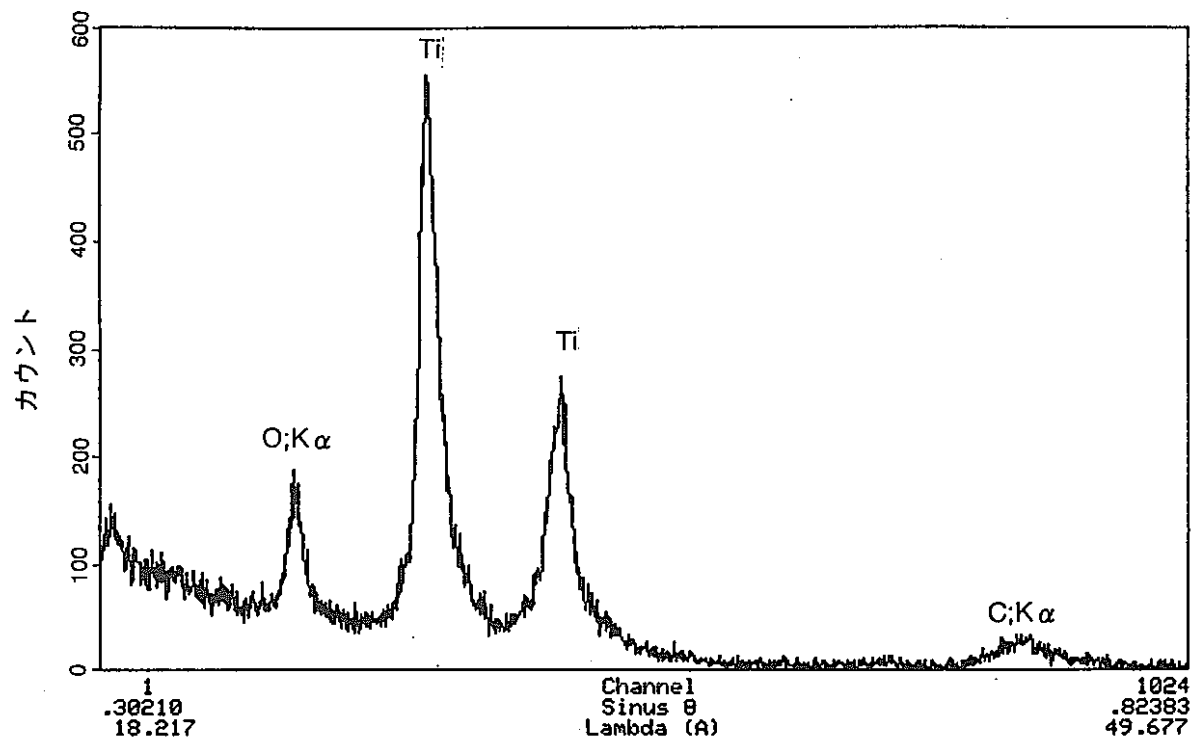


図9-2 R-Ti-5Ta表面元素の定性分析結果(2/2)

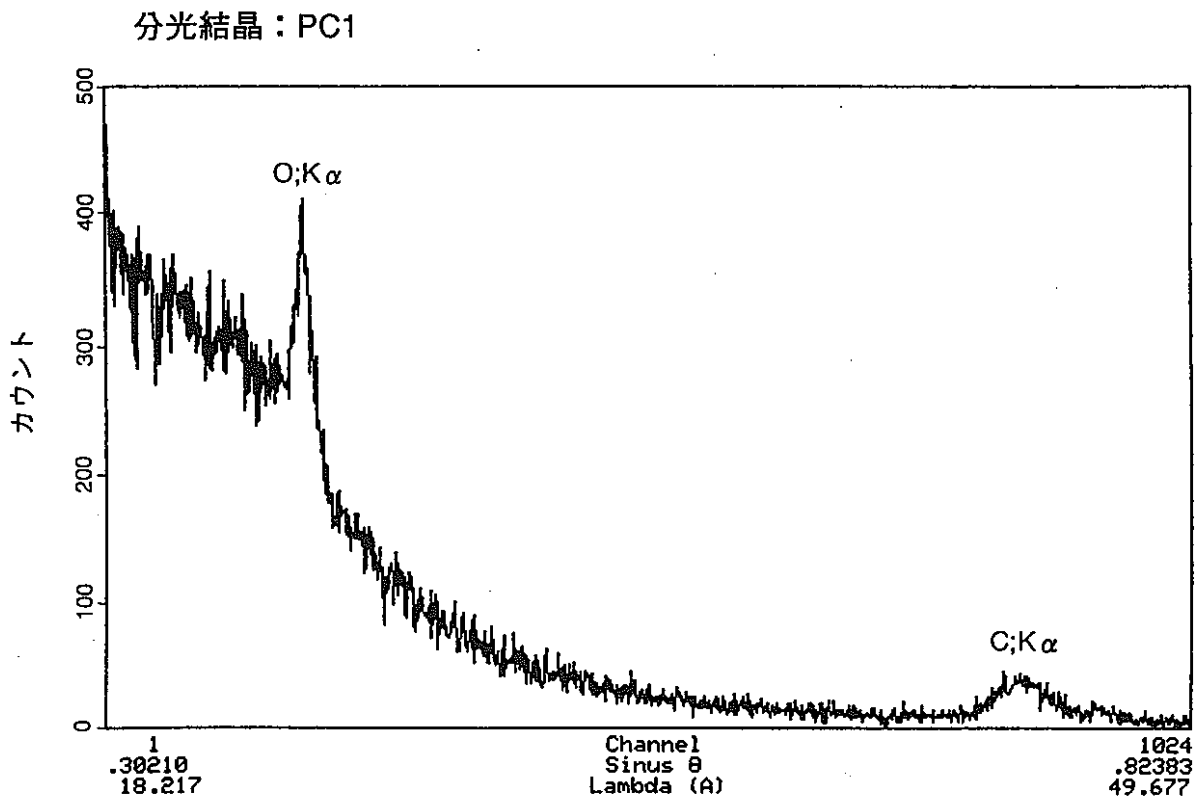
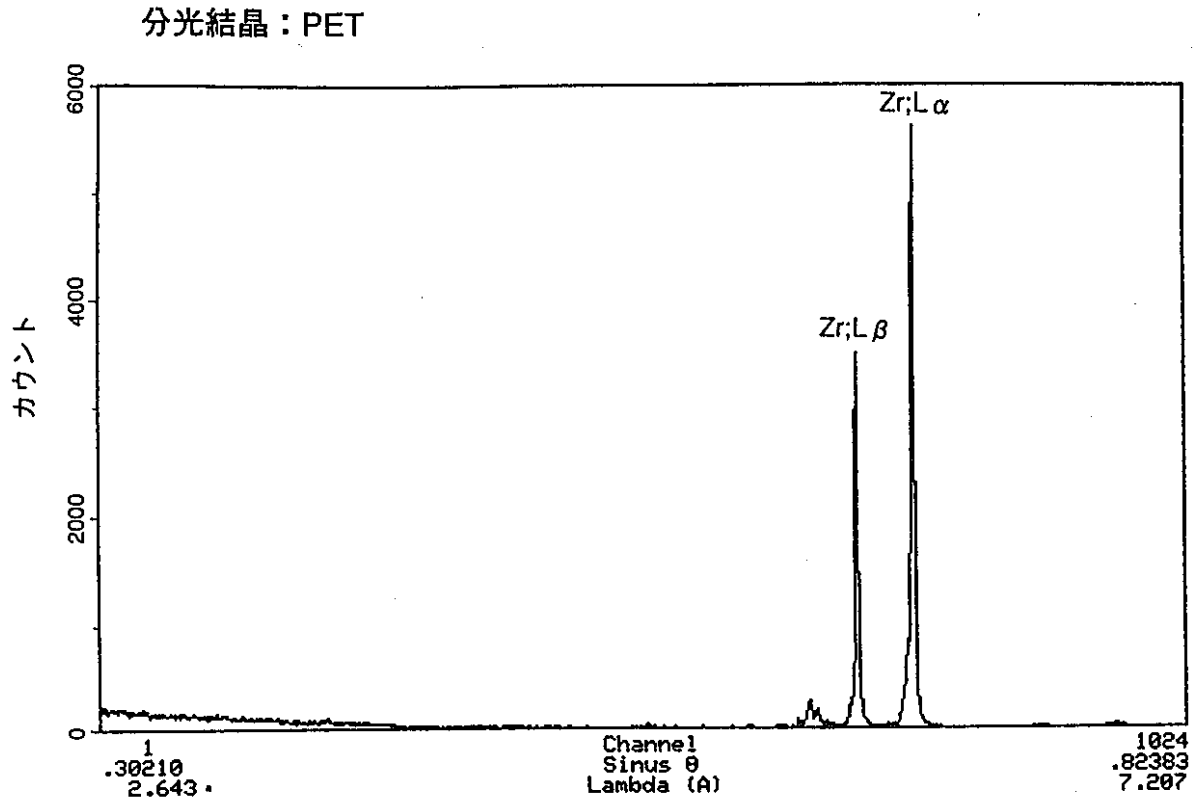


図9-3 Zr表面元素の定性分析結果

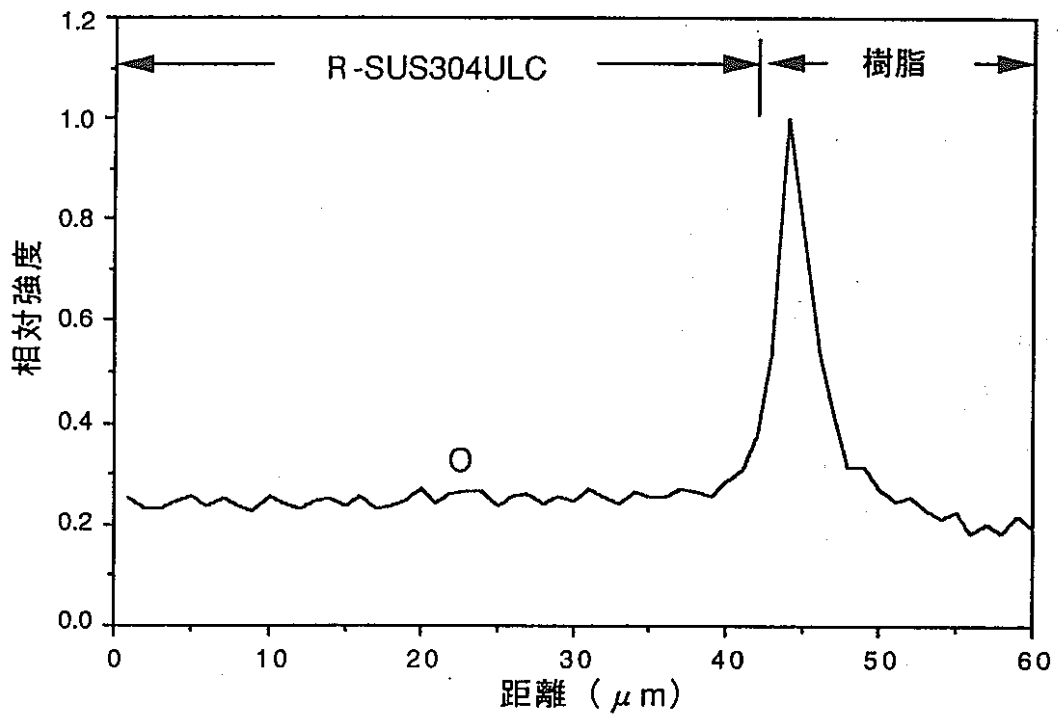
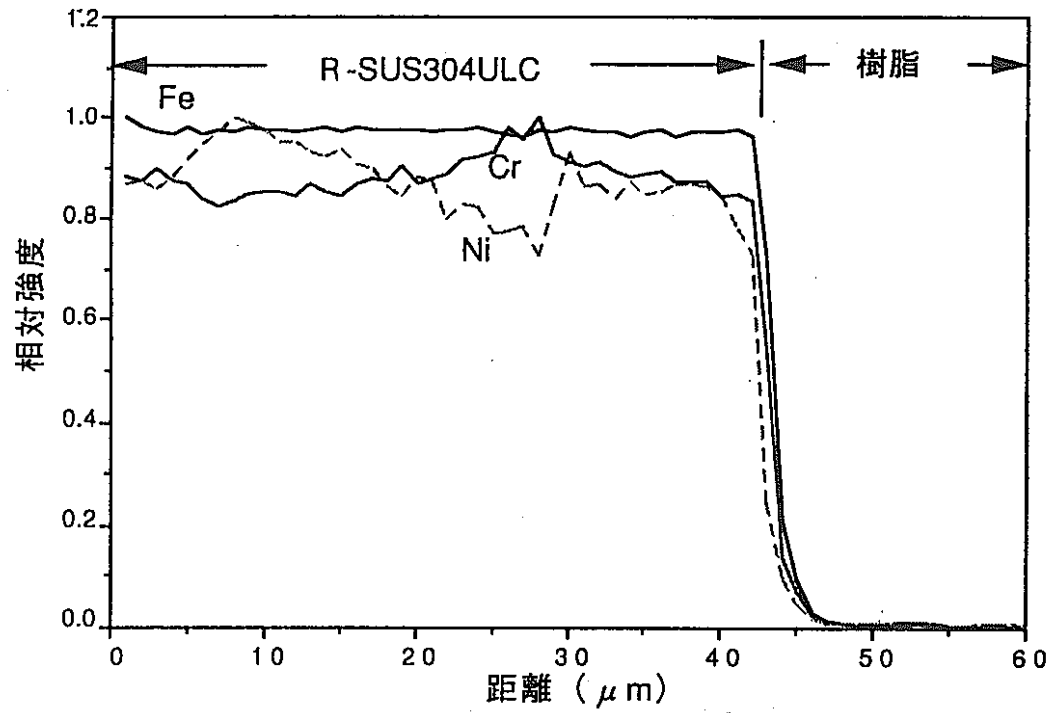


図10-1 R-SUS304ULC表面元素の線分析結果

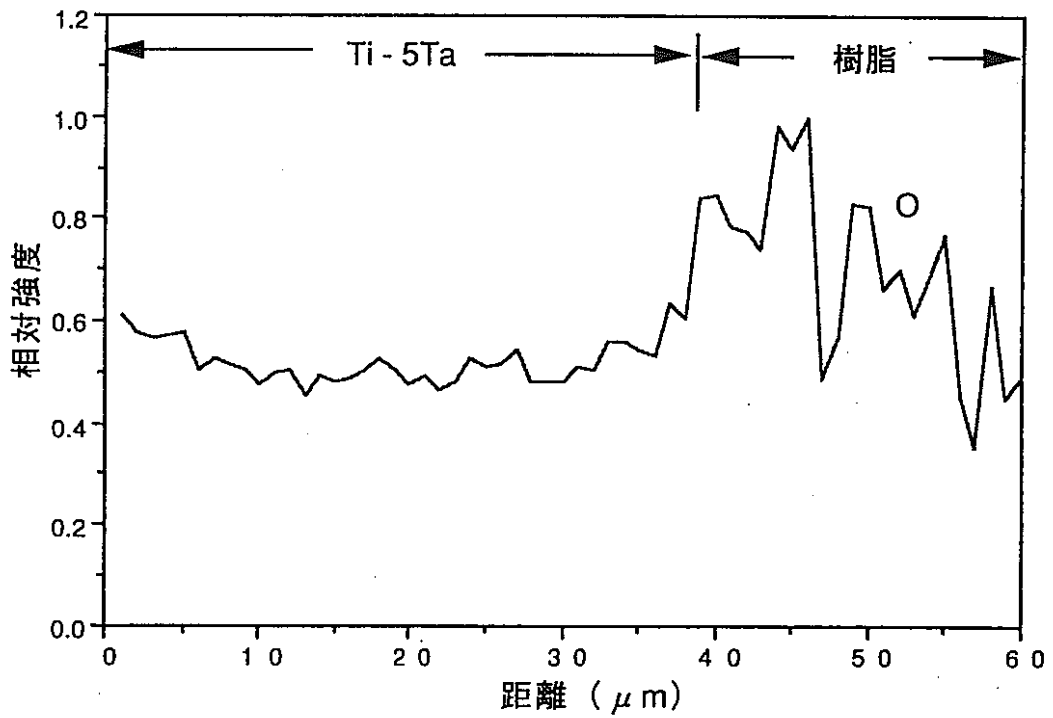
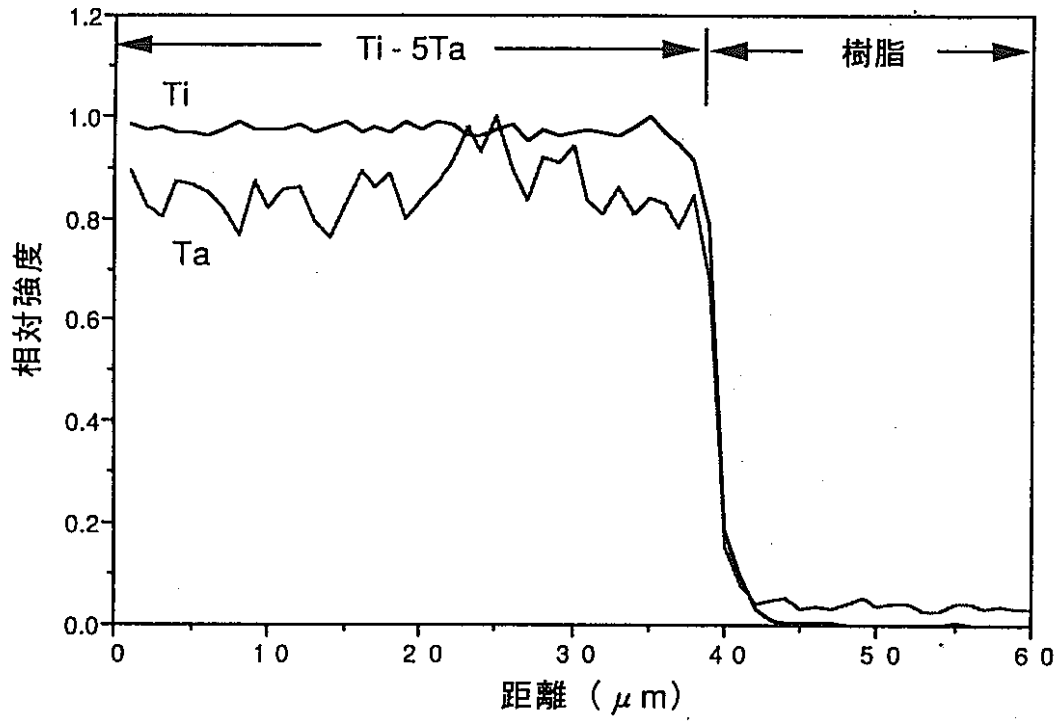


図10-2 R-Ti-5Ta表面元素の線分析結果

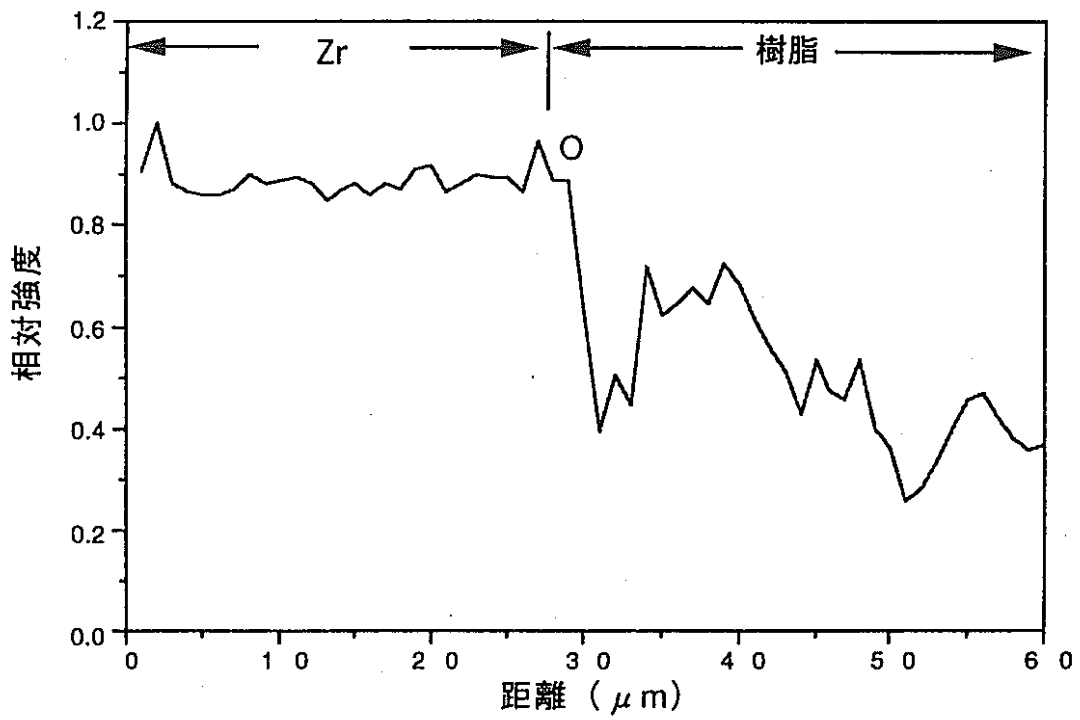
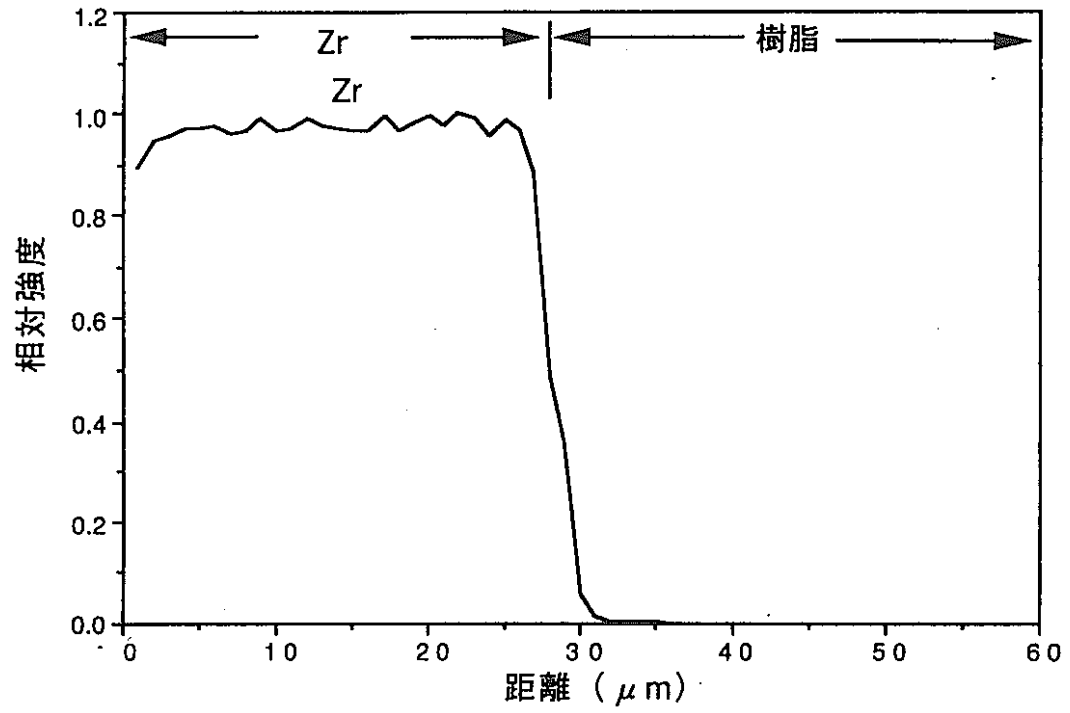
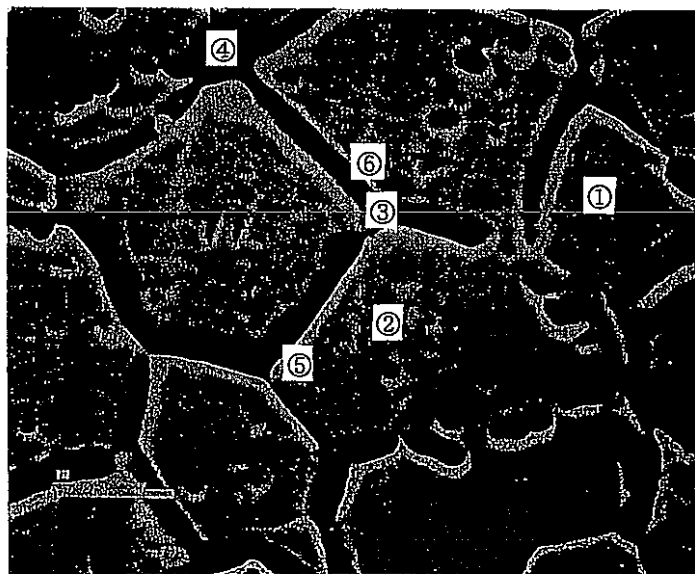


図10-3 Zr表面元素の線分析結果

結晶粒表面の定量分析結果

位置 元素	分析位置	
	①	②
Fe	69.92	70.66
Cr	18.25	17.86
Ni	8.89	9.32
Mn	1.43	1.46
Si	0.54	0.58
O	0.98	0.12



SEI

10 μm

結晶粒境界凹部の定量分析結果

位置 元素	分析位置	
	③	④
Fe	70.25	68.99
Cr	19.22	18.13
Ni	8.63	9.29
Mn	1.47	1.44
Si	0.14	0.56
O	0.29	1.59

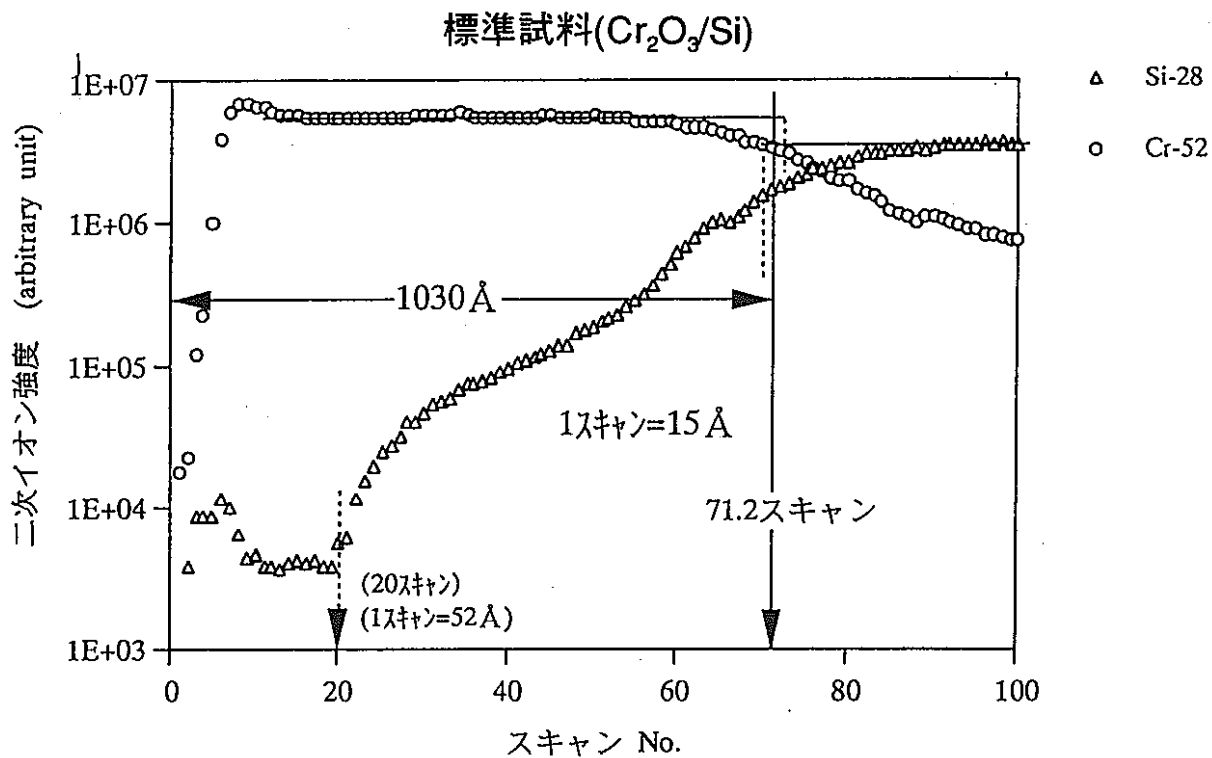
結晶粒境界表面の定量分析結果

位置 元素	分析位置	
	⑤	⑥
Fe	69.88	69.81
Cr	17.43	17.26
Ni	9.64	9.19
Mn	1.49	1.38
Si	0.51	0.64
O	1.06	1.73

単位: atomic%

\*○数字は定量分析位置を示す。

図11 R-SUS304ULCの結晶粒表面および粒界の定量分析結果



スパッタ速度測定( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ )

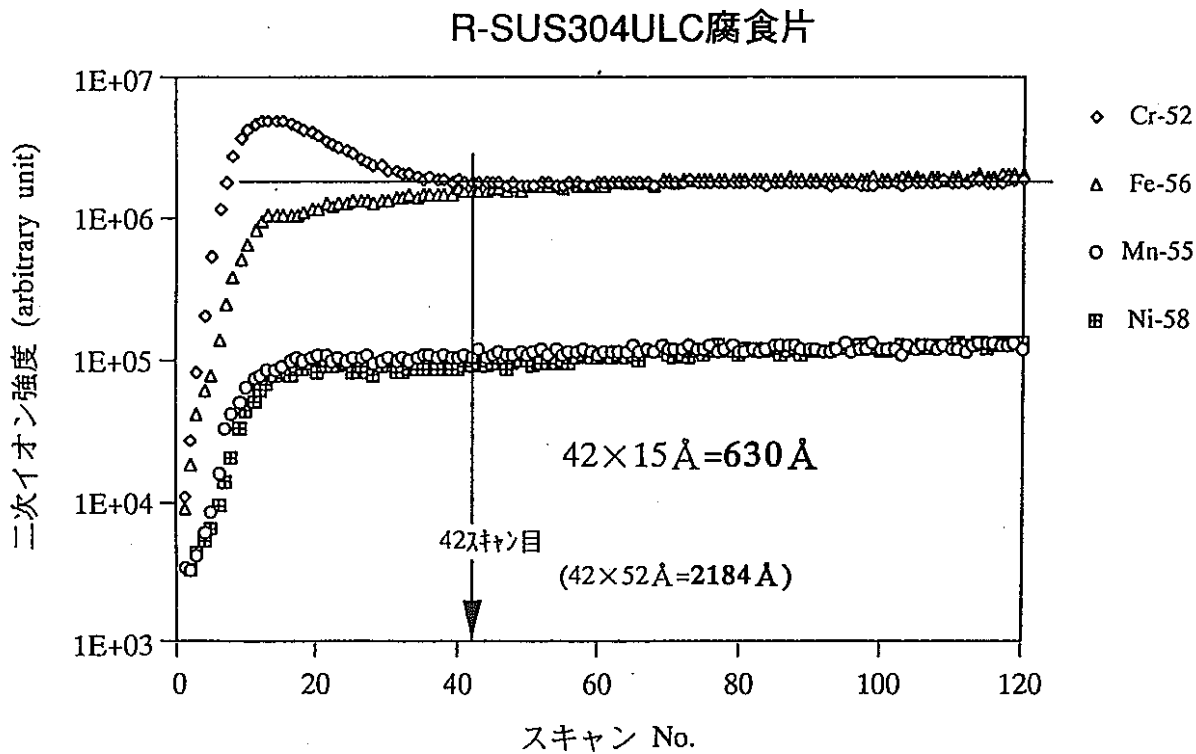
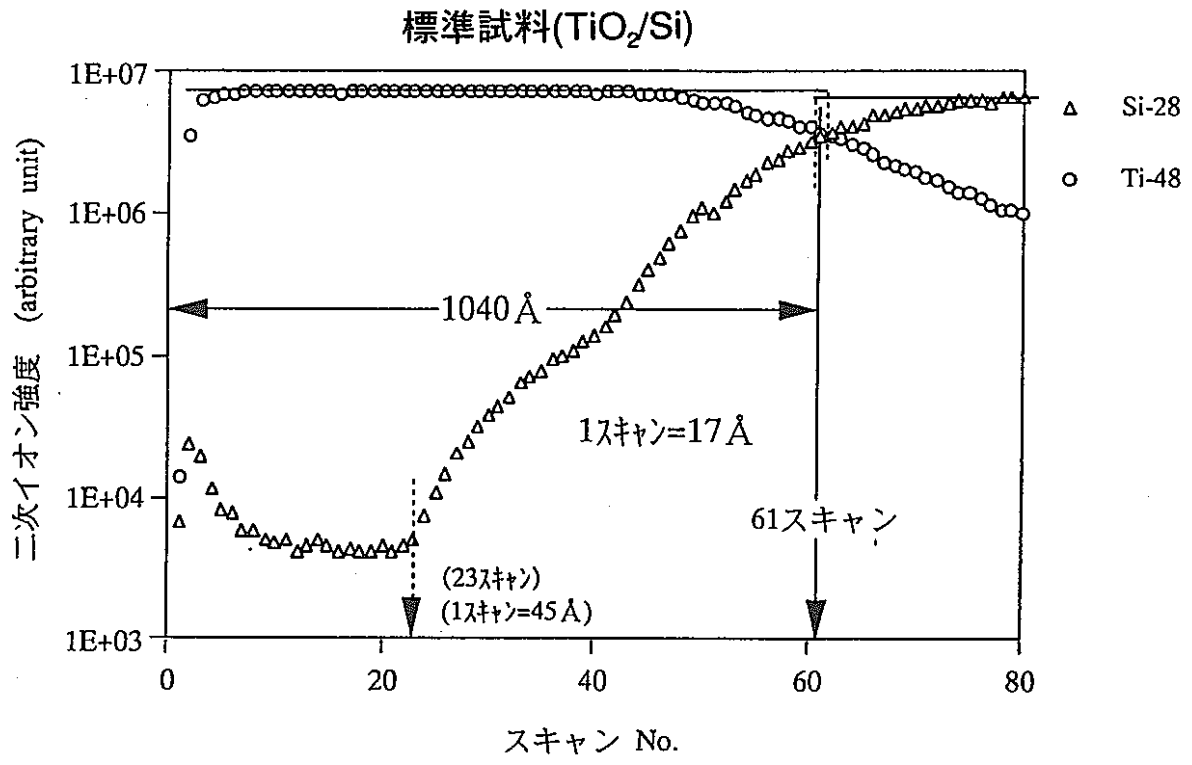


図12-1 R-SUS304ULC皮膜のIMA分析結果





### スパッタ速度測定(TiO<sub>2</sub>/Si)

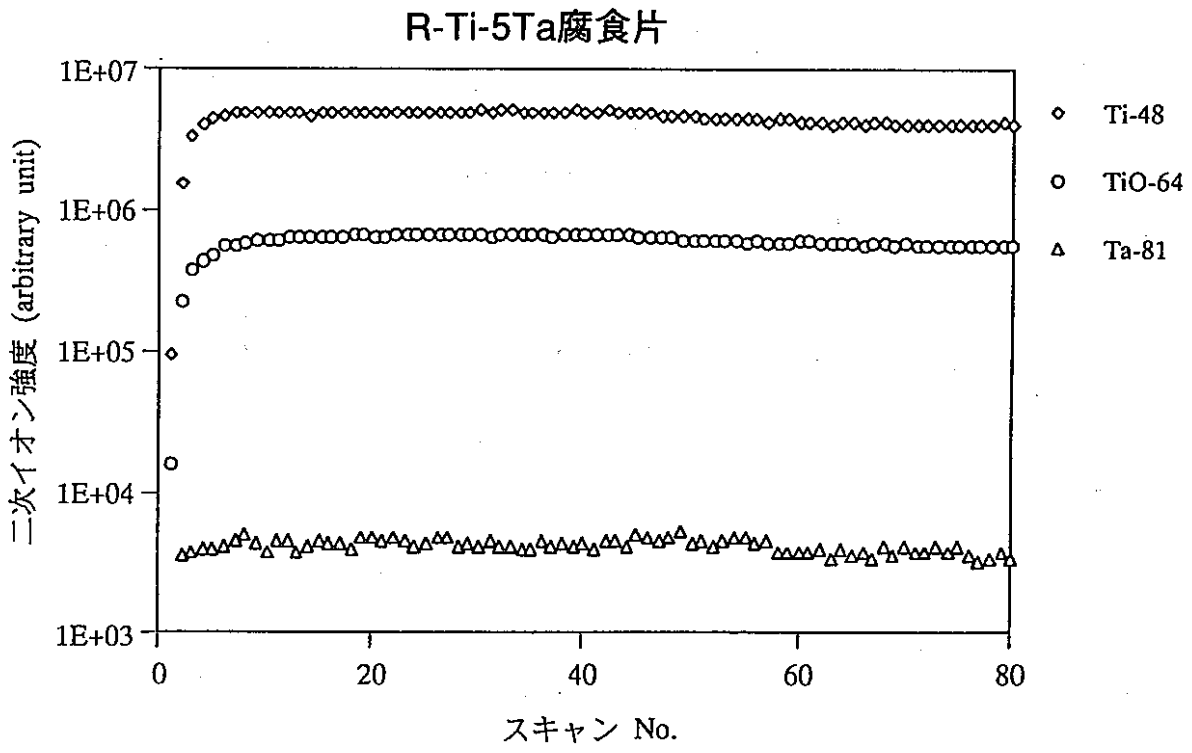
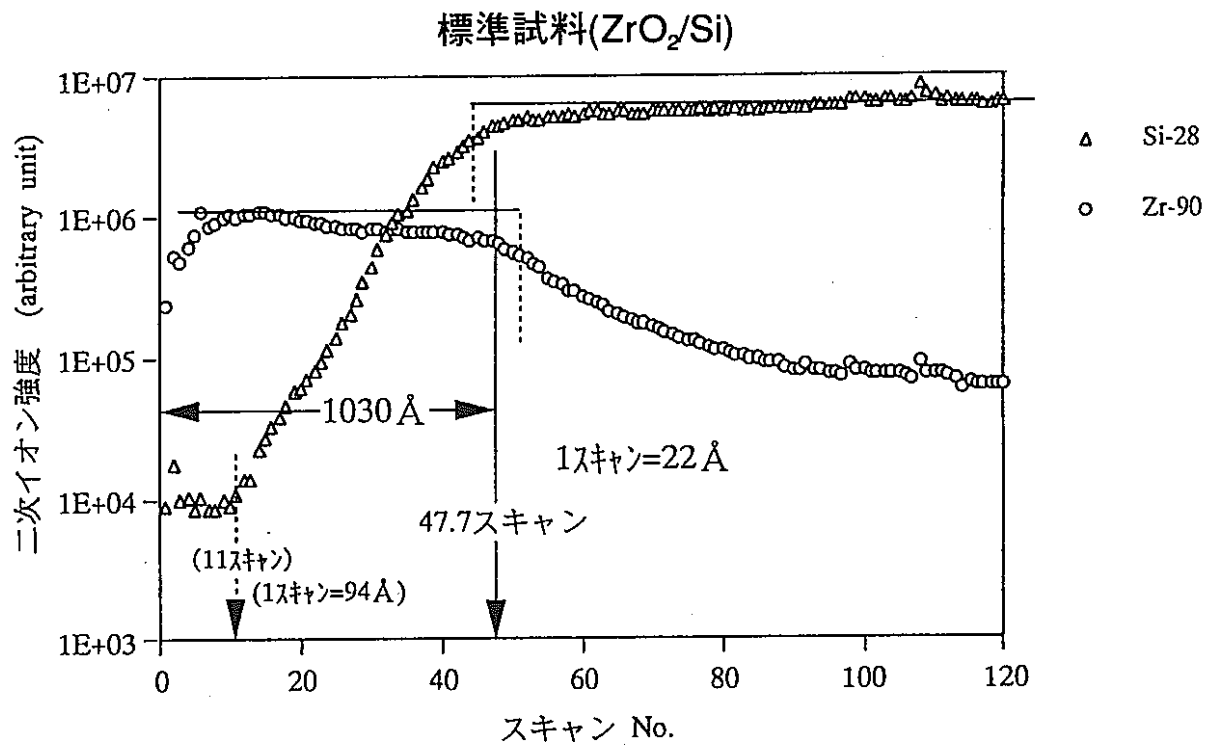


図12-2 R-Ti-5Ta皮膜のIMA分析結果



スパッタ速度測定( $ZrO_2/Si$ )

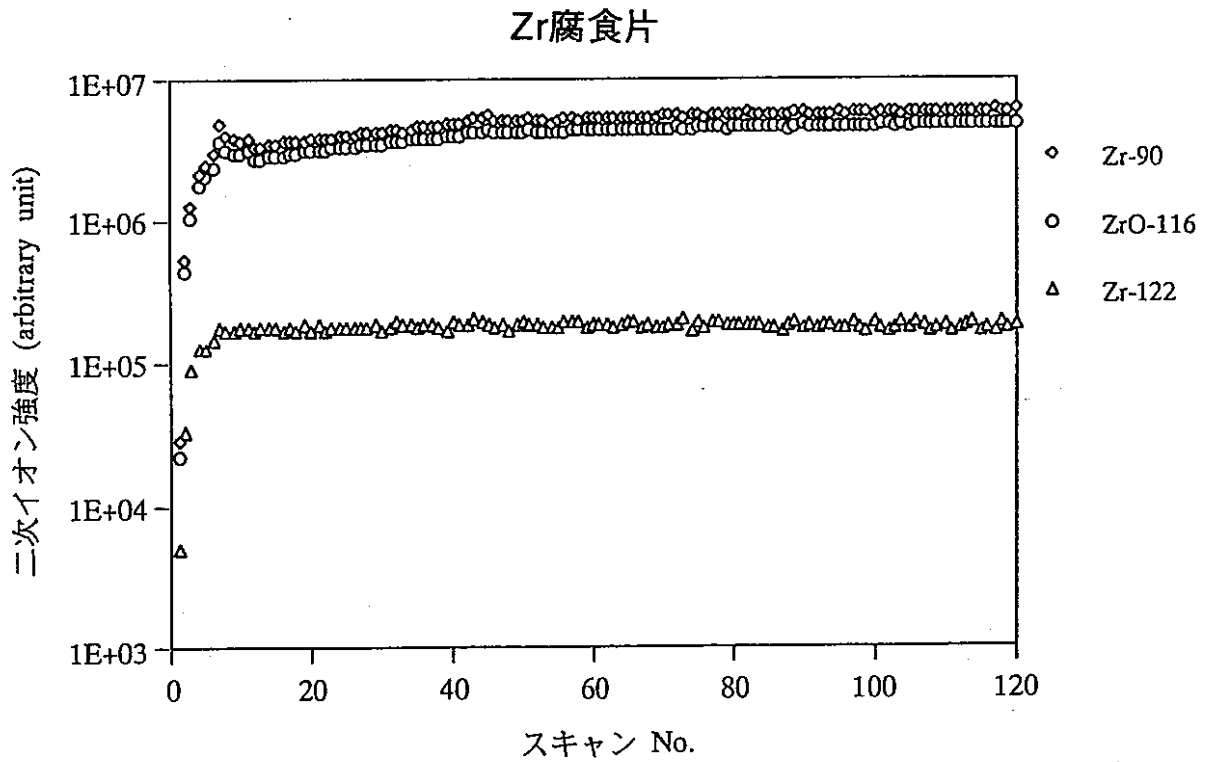


図12-3 Zr皮膜のIMA分析結果

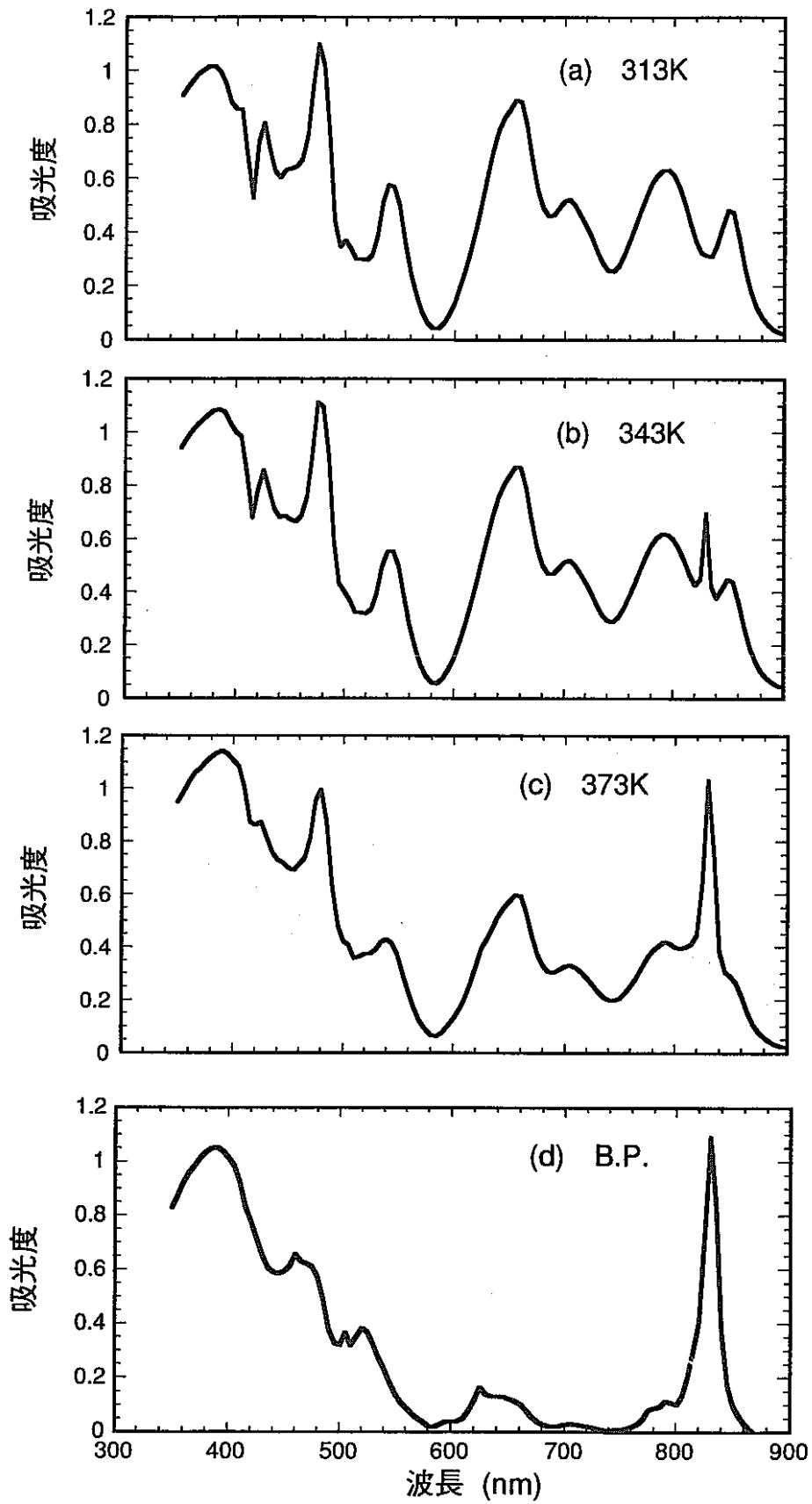
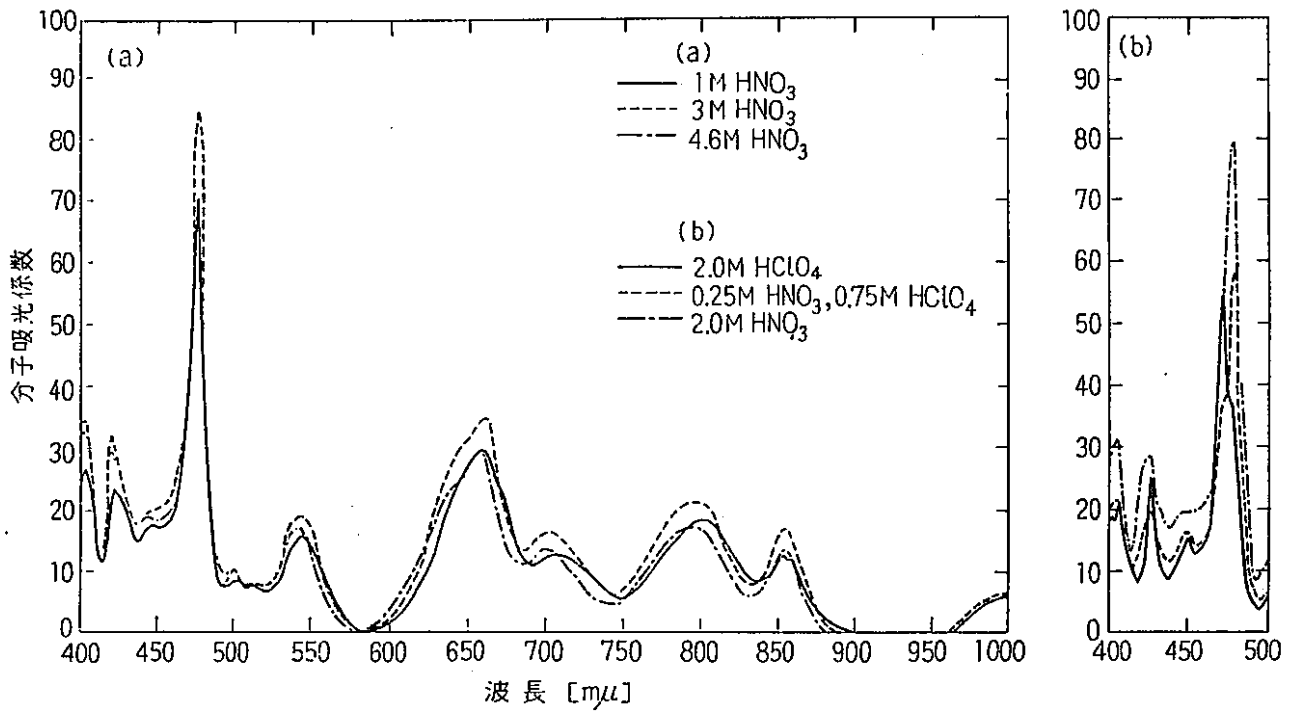


図13 温度上昇に伴う吸収スペクトルの変化



Pu (IV) の吸収スペクトルに対する (a) 酸濃度, (b) 酸の種類の影響

図14 Pu(IV)の吸収スペクトル<sup>10)</sup>

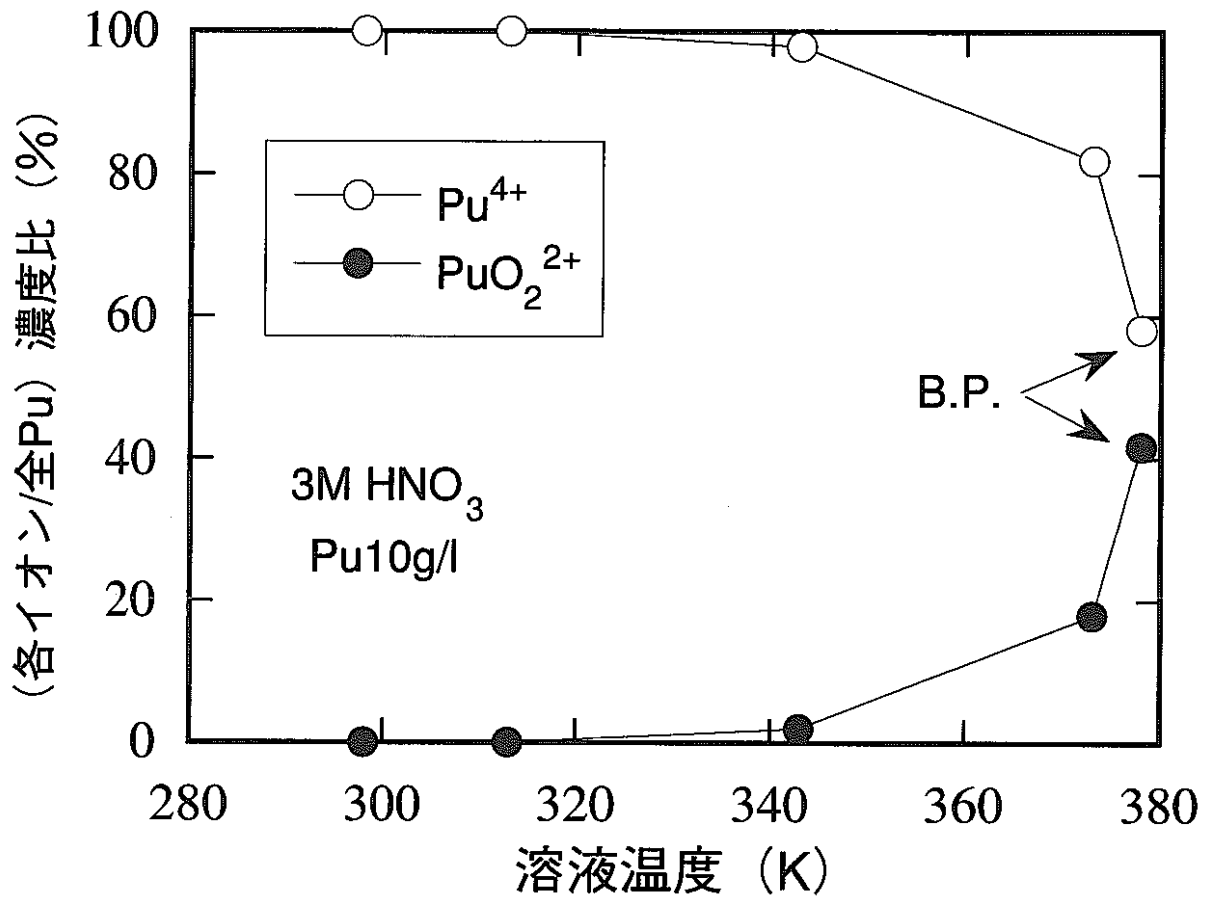


図15 各温度におけるPuの原子価割合

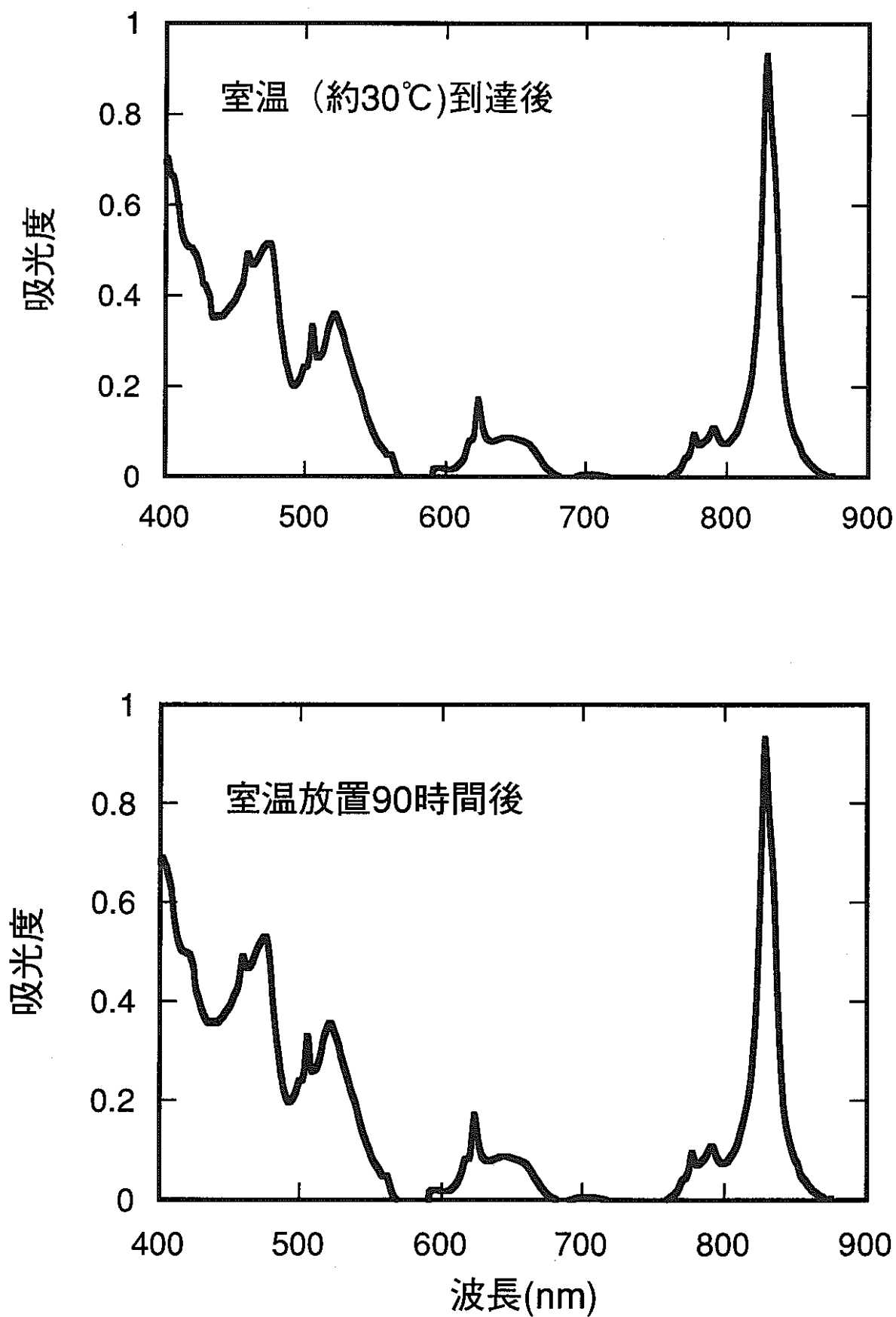


図16 室温放置後における吸収スペクトルの変化

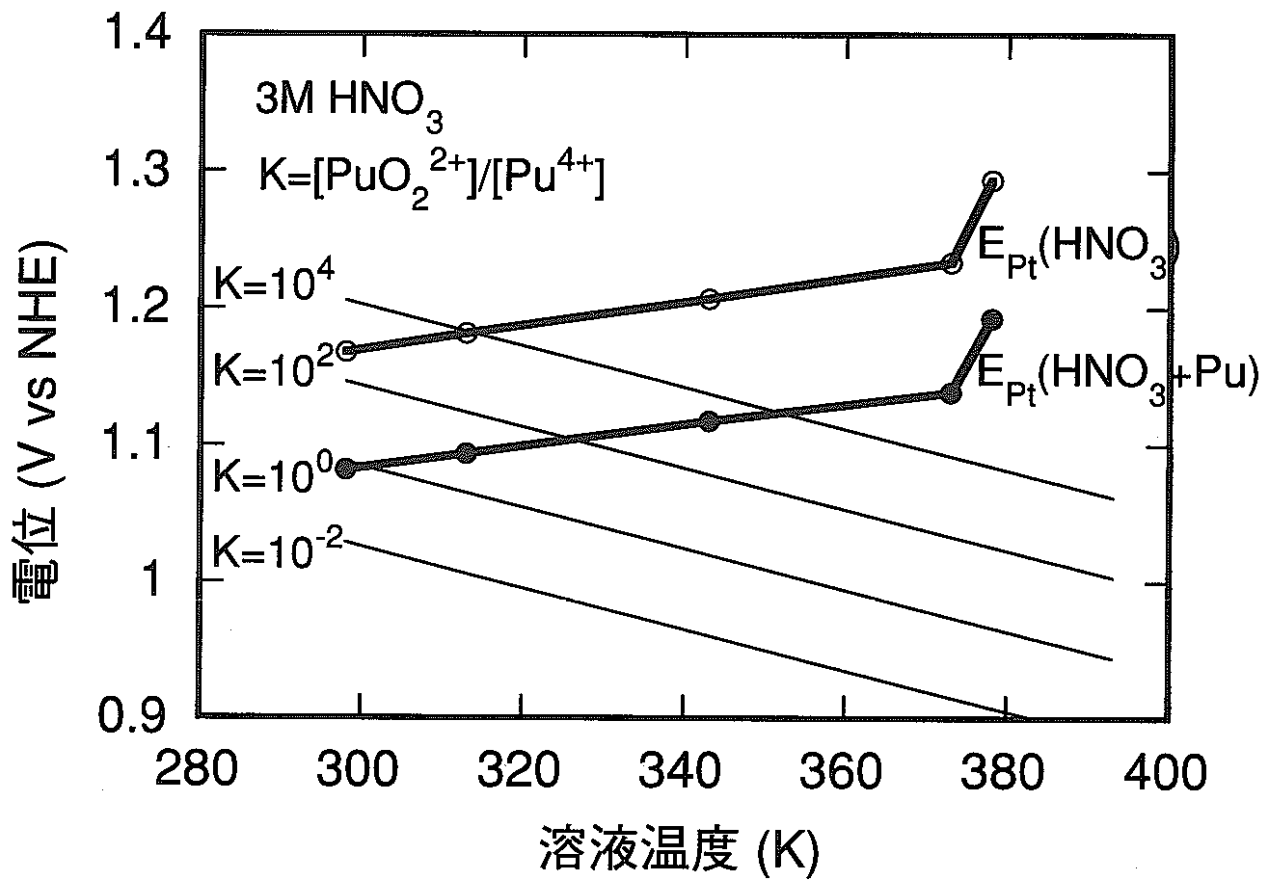


図17 溶存Puの原子価割合と電位の関係

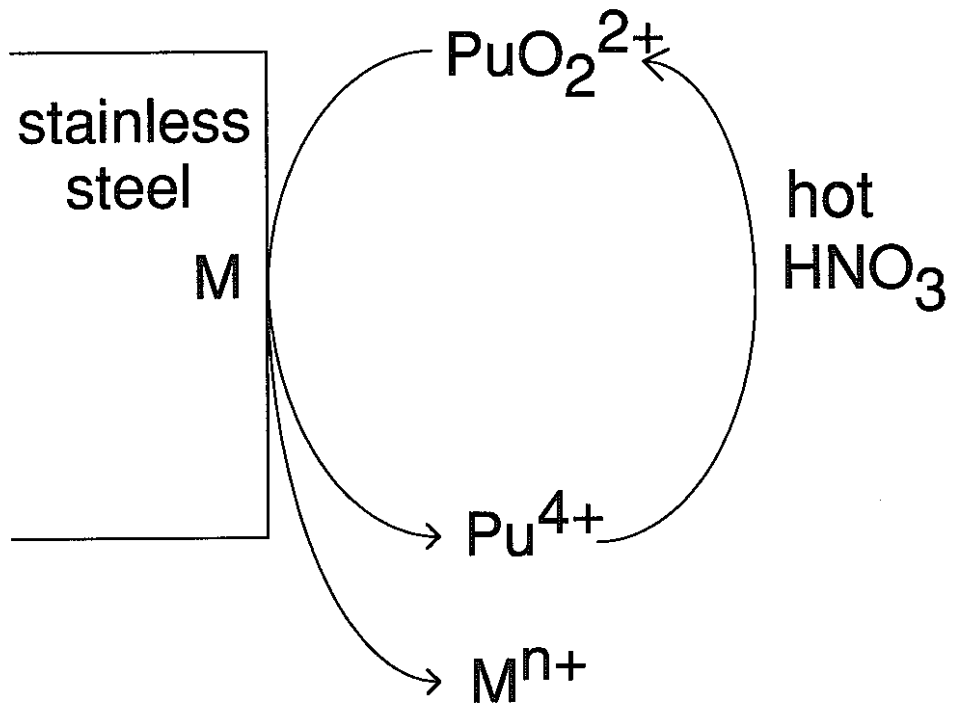


図18 Puの酸化還元とステンレス鋼の腐食の関係



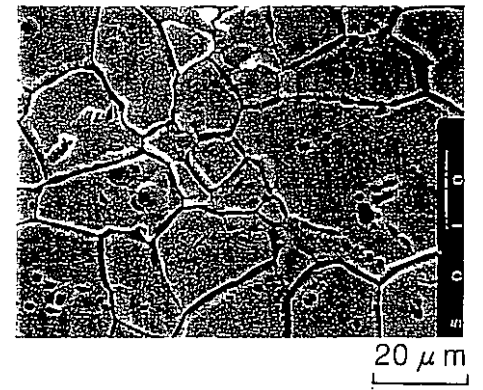
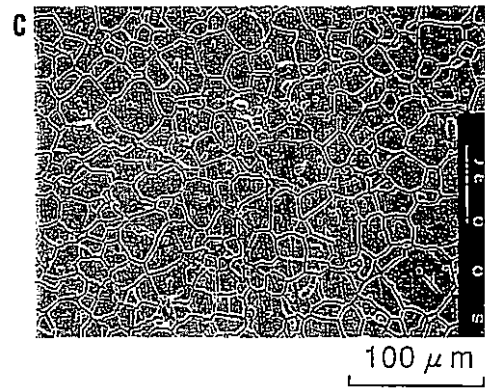
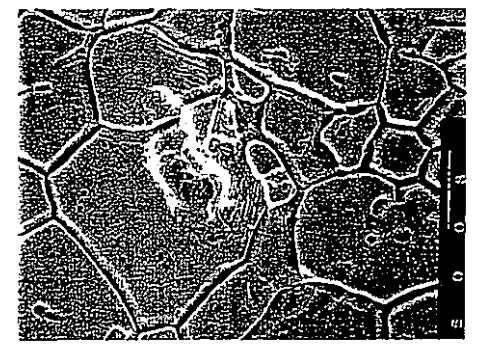
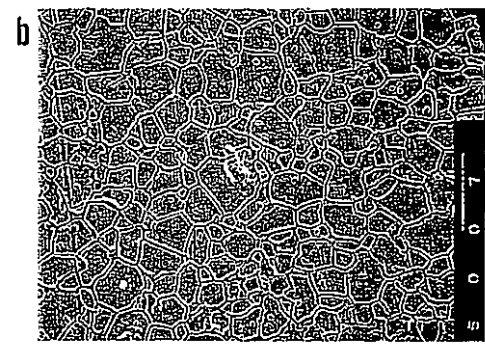
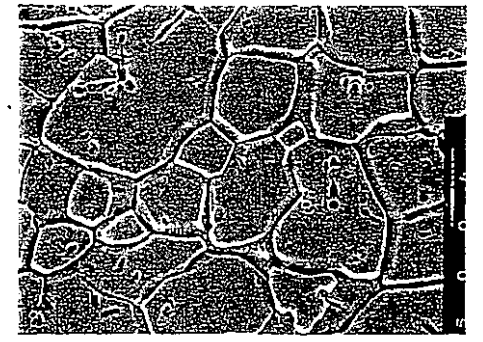
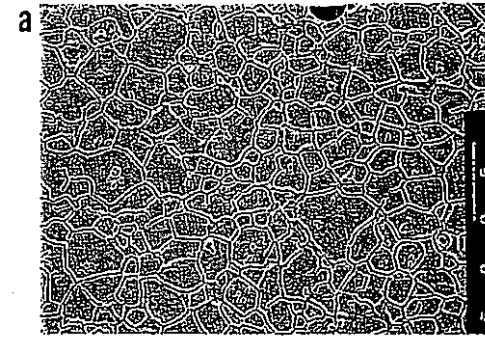
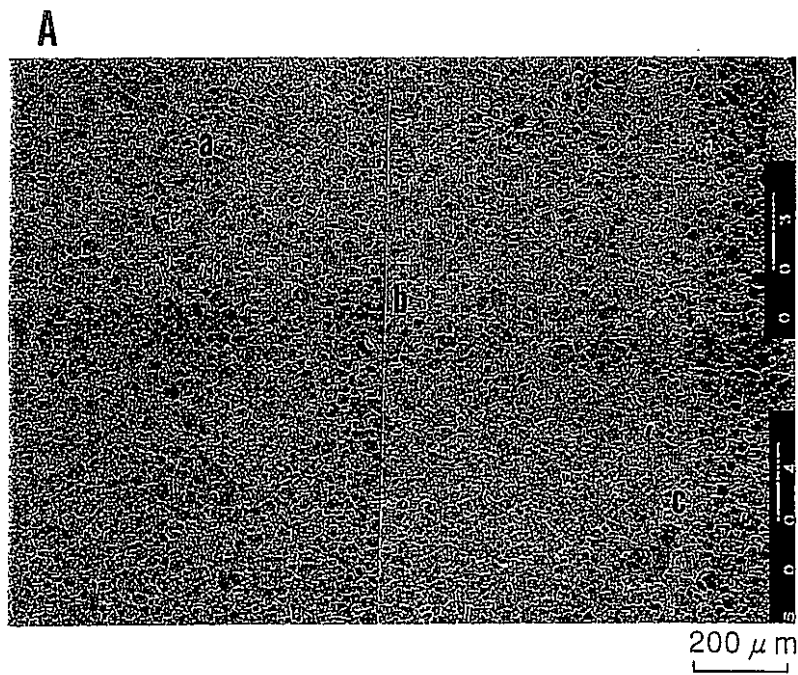


写真1 R-SUS304ULC腐食片のSEM観察写真

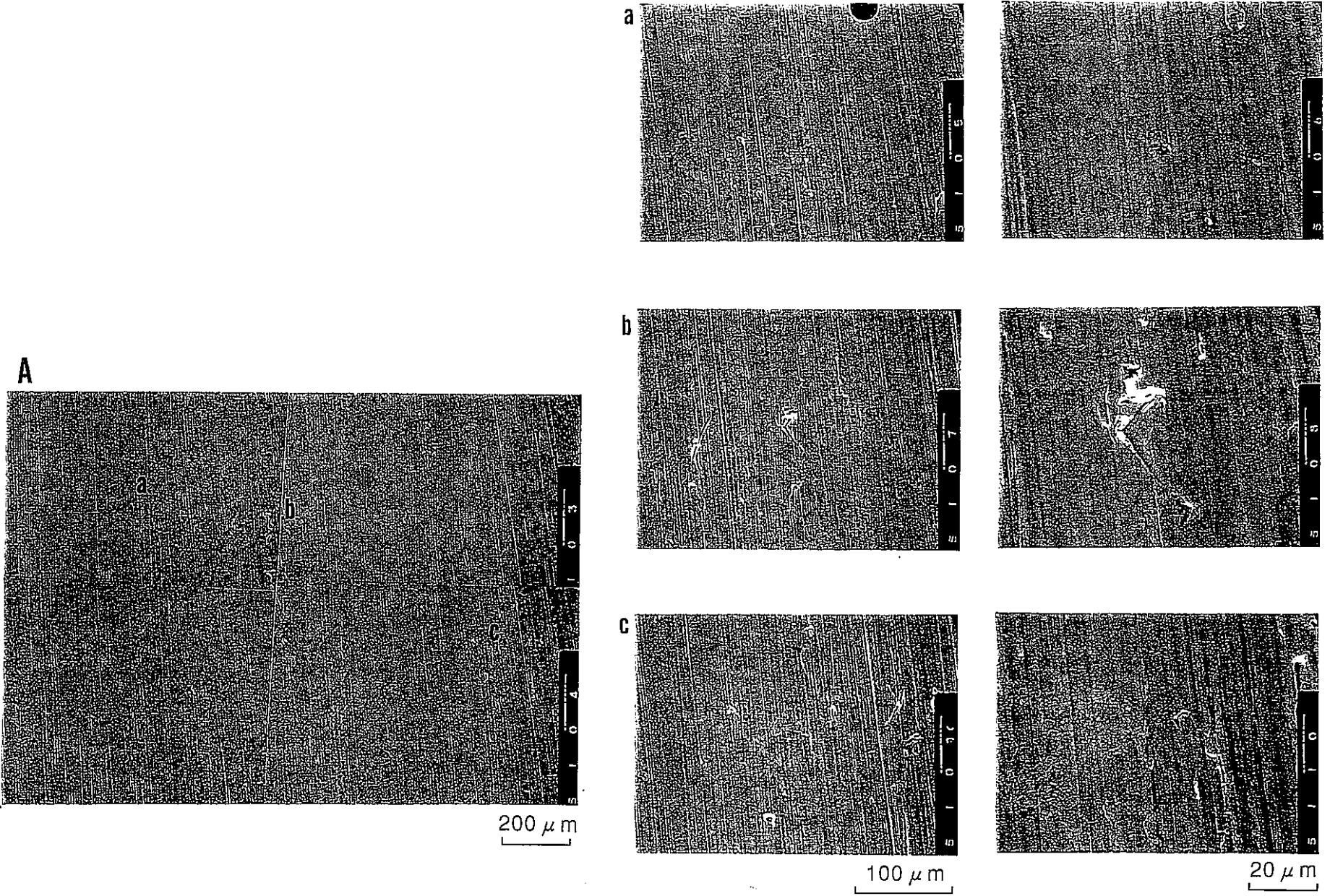


写真2 R-Ti-5Ta腐食片のSEM観察写真

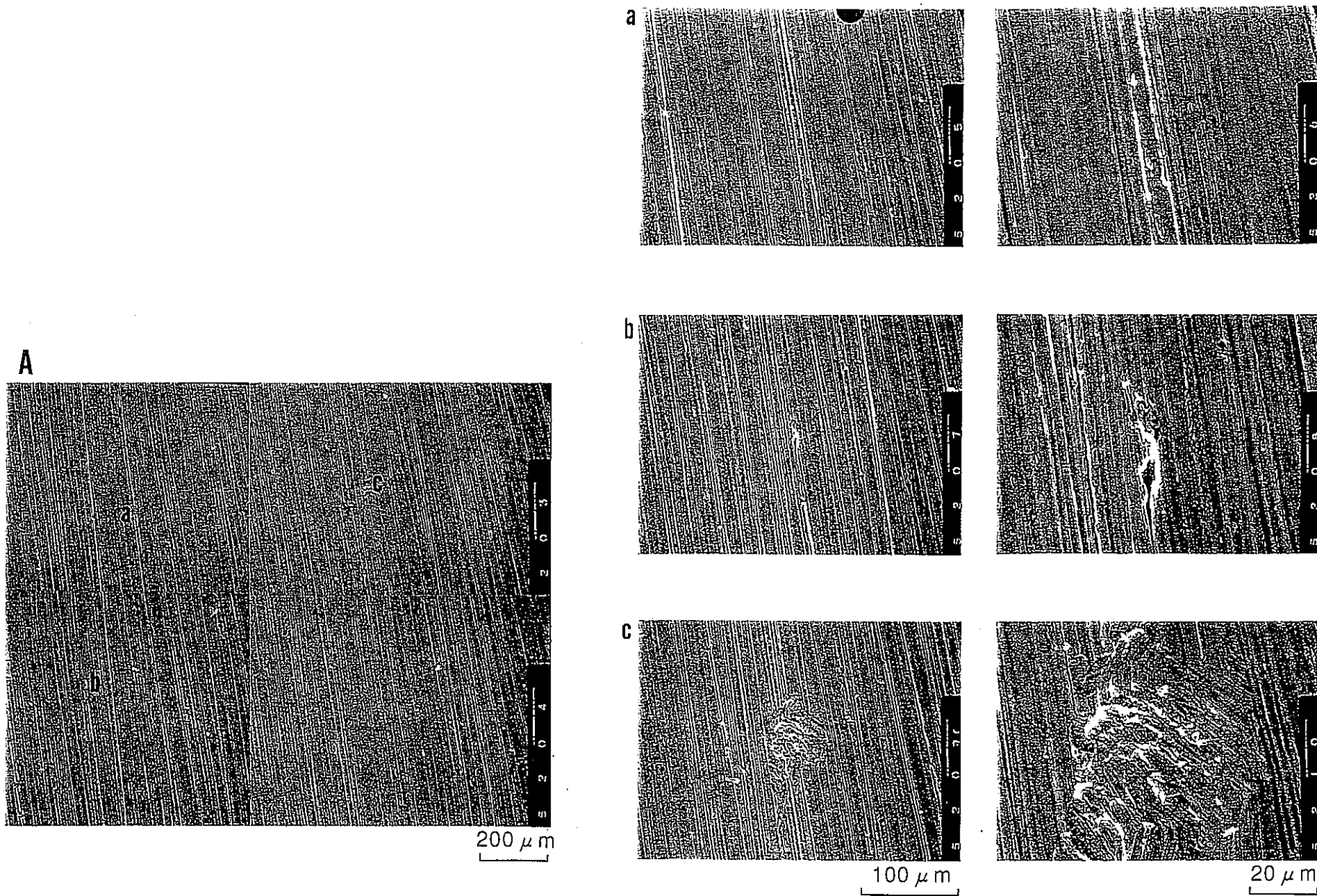


写真3 Zr腐食片のSEM観察写真

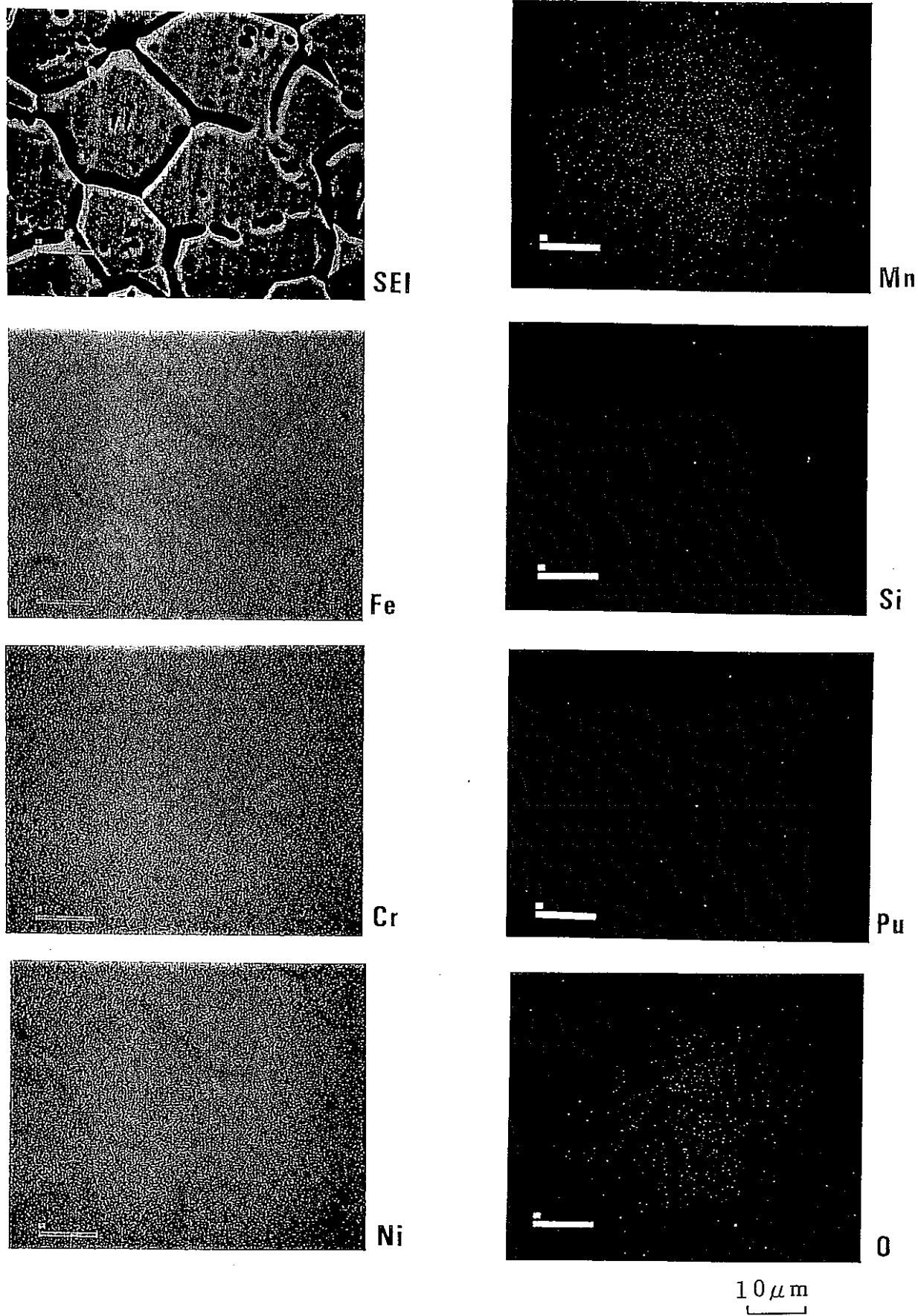


写真4 R-SUS304ULC表面各元素の面分析結果