

硝酸溶液中に共存する高酸化性イオンへの  
 $\gamma$ 線照射作用

1998年7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)

硝酸溶液中に共存する高酸化性イオンへの $\gamma$ 線照射作用

竹内 正行 永井 崇之  
石橋 祐三 大橋 和夫  
武田誠一郎

## 要 旨

- (目的) 材料腐食に与える $\gamma$ 線の影響について検討するため、ステンレス鋼の腐食に影響を及ぼす酸化性イオンへの $\gamma$ 線照射作用について調査する。
- (方法) 再処理環境中の代表的な金属種の中で、高次原子価で存在し得る $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ を対象に、 $\gamma$ 線を一定の線量率および時間で照射し、溶媒中に存在する金属種の原子価変化を調査した。その際、照射反応に対する溶媒の関与について検討するため、溶媒を純水、硝酸水溶液とした照射試験を行った。
- (結果) 本試験の結果から、得られた知見を以下に示す。
- (1) 硝酸溶液に $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ の高酸化性イオンが溶存した環境に $\gamma$ 線を照射した場合、それぞれ還元を受けて、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ に変化する。
  - (2) 同様に、吸収スペクトルによる同定結果から、 $\text{Ru}^{3+}$ への $\gamma$ 線照射により、初期の $\text{Ru}^{3+}$ の一部は少なくとも $\text{RuO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ru}^{8+}$ 以外の別の形態へ変化しているものと考えられ、 $\gamma$ 線の還元作用、Ruとニトロ基の親和性等から、 $\text{Ru}^{2+}$ を主としたニトロシルルテニウム形態に変化している可能性が高い。
  - (3) 硝酸溶液系に $\gamma$ 線照射した場合に生じる高酸化性イオンの還元は主として、放射線分解物の影響によるものと考えられ、高酸化性イオンに $\gamma$ 線が直接的に作用するのではなく、溶媒を介在した間接的な作用によるものと考えられる。
  - (4)  $\gamma$ 線源 $^{60}\text{Co}$ 、硝酸濃度4 N、室温の条件で得られたCr還元に係るG値は1.28であり、同環境で評価された $\text{NO}_x$  (0.021) の値よりも極めて大きい。
- (結論) ステンレス鋼の腐食を促進させる高酸化性イオン共存硝酸溶液に $\gamma$ 線照射した場合、溶液中の高酸化性イオンが還元を受けることで、 $\gamma$ 線はステンレス鋼の腐食を抑制する方向へ作用する。この $\gamma$ 線の還元作用は主として、亜硝酸に代表される硝酸の放射線分解生成物の影響によるものと考えられる。

目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 試験方法および条件 .....	2
2.1. 照射場所および照射線源 .....	2
2.2. 試験液調製 .....	2
2.3. Ru共存試料の塩化物除去処理 .....	2
2.4. 照射方法 .....	2
2.5. 分析方法 .....	3
3. 試験結果 .....	5
3.1. 色調観察結果 .....	5
3.2. 定量分析結果 .....	5
3.3. 電位測定結果 .....	7
3.4. 吸収スペクトル測定結果 .....	7
4. 考 察	
4.1. $\gamma$ 線の還元作用 .....	9
4.2. Cr還元反応に関するG値 .....	9
4.3. $\gamma$ 線照射等によるRuの原子価変化 .....	10
4.4. 再処理環境での材料腐食に対する $\gamma$ 線効果 .....	10
5. ま と め .....	12
6. 結 言 .....	13
7. 参考文献 .....	14

## 1. 緒 言

機器材料開発室では、材料腐食に影響を与える再処理環境特有の因子の一つとして、 $\gamma$ 線に着目した評価を進めてきた。これまでの研究成果から、特にステンレス鋼の腐食に対する $\gamma$ 線の影響は、金属イオンを含まない純硝酸系では顕著に現れないものの、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 等の高酸化性イオン共存系では照射により大きく腐食が抑制される傾向が確認されている<sup>1)</sup>。

一般に、ステンレス鋼の腐食に対する高次の酸化性イオンの影響については、そのイオンの濃度によって、腐食電位が過不働態域まで高電位側に移行することで、粒界選択型の均一腐食が発生し、著しく腐食が促進されることが報告されている<sup>2)</sup>。このような環境の腐食は、硝酸よりも高次イオンの酸化作用が支配的である。

これらの点から、高酸化性イオン共存系でステンレス鋼の腐食が大きく抑制される要因には、 $\gamma$ 線が高次イオンの酸化作用を緩和していることが考えられるため、本試験では高酸化性イオンに対する $\gamma$ 線照射作用について検討した。

具体的な検討方法としては、ステンレス鋼の腐食を大きく促進させる $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{n+}$ を対象に、 $\gamma$ 線照射による影響をこれらイオン種の原子価変化に着目して調査した。

また、種々の原子価をとり、その複雑な原子価変化に関して十分な知見が得られていないRuについては、さらにその存在形態に関して詳細な調査を行うために、各種Ru標準溶液を用いた吸収スペクトルおよび溶液の酸化還元電位測定を実施し、 $\gamma$ 線照射後における溶存Ruの化学形態の同定を試みた。

## 2. 試験方法および条件

### 2.1. 照射場所および照射線源

本試験では、高酸化性イオン共存溶液への $\gamma$ 線照射試験を実施するために、大阪府立大学附属研究所内の照射施設を利用した。 $\gamma$ 線源については、 $^{60}\text{Co}$  ( $t_{1/2}=5.27\text{y}$ , エネルギー $1.173, 1.332\text{MeV}$ ) を使用した。照射試験には、この $^{60}\text{Co}$ を封入した複数の棒状線源を一定の円周上に集合・配列させた集合体(写真1:ダミー線源)を供した。棒状線源の寸法は $14\text{mm}$ (直径) $\times 300\text{mm}$ (長さ)であり、最大20本まで装着可能である。また、線源集合体の総放射エネルギーは約 $1050\text{TBq}$  ( $3 \times 10^4\text{Ci}$ ) である。

### 2.2. 試験液調製

試験液の調製にあたっては、 $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{n+}$ について、表1に示す試薬を純水あるいは硝酸にそれぞれ溶解し、表に示す金属濃度に調整して使用した。試薬の溶解過程では、特に沈澱等は認められなかった。調製した各試料溶液の履歴を試料番号とともに表2に示す。また、溶存Ruの原子価を同定するため、吸収スペクトル測定用に3種のRu標準試料( $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ )を用いた。Ru標準溶液の履歴を表3に示す。

### 2.3. Ru試料の塩化物除去処理

試験に供するRu共存溶液の調製については、硝酸系溶液試料とするために、一度水溶性の塩化ルテニウム( $n$ 水和物,  $\text{Ru}:38\text{w/w}\%$ )を溶媒に溶解した後、硝酸銀により、塩化物(塩化銀)を沈殿除去して試験液とした。なお、本試験では以上のように、塩化物の除去を行った試料と単に塩化ルテニウムを溶媒に溶解したのみ(塩化物未除去)の2種類を調製した。

### 2.4. 照射方法

照射試験方法については、上記に示すように調製した $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{n+}$ の各共存溶液を $50\text{ml}$ , それぞれ試料ビンに封入し、そのビンの中心と $\gamma$ 線源の中心の距離を所定の線量率( $16\text{cm} \rightarrow 250\text{C/kg}$ )となるようにセットした後、室温で約11時間照射した。照射試験の装置概要を図1に示す。試料溶液の評価については、溶液の色調を観察するとともに、溶存金属種の分析(全量分析, 原子価分析)を実施した。さらにRu共存試料については、化学形態同定のための評価として、酸化還元電位および吸収スペクトルの測定、さらに水系試料についてはpH測定を実施した。照射試験条件をまとめて表4に示す。

## 2.5. 分析方法

### (1) 化学成分の定量分析

$\gamma$ 線照射による高酸化性イオンの原子価変化について調査するため、照射試料、未照射試料中の共存イオンの全定量および原子価分析等を行った。以下に方法と簡単な手順を示す。また、各金属種の分析方法の一覧を表5に示す。

#### i) ICP-AES

試料を一定量採取し、これに内標準元素として、イットリウム溶液を添加し、純水で定容とした後、分析対象元素およびイットリウム(371.03nm)の発光強度を測定し、その強度比を用いて検量線法により定量した。

分析対象元素 : Cr, Ce, Ru (各全定量)

分析装置 : 島津製作所製 ICP S-1000 II

分析線(nm) : Cr 206.14, Ce 413.76, Ru 240.27

分析下限 : Cr 0.003g/l, Ce 0.0001g/l, Ru 0.0001g/l

#### ii) イオンクロマトグラフ法

試料を一定量採取し、その一定量を装置に導入して、電気伝導度を測定し、検量線法により定量した。

分析対象イオン : Cr<sup>6+</sup>

分析装置 : ダイオネックス社製 2010i イオンクロマトグラフ

検出器 : 電気伝導度検出器

溶離液 : 2.25 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2.8 mM NaHCO<sub>3</sub>

分析下限 : Cr<sup>6+</sup> 0.003g/l

#### iii) 吸光光度法

##### • Ce<sup>4+</sup>硫酸錯体法

試料を一定量採取し、硫酸酸性として定容とした後、波長 400nmの吸光度を測定して検量線法により測定した。

##### • Ru<sup>3+</sup>1-ニトロ-2-ナフトール法

試料を一定量採取し、塩酸-亜硫酸ナトリウム溶液を添加した後、1-ニトロ-2-ナフトール溶液を加え、波長 610nmの吸光度を測定することで、検量線法によりRu<sup>3+</sup>の定量を行った。

分析対象イオン : Ce<sup>4+</sup>, Ru<sup>3+</sup>

分析装置 : 島津製作所製 UV-240 吸光光度計

測定波長域 : 190~ 900nm

分析下限 : Ce<sup>4+</sup> 0.02 g/l, Ru<sup>3+</sup> 0.05g/l

#### iv) 抽出 ICP質量分析法

試料を一定量採取し、硫酸酸性として、四塩化炭素で $\text{Ru}^{8+}$ を $\text{RuO}_4$ として抽出した後、硫酸-亜硫酸ナトリウム溶液で逆抽出し、ICP質量分析法により定量した。

分析対象イオン :  $\text{Ru}^{8+}$

分析装置 : セイコー電子工業製SPQ8000

質量分析部 : 四重極質量分析計

分析下限 :  $\text{Ru}^{8+}$  0.02 g/ℓ

v) 中和滴定法

分析対象 :  $\text{H}^+$

分析装置 : 京都電子工業製自動滴定装置

滴定液 : 0.1N水酸化ナトリウム溶液

(2) 吸収スペクトル測定 (Ru共存試料のみ)

$\gamma$ 線によるRuの原子価変化について詳細に調査する目的で、特にRu共存試料についてのみ、 $\gamma$ 線照射、未照射試料の紫外可視吸収スペクトル、次項に示す酸化還元電位測定を実施した。吸収スペクトルの測定については、試料の測定の他に、試料同定用の標準物質として、 $\text{Na}_2\text{RuO}_4$  (ルテニウム酸ナトリウム)、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  (硝酸ルテニウムニトロシル)、 $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$  (テトラニトロヒドロキシニトロシルルテニウム酸カリウム) の測定も併せて実施した。

分析装置 : 島津製作所製UV-240吸光光度計

測定波長域 : 190~900nm

(3) 酸化還元電位測定 (Ru共存試料のみ)

白金電極を指示電極とし、飽和カロメル電極(SCE)を参照電極に用いて、 $\gamma$ 線照射、未照射試料におけるRu共存試料の酸化還元電位を測定した。また、吸収スペクトル測定に用いた3種のRu標準試料についても同様の電位測定を実施した。

分析装置 : 東亜電波製HM-18E電位差計

測定範囲 :  $\pm 1500\text{mV}$

### 3. 試験結果

#### 3.1. 色調観察結果

各高酸化性イオン共存溶液に、一定時間 $\gamma$ 線を照射した後の溶液の色調を未照射環境と比較して観察した結果を以下に示す。

##### (1) $\text{Cr}^{6+}$ 共存試料

写真2, 3に見られるように、 $\text{Cr}^{6+}(\text{HCrO}_4^-)$ の色彩は本来、鮮やかな橙色を呈するが、 $\gamma$ 線の照射によって、その色が暗色を帯びる傾向が得られた。また、その傾向は溶媒が水より硝酸の場合に顕著であった。暗色を呈した理由については、照射により $\text{Cr}^{6+}$ の一部が $\text{Cr}^{3+}$ に還元しているものと考えられる。

##### (2) $\text{Ce}^{4+}$ 共存試料

$\text{Ce}^{4+}$ の色彩は本来、 $\text{Cr}^{6+}$ 同様、橙色を呈するが、写真4に示されるように、溶媒が水の場合には照射の有無にかかわらず、時間経過とともに、溶液の色は無色透明に変化した。このことから、照射の影響に関係なく、溶液中の $\text{Ce}^{4+}$ は $\text{Ce}^{3+}$ へほとんどすべて還元されていると考えられ、水のように溶媒の酸化力が低い場合には、高次の原子価を維持することが難しいものと推察される。一方、写真5に示すように、溶媒が硝酸の場合には、照射試料のみ、液色が無色透明に変色しており、これは明らかに $\gamma$ 線照射の影響により、Ceの還元反応が進行しているものと考えられる。

##### (3) $\text{Ru}^{3+}$ 共存試料

試料調製時における $\text{Ru}^{3+}$ 共存試料の色彩は、すべて黒紫色であり、写真6, 7に示すように、溶媒が水の場合には、塩素除去処理の有無にかかわらず、 $\gamma$ 線照射による溶液の色彩変化は認められなかった。一方、溶媒が硝酸である場合には、塩素除去処理の有無にかかわらず、照射試料は色が薄くなる傾向を示した。特に、 $\text{Ru}$ 濃度  $0.001\text{mol/l}$ の低濃度試料は無色透明に変化していた。また、未照射試料については色の変化は認められなかった。

#### 3.2. 定量分析結果

$\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ 共存試料の結果を表6に、 $\text{Ru}^{3+}$ 共存試料の定量分析結果を表7に一覧として示す。以下、各高酸化性イオン別に分析結果に基づいた原子価変化傾向について述べる。

##### (1) $\text{Cr}^{6+}$ 共存試料

表6中a欄に示すように、溶媒種(水, 硝酸)にかかわらず、 $\gamma$ 線を照射することにより、 $\text{Cr}^{6+}$ 濃度が減少する傾向が得られた。一方、未照射試料については $\text{Cr}^{6+}$ 濃度に変化は認められず、初期の $\text{Cr}^{6+}$ のまま存在していた。また、この照射による $\text{Cr}^{6+}$ の減少傾向は水よりも硝酸を溶媒とした場合に顕著であった。先に示した溶液の色彩変化もふま

えると、 $\gamma$ 線によって、 $\text{Cr}^{3+}$ へ還元したことで、 $\text{Cr}^{6+}$ の濃度が減少しているものと考えられる。

## (2) $\text{Ce}^{4+}$ 共存試料

$\text{Ce}^{4+}$ 共存試料に関する定量結果を表6中b欄に示す。この結果から、溶媒が水である場合には照射の有無にかかわらず、初期形態の $\text{Ce}^{4+}$ は検出限界以下であった。液色も無色透明に変色していることから、前項でも触れたように、酸化性の低い水溶液中では、照射等の要因に関係なく、初期の $\text{Ce}^{4+}$ は時間の経過とともに、完全に $\text{Ce}^{3+}$ に還元されるものと考えられる。一方、溶媒が硝酸水溶液である場合には、未照射試料にほとんど変化はなく、 $\text{Ce}^{4+}$ の形態を保持していたものの、照射試料中の $\text{Ce}^{4+}$ はほぼ完全に $\text{Ce}^{3+}$ へ還元されていた。このことから、 $\text{Ce}^{4+}$ が安定に存在し得る比較的酸化性の高い硝酸環境中では、 $\gamma$ 線によって、 $\text{Ce}^{4+}$ は還元を受けるものと考えられる。

## (3) $\text{Ru}^{8+}$ 共存試料

$\text{Ru}$ については、一般に8価までの各原子価をとり得ることが報告されているが<sup>3)</sup>、本試験では、全定量分析の他に、分析可能な3、8価の原子価分析を行った。その結果を表7に示す。先述したように、試薬としては、3価の塩化ルテニウム水和物( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を用い、ここで塩化物除去処理は、硝酸銀によって、塩化物イオンを塩化銀として沈澱除去する操作を指す。以下に対象環境毎の $\text{Ru}$ 原子価変化について示す。

### (a) 純水溶液系

純水を溶媒とした4試料(Ru-1~4)については、表8に示すように、 $\text{pH}=1.54 \sim 1.58$ の酸性を示し、塩化物除去の有無による $\text{pH}$ への影響は認められなかった。また、塩化物未除去の試料については、 $\text{Ru}^{3+}$ の分析結果から、照射の有無にかかわらず、ほとんど初期の $\text{Ru}$ の形態に変化はないと考えられるが、塩化物を除去した試料については、 $\text{Ru}^{3+}$ 濃度が減少する傾向を示した。これは塩化物除去のために投入した硝酸銀による影響と考えられる。さらに、照射の有無では照射試料でより $\text{Ru}^{3+}$ 濃度が減少する傾向を示し、照射の影響で初期の $\text{Ru}^{3+}$ の原子価が変化していることを示している。また $\text{Ru}^{8+}$ については、いずれの試料も検出限界( $0.02\text{mg}/\ell$ )以下であった。

### (b) 硝酸水溶液系

硝酸を溶媒とした6試料(Ru-5~10)については、塩化ルテニウム水和物( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を硝酸水溶液に溶解した場合、塩化物除去の有無にかかわらず、全 $\text{Ru}$ 濃度に対して、 $\text{Ru}^{3+}$ 濃度は大きく減少する傾向を示した。さらに、その減少傾向は照射環境で顕著であり、照射後の $\text{Ru}^{3+}$ 濃度では、 $\text{Ru}$ 濃度 $10^{-1}\text{mol}/\ell$ の高濃度の場合を除いて、検出限界( $0.05\text{mg}/\ell$ )以下であった。また、 $\text{Ru}^{8+}$ については、いずれの試料も検出限界( $0.02\text{mg}/\ell$ )以下であった。

全体的に、純水溶液系と硝酸水溶液系では、硝酸水溶液系の場合に、 $\text{Ru}^{3+}$ 濃度の減少が顕著であり、これは塩化物除去処理の有無に無関係であることから、塩化ルテニウム水和物( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )の硝酸溶解時点で、 $\text{Ru}^{3+}$ および $\text{Ru}^{8+}$ 以外の化学形態に変化していることが考えられる。また、その変化は照射の影響によっても助長される。

### 3.3. 電位測定結果

溶液の酸化還元電位測定はRu共存試料に限定して実施した。その結果を純水系試料のpH測定結果とともに表8に示す。表の結果から、全体的に溶媒が水、硝酸にかかわらず、未照射試料に比べて照射試料の電位が低く、照射によって電位が卑側に移行する傾向が得られた。また、その低下幅は硝酸系溶液の方が大きいことが分かった(純水系:約20mV, 硝酸水溶液系:約50~100mV)。硝酸系試料における照射後の電位については、表8に示す3種のRu標準試料および3N硝酸の電位測定値と比較すると、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3$ (硝酸ルテニウムニトロシル)の電位に最も近い値を示した。

### 3.4. 吸収スペクトル測定結果

前項同様、吸収スペクトルの測定についても、原子価変化の詳細が不明な $\text{Ru}^{n+}$ 共存試料に限定して実施した。純水を参照とした時のRu-1~10試料のスペクトル測定結果を図2~6に、3種の標準試料の測定結果を図7~9に示す。また、参考までに3N硝酸の吸収スペクトルも図10に示した。下記には各溶液試料を $\gamma$ 線照射、未照射で比較した形でまとめた。なお、文中の試料番号は表2の試料番号を指す。

(a) Ru-1, 2 (Ru濃度:  $10^{-2}\text{mol}/\ell$ , 溶媒: 水, 塩化物未除去) 図2 参照

Ru-1(照射)とRu-2(未照射)のスペクトルプロファイルはほぼ同様であるが、ほとんどの波長にわたってRu-1の吸収がわずかに弱く、原子価分析結果からの $\text{Ru}^{3+}$ の濃度減少に対応しているものと考えられる。

(b) Ru-3, 4 (Ru濃度:  $10^{-2}\text{mol}/\ell$ , 溶媒: 水, 塩化物除去) 図3 参照

Ru-3(照射)とRu-4(未照射)のスペクトルについても、ほとんど双方の差異は認められないが、250~300nmの間でRu-4の吸収が若干弱くなっており、照射によって変化した形態の影響と考えられる。

(c) Ru-5, 6 (Ru濃度:  $10^{-2}\text{mol}/\ell$ , 溶媒: 硝酸, 塩化物未除去) 図4 参照

Ru-5(照射)のスペクトルはRu-6(未照射)に比べて、全体的に吸収が弱く、原子価分析で $\text{Ru}^{3+}$ 濃度が相対的に低い点(検出限界以下)に対応しているものと考えられる。 $\text{Ru}^{3+}$ が変化した形態に対応する吸収は認められないが、450nm付近に $\text{Ru}^{3+}$ と見られる吸収がRu-5(照射)側では消失していた。なお、300nm付近にはそれぞれ硝酸に

よる強い吸収が認められている。

- (d) Ru-7, 8 (Ru濃度:  $10^{-2}$  mol/l, 溶媒: 硝酸, 塩化物除去) 図5 参照

Ru-5, 6の場合と同様の傾向であり, 未照射環境に比べて, 照射環境での吸収が全体的に弱い。

- (e) Ru-9 (Ru濃度:  $10^{-3}$  mol/l), Ru-10 (Ru濃度:  $10^{-1}$  mol/l) 図6 参照  
(溶媒: 硝酸, 塩化物除去)

いずれも照射後の試料であるが, Ru濃度が低いRu-9のスペクトルは, 300nm 付近に見られる硝酸以外の吸収は認められないが, 高濃度の Ru-10には 450~500nm 付近に吸収が認められており, 残存したRu<sup>3+</sup>に基づく吸収であると考えられる。

- (f) Na<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> (ルテニウム酸ナトリウム) (Ru濃度:  $10^{-2}$  mol/l, 溶媒: 水) 図7 参照  
可視域の380, 460nm 付近に吸収が認められている点が特徴的である。

- (g) Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (硝酸ルテニウムニトロシル) (Ru濃度:  $10^{-2}$  mol/l, 溶媒: 硝酸)  
図8 参照

紫外域に硝酸の影響を含む強い吸収が認められるが, 可視域に吸収帯は認められない。

- (h) K<sub>2</sub>[Ru(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO)] (テトラニトロヒドロキソニトロシルルテニウム酸カリウム)  
(Ru濃度:  $10^{-2}$  mol/l, 溶媒: 硝酸) 図9 参照

硝酸ルテニウムニトロシル同様, 紫外域に強い吸収が認められるが, 可視域に吸収帯は認められない。

- (i) 3 N硝酸 図10参照

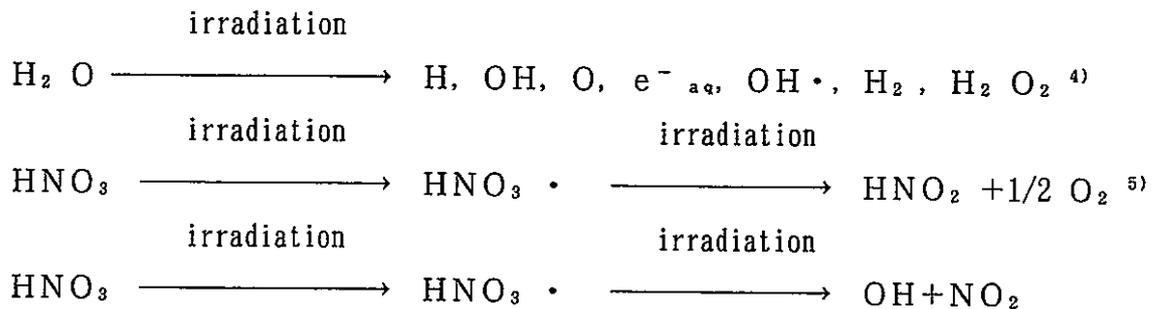
300nm 付近に硝酸の吸収が認められ, さらに短い波長では水の吸収が認められる。

硝酸水溶液系における各高酸化性イオンへのγ線の影響として, 吸収スペクトル測定および前述の色調観察, 原子価分析結果を考え合わせると, Cr<sup>6+</sup>, Ce<sup>4+</sup>については, γ線の影響により, それぞれCr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>へ還元されることが分かり, Ru<sup>n+</sup>については多くが硝酸溶解時に, またγ線の影響によってもRu<sup>3+</sup>からRu<sup>8+</sup>, RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>以外の形態に変化するものと考えられる。なお, このRuの原子価状態に関する明確な同定は困難であった。

## 4. 考 察

4.1.  $\gamma$ 線の還元作用

本試験の結果から、 $\gamma$ 線による原子価変化および溶液の酸化還元電位の低下が認められており、これらはいずれも $\gamma$ 線の還元作用を示している。さらに、水および硝酸水溶液環境における還元作用の顕著な違いから考えると、 $\gamma$ 線の還元作用は溶媒の放射線分解生成物に大きく依存するものと考えられる。以下に水、硝酸の放射線分解生成物の概要について示す。



以上のように、硝酸水溶液へ $\gamma$ 線が照射される場合、水や硝酸の放射線分解物が生成するが、中でも水と硝酸水溶液環境での違いに大きく影響を及ぼす分解生成物として、亜硝酸( $\text{HNO}_2$ )の存在が挙げられる。図11には9N硝酸に亜硝酸ナトリウムを添加した時の溶液のPt電位の推移を示した<sup>6)</sup>。図の結果より、硝酸に亜硝酸塩を添加した場合、亜硝酸は分解して $\text{NO}_x$ を発生するとともに、溶液の電位は大きく低下する。また、硝酸溶液への照射によって、亜硝酸は集積線量に依存して生成することが確認されており<sup>7)</sup>、 $\gamma$ 線による亜硝酸の生成が水よりも硝酸環境で還元作用が示される大きな要因の一つであると言える。以上に述べた亜硝酸による電気化学的影響、さらに他の放射線分解生成物に比べて、亜硝酸が高い収率を有する点<sup>7)</sup>を考慮すれば、硝酸水溶液系で $\gamma$ 線がもたらす還元作用は、直接、 $\gamma$ 線が高酸化性イオンに直接作用するというよりむしろ、 $\gamma$ 線による溶媒の放射線分解生成物が高酸化性イオンと反応した間接的な作用によるものと考えられる。

## 4.2. Cr還元反応に関するG値

本試験で対象とした高酸化性イオンの中で、照射のみの影響により原子価変化量が把握可能な $\text{Cr}^{6+}$ についてG値の算出を行った。

G値の算出にあたって、照射線量から吸収線量への換算は、以下の式を用いた<sup>8)</sup>。

$$D = 0.87 \times \left[ \frac{(Z/A)}{(Z/A)_{\text{air}}} \right] \times E$$

D: 吸収線量 (rad)

E : 照射線量 (R)

Z/A : 対象溶媒の質量数に対する原子番号の比の平均値

(Z/A)<sub>air</sub> : 空気の質量数に対する原子番号の比の平均値

この結果および表 6 の  $\text{Cr}^{6+}$  の濃度減少量から  $\text{Cr}^{3+}$  の還元生成に係る G 値 ( $G_{\text{Cr}}$ ) は硝酸 (4 M) :  $G_{\text{Cr}}=1.28$ , 水 :  $G_{\text{Cr}}=0.43$  と計算される。

この G 値の算出結果から,  $\text{Cr}^{6+}$  の還元反応が水溶液系に比べて, 硝酸水溶液系で, 3 倍程度速やかに進行することを定量的に示している。この原因としては, 前項に述べたように, 硝酸の放射線分解によって生成する亜硝酸等の生成物が  $\text{Cr}^{6+}$  の還元に参加しているものと考えられる。また, 参考までに同様に硝酸の放射線分解物である  $\text{NO}_x$  の G 値は Cr よりも極めて低く, 同環境で 0.021 と報告されている<sup>9)</sup>。

#### 4.3. $\gamma$ 線照射等による Ru の原子価変化

本試験で対象とした Ru の化学形態の同定にあたっては, 溶媒が水である場合には基本的に試薬の出発形態である  $\text{Ru}^{3+}$  のままでそのほとんどが存在するが, 溶媒が硝酸である場合には, 未照射試料と比較して, 照射試料で  $\text{Ru}^{3+}$  濃度の減少が認められていることから, 硝酸溶解時以外に,  $\gamma$  線照射の影響によっても,  $\text{Ru}^{3+}$  以外の別の形態に変化しているものと考えられる。この点に関連して, 硝酸銀による塩化物除去処理でも若干  $\text{Ru}^{3+}$  の濃度減少が認められた。照射によって変化した Ru の化学形態については, 原子価分析結果から,  $\text{Ru}^{8+}$  である可能性は極めて低く, また  $\text{Ru}^{3+}$  を主とした未照射試料からの酸化還元電位の低下および吸収スペクトルの傾向から,  $\text{Ru}^{2+}$  のニトロシルルテニウム形態 (示性式  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z]^a$ ) で存在している可能性が高い。この点については, 硝酸溶液系でのニトロシルルテニウム形態の安定性等, 多くの知見によって裏付けられている<sup>10)</sup>。

#### 4.4. 再処理環境での材料腐食に対する $\gamma$ 線効果

再処理環境には, 高温, 高濃度硝酸環境が存在する。このような環境に, 腐食生成物や核物質, 核分裂生成物等の金属種が硝酸溶液中に共存する場合には, 温度の影響等も作用することで, これら金属イオンがより高次の原子価に酸化され, ステンレス鋼の過不働態腐食につながる可能性がある。しかし, 本結果でも示しているように, たとえ高酸化性イオンが生成したとしても,  $\gamma$  線等の放射線によって速やかに還元を受けることで,  $\gamma$  線はステンレス鋼の腐食抑制に作用する。

以上の点に関連して,  $\gamma$  線照射下でのステンレス鋼の腐食挙動に関する既往の知見においても, 純硝酸系では  $\gamma$  線によって, 工学的な使用において問題のない程度ながら, わずかに腐食が促進する傾向は得られているものの<sup>11)</sup>,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  に代表される高酸化性イ

オン共存系においては、大幅に腐食が抑制される傾向が得られており<sup>12)</sup>、本結果とも矛盾しない。

これまでに述べてきたように、高酸化性イオン共存硝酸系における $\gamma$ 線照射の影響により、ステンレス鋼の腐食が抑制される原因は、溶媒中に存在する高酸化性イオンの還元によるものと考えられる。この還元作用には、溶媒である硝酸の放射線分解生成物が寄与しているものと考えられる。ただし、以上のように、 $\gamma$ 線が常に高酸化性イオンの還元を促進して、ステンレス鋼の腐食を抑制するとは限らない。例えば $V^{5+}$ のような比較的標準酸化還元電位の低いイオンについては還元は起こらず、電位が高くなるにつれて、還元反応が進行しやすくなる傾向があることから<sup>13)</sup>、 $\gamma$ 線による還元作用の程度は溶液中に存在する高酸化性イオンの標準酸化還元電位に依存するものと考えられる。

## 5. ま と め

本評価結果によって得られた知見をまとめて以下に示す。

- (1) 硝酸溶液に $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ の高酸化性イオンがそれぞれ溶存した環境に $\gamma$ 線を照射した場合、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ は還元を受けて、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ に変化する。
- (2) 硝酸溶液中に共存した $\text{Ru}^{3+}$ への $\gamma$ 線照射により、 $\text{Ru}^{3+}$ は $\text{RuO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ru}^{8+}$ 以外の形態へ変化しているものと考えられ、 $\gamma$ 線の還元作用、Ruとニトロ基の親和性等から、 $\text{Ru}^{2+}$ を主としたニトロシルルテニウム化合物に変化している可能性が高い。
- (3) 硝酸系溶液に $\gamma$ 線照射した場合に生ずる高酸化性イオンの還元は主として、硝酸の放射線分解物である亜硝酸の影響等によるものと考えられ、直接、高酸化性イオンに $\gamma$ 線が作用するというよりむしろ、溶媒を介した間接的な作用によるものと考えられる。
- (4) 硝酸濃度 4 M、室温の条件で得られたCrの還元に係るG値は1.28であり、同環境で計算された $\text{NO}_x$  (0.021) の値よりも極めて大きい。

## 6. 結 言

本試験の結果から、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 等に代表される高酸化性イオン共存硝酸環境で、 $\gamma$ 線がステンレス鋼の腐食を抑制する要因として、 $\gamma$ 線による高酸化性イオンの還元作用が示された。この還元作用により、比較的速やかに $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ はそれぞれ $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ に還元されるとともに、 $\text{Ru}^{3+}$ も $\text{Ru}^{2+}$ を主としたニトルシル形態に還元されている可能性が高く、この点を反映した形で、溶液の酸化還元電位はそれぞれ低下する。このように、本来、酸化剤として、材料のアノード溶解を促進する高酸化性イオンは、腐食によって消費する前に、 $\gamma$ 線によって還元を受けるために、 $\gamma$ 線は以上のような溶液環境では、ステンレス鋼の腐食を抑制する方向に作用する。

また、 $\gamma$ 線によって還元を受ける要因については、溶媒をパラメータとした照射試験結果から、直接、高酸化性イオンに $\gamma$ 線が作用するというよりむしろ、溶媒である硝酸の放射線分解によって生成する亜硝酸等が高酸化性イオンを還元させることが示され、標準電極電位が高いイオンほど還元を受けやすい傾向にある。

## 7. 参考文献

- 1)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
- 2)例えば長野博夫ら：「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)
- 3)渡利一夫ら：「揮発性ルテニウム—分析化学, 保健物理における問題点」日本原子力学会誌, 28, 493-500(1986)
- 4)Pei-Yun Jiang ら：「 $\gamma$ -Radiolysis Study of Concentrated Nitric Acid Solutions」, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 93-95(1994)
- 5)H. A. Mahlman : 「The OH Yield in the  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  Radiolysis of  $\text{HNO}_3$ 」, J. Chem. Phys., 35, 936-939(1961)
- 6)T. Nagai ら：「Corrosion Behavior of Stainless steel in Nitric Acid under Gamma ray Irradiation」, J. Nucl. Sci. Tech., to be submitted
- 7)泉田龍男：「硝酸の放射線化学」, 放射線化学, 45(1988)
- 8)改訂3版ラジオアイソトープ—講義と実習—, 日本アイソトープ協会編(1977)
- 9)岡本信一ら：「 $\gamma$ 線による硝酸分解および材料腐食挙動の基礎調査」  
PNC ZJ1625 93-001
- 10)例えばT. Sato：「Instability of Some Nitrosylruthenium Compounds in Nitric Acid」, Radiochimica Acta , 46, 213-221(1989)
- 11)永井崇之ら：「硝酸中の金属材料の腐食挙動に与える $\gamma$ 線照射の影響」  
PNC ZN8410 92-218
- 12)山本孝夫ら：「 $\gamma$ -ray irradiation effect on corrosion rates of stainless steel in boiling nitric acid containing ionic additives」, J. Nucl. Sci. & Tech. J. Nucl. Sci. & Tech., to be submitted
- 13)McIntosh A. B. and Evans T. E., 「The Effect of Metal Species Present in Irradiated Fuel Elements on the Corrosion of Stainless Steel in Nitric Acid」, Proc. 2nd Geneva Conf., P/30

表1 各試験液の調製履歴

イオン種	試薬	調製濃度	溶媒種
$\text{Cr}^{6+}$	$\text{CrO}_3$	0.01mol/l	水,4N硝酸
$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	0.01mol/l	
$\text{Ru}^{n+}$	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (w/w 38%)	0.001,0.01,0.1mol/l	水,3N硝酸

表2 各試料の組成履歴

イオン種	試料番号	金属濃度	$\gamma$ 照射	溶媒種	塩化物除去
$\text{Cr}^{6+}$	Cr-1	0.01mol/l	有	水	
	Cr-2		無	水	
	Cr-3		有	硝酸	
	Cr-4		無	硝酸	
$\text{Ce}^{4+}$	Ce-1	0.01mol/l	有	水	
	Ce-2		無	水	
	Ce-3		有	硝酸	
	Ce-4		無	硝酸	
$\text{Ru}^{n+}$	Ru-1	0.01mol/l	有	水	無
	Ru-2		無	水	無
	Ru-3		有	水	有
	Ru-4		無	水	有
	Ru-5		有	硝酸	無
	Ru-6		無	硝酸	無
	Ru-7		有	硝酸	有
	Ru-8		無	硝酸	有
	Ru-9	0.001mol/l	有	硝酸	有
	Ru-10	0.1mol/l	有	硝酸	有

表3 同定用Ru標準試料の履歴

化合物名	化学式	Ru価数	濃度
ルテニウム酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{RuO}_4$	+6	0.01mol/l
硝酸ルテニウムニトロシル	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	+2	
テトラニトロヒドロキシニトロシル ルテニウム酸カリウム	$\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$	+2	

3N硝酸系

表4 照射条件

照射試料	$\text{Cr}^{6+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Ru}^{n+}$ (水溶液, 硝酸水溶液)
試料液量	50 ml
液温	R.T.
$\gamma$ 線源	$^{60}\text{Co}$
照射線量率	250C/kg
照射時間	11 h

表5 各金属種の分析方法

分析対象		分析方法
Cr	全Cr	ICP-AES
	Cr <sup>6+</sup>	イオンクロマトグラフ
Ce	全Ce	ICP-AES
	Ce <sup>4+</sup>	吸光光度法(硫酸錯体法)
Ru	全Ru	ICP-AES
	Ru <sup>3+</sup>	吸光光度法(1-ニトロソ-2-ナフトール法)
	Ru <sup>8+</sup>	吸光光度法(抽出ICP質量分析法)

表6  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ 各共存試料の定量結果a)  $\text{Cr}^{6+}$ 

試料番号	溶媒	照射	全Cr	$\text{Cr}^{6+}$
Cr-1	水	有	1.01	0.72
Cr-2	水	無	1.02	0.98
Cr-3	硝酸	有	1.04	0.16
Cr-4	硝酸	無	1.04	0.96

b)  $\text{Ce}^{4+}$ 

試料番号	溶媒	照射	全Ce	$\text{Ce}^{4+}$
Ce-1	水	有	1.37	<0.02
Ce-2	水	無	1.38	<0.02
Ce-3	硝酸	有	1.36	<0.02
Ce-4	硝酸	無	1.36	1.36

単位: g/l

(照射線量率 250C/kg, 照射時間11h)

表7 Ru共存試料の定量分析結果

試料番号	溶媒	照射	塩化物除去	全Ru	Ru <sup>3+</sup>	Ru <sup>8+</sup>
Ru-1	水	有	無	0.937	0.90	<0.02
Ru-2	水	無	無	0.952	0.95	<0.02
Ru-3	水	有	有	0.938	0.67	<0.02
Ru-4	水	無	有	0.925	0.83	<0.02
Ru-5	硝酸	有	無	0.868	<0.05	<0.02
Ru-6	硝酸	無	無	0.868	0.23	<0.02
Ru-7	硝酸	有	有	0.931	<0.05	<0.02
Ru-8	硝酸	無	有	0.925	0.25	<0.02
Ru-9	硝酸	有	有	0.0924	<0.05	<0.02
Ru-10	硝酸	有	有	8.66	2.37	<0.02

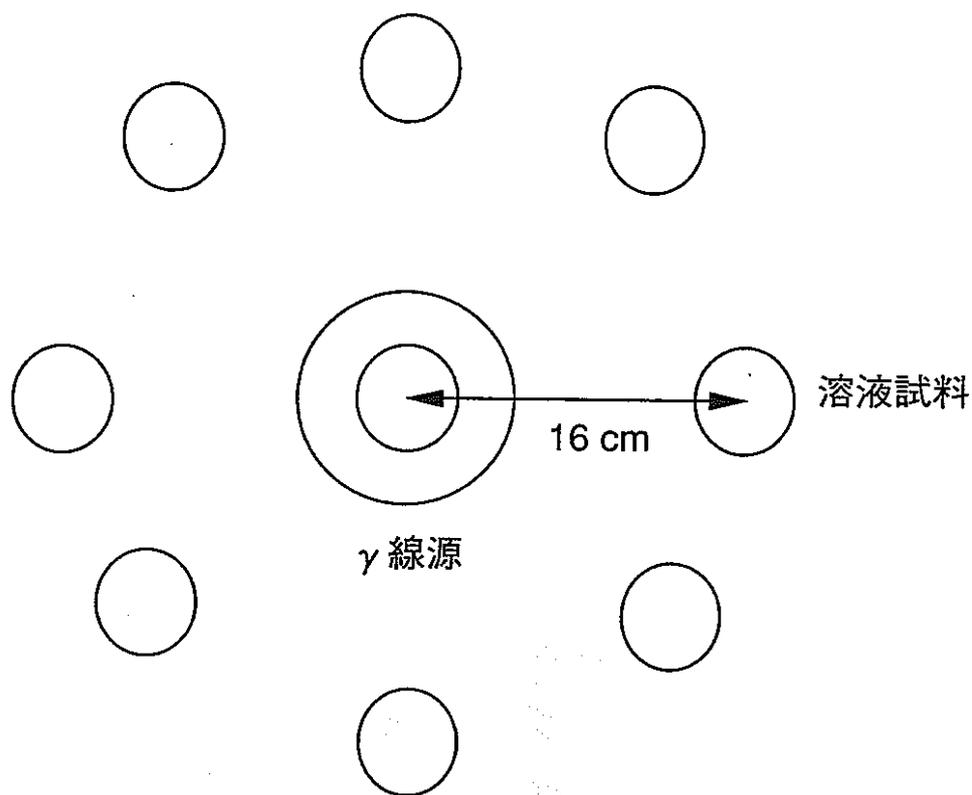
単位: g/l

表8 Ru共存試料のpHおよび電位測定結果

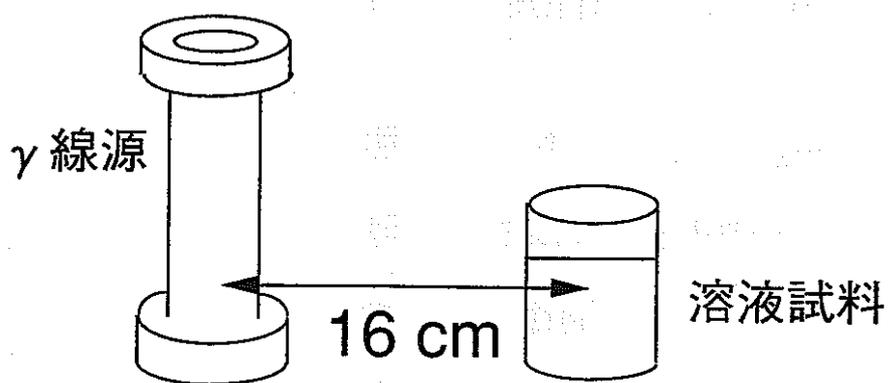
試料番号	溶媒	照射	pH	酸化還元電位
Ru-1	水	有	1.58	665
Ru-2	水	無	1.54	683
Ru-3	水	有	1.57	699
Ru-4	水	無	1.56	718
Ru-5	硝酸	有	—	858
Ru-6	硝酸	無	—	954
Ru-7	硝酸	有	—	865
Ru-8	硝酸	無	—	921
Ru-9	硝酸	有	—	866
Ru-10	硝酸	有	—	917

$\text{Na}_2\text{RuO}_4$	水	無	—	1061
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	硝酸	無	—	833
$\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$	硝酸	無	—	744
$\text{HNO}_3(3\text{N})$	—	無	—	935

\* 硝酸濃度3N  
単位 :mV vs SCE(23°C)



(1) 平面図



(2) 水平図

図1 照射試験概要

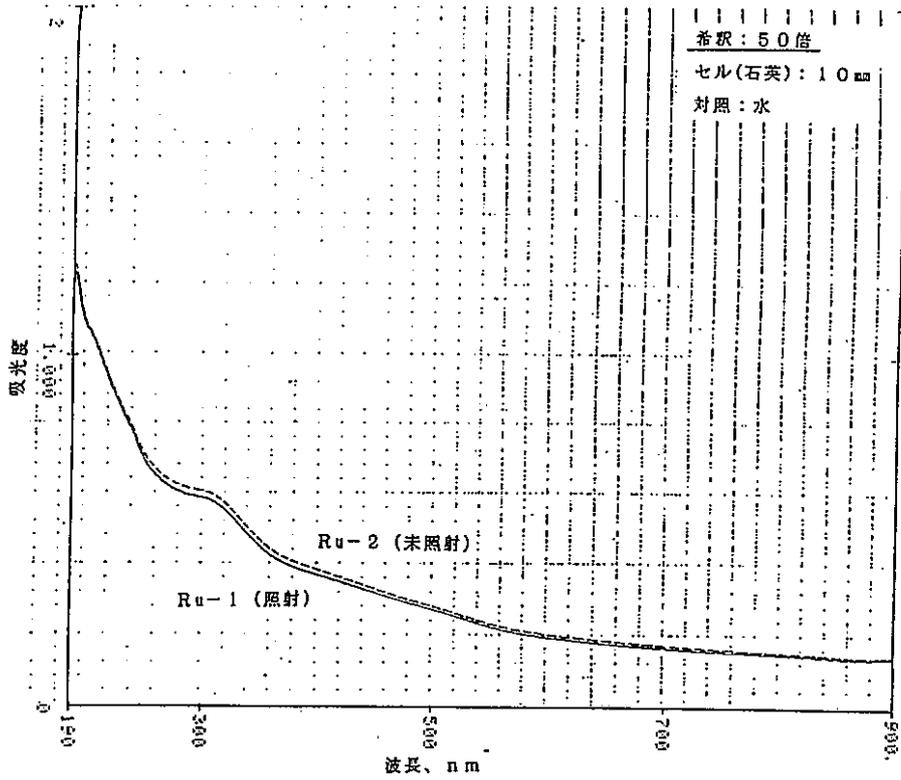


図2 Ru-1,2 試料の吸収スペクトルの比較

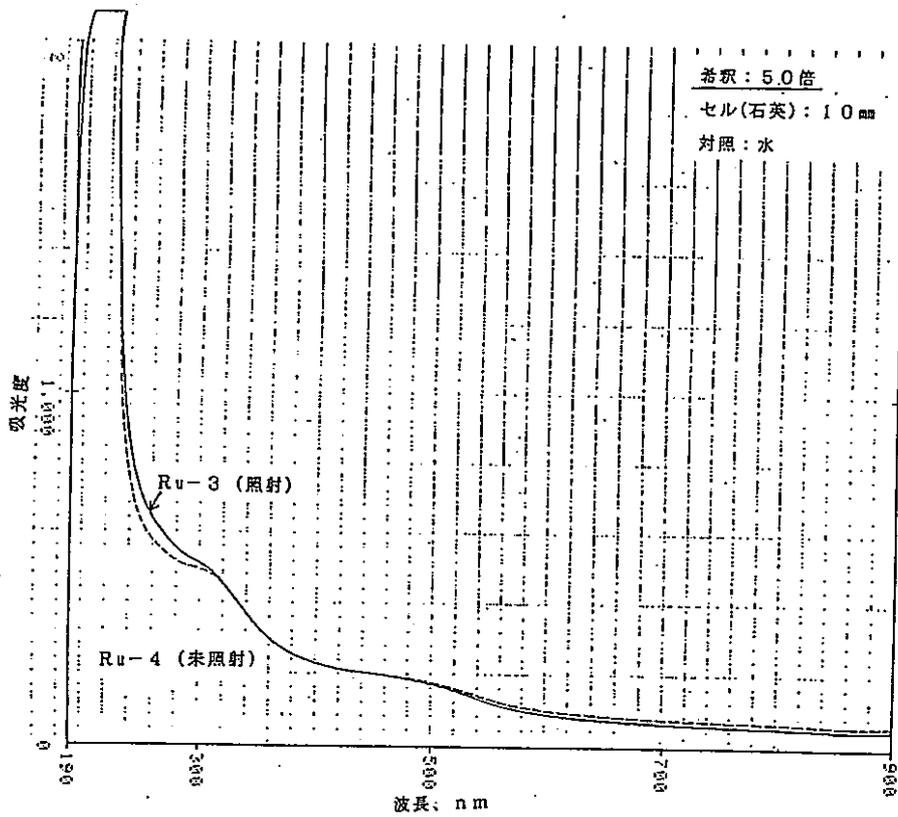


図3 Ru-3,4 試料の吸収スペクトルの比較

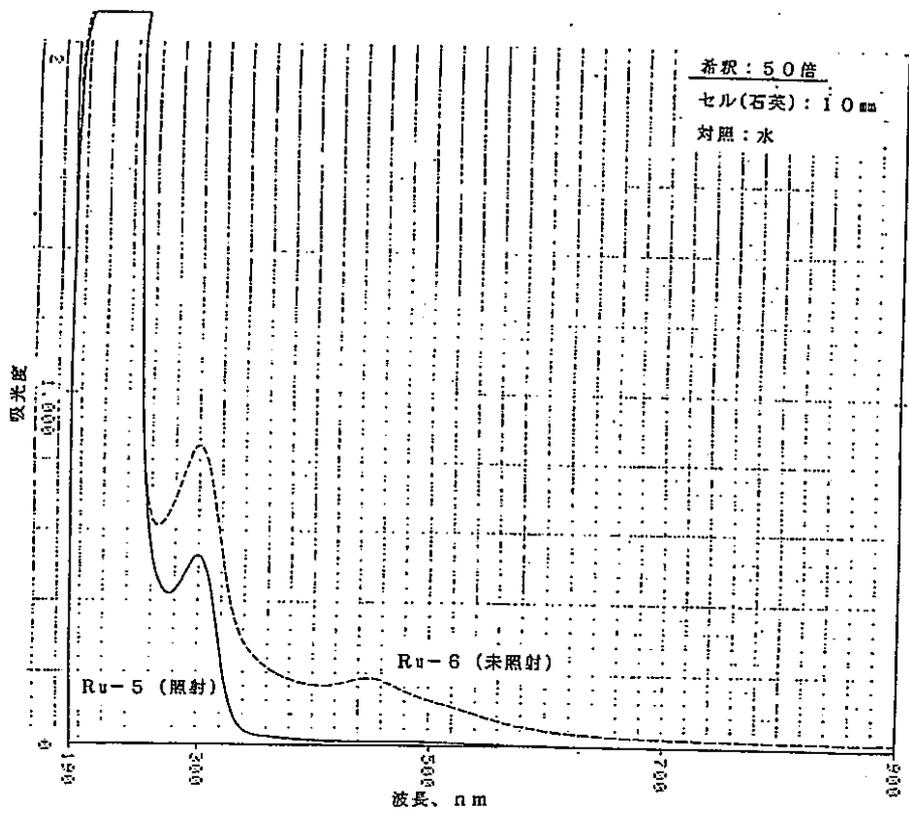
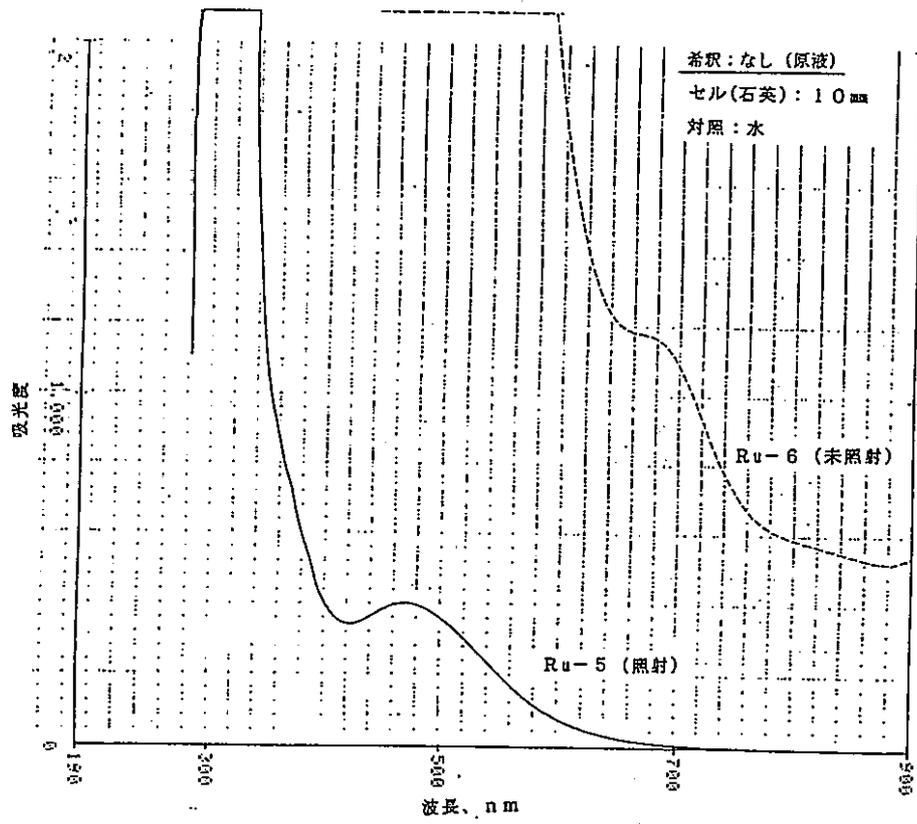


図4 Ru-5,6 試料の吸収スペクトルの比較

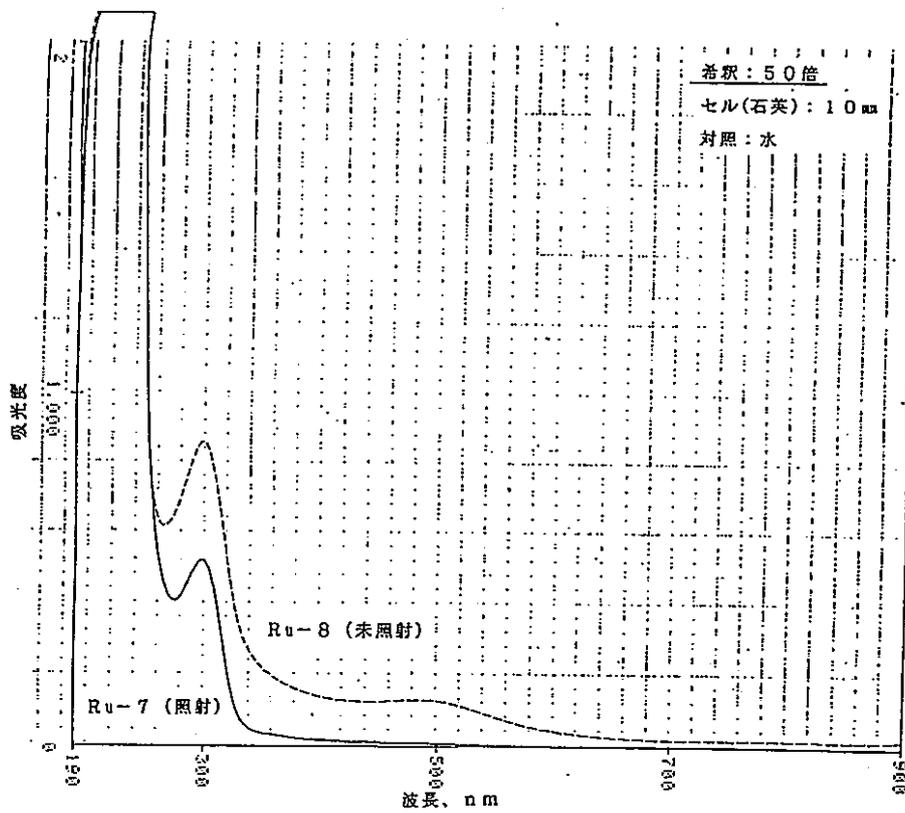
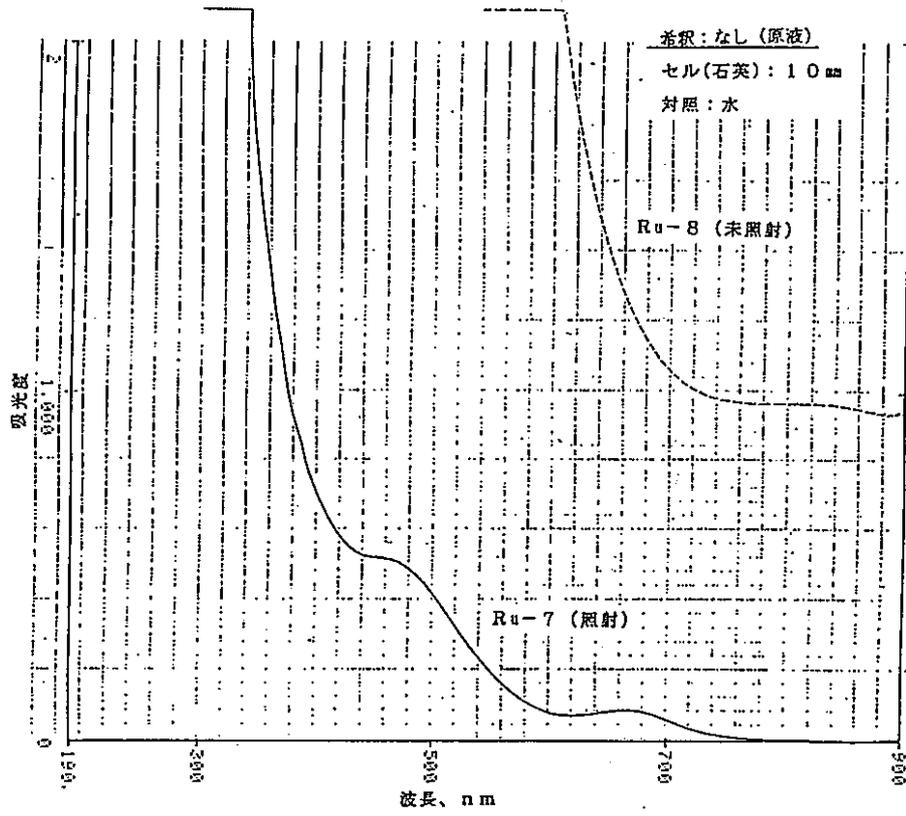


図5 Ru-7,8 試料の吸収スペクトルの比較

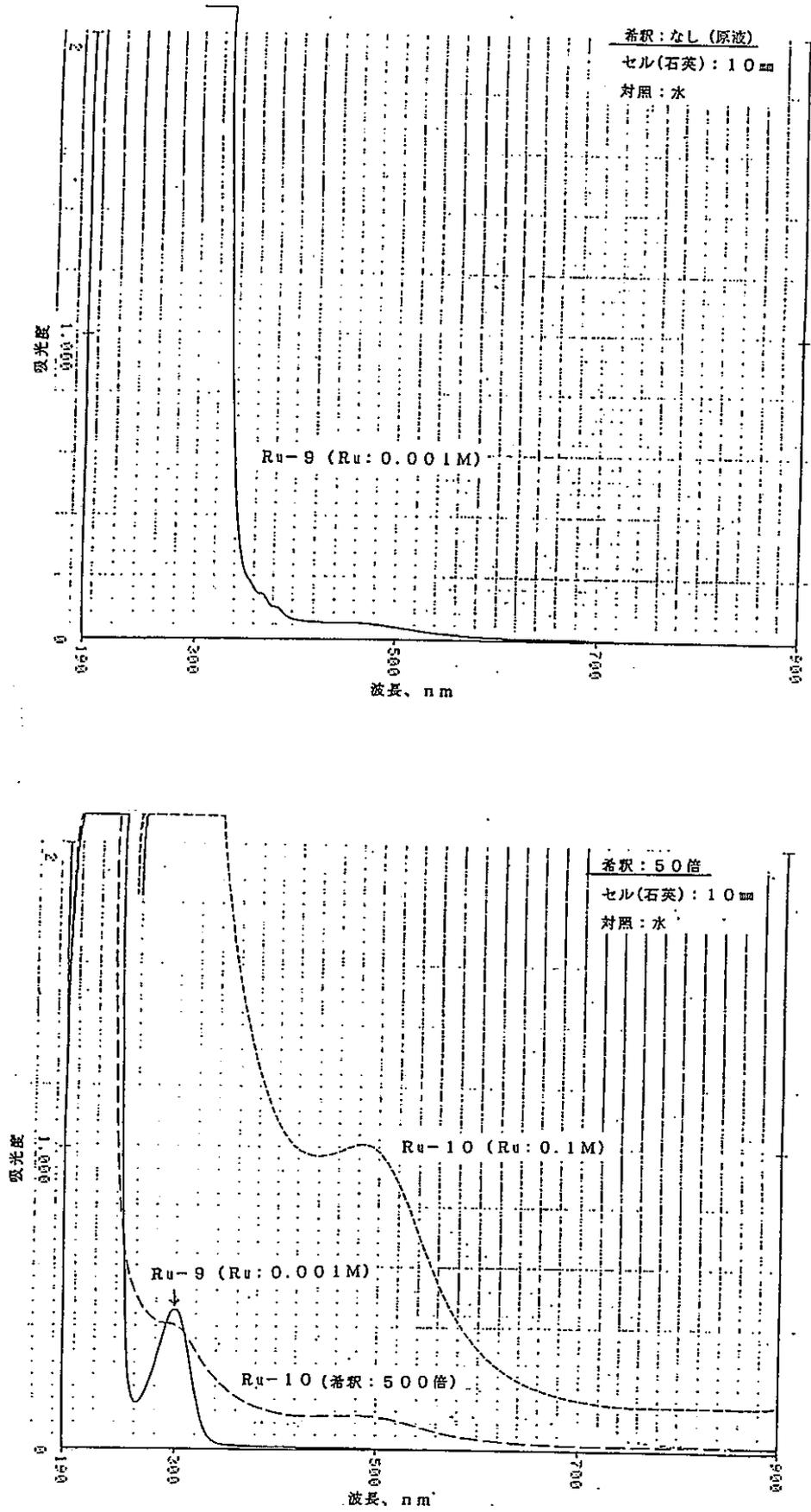


図6 Ru-9,10 試料の吸収スペクトルの比較

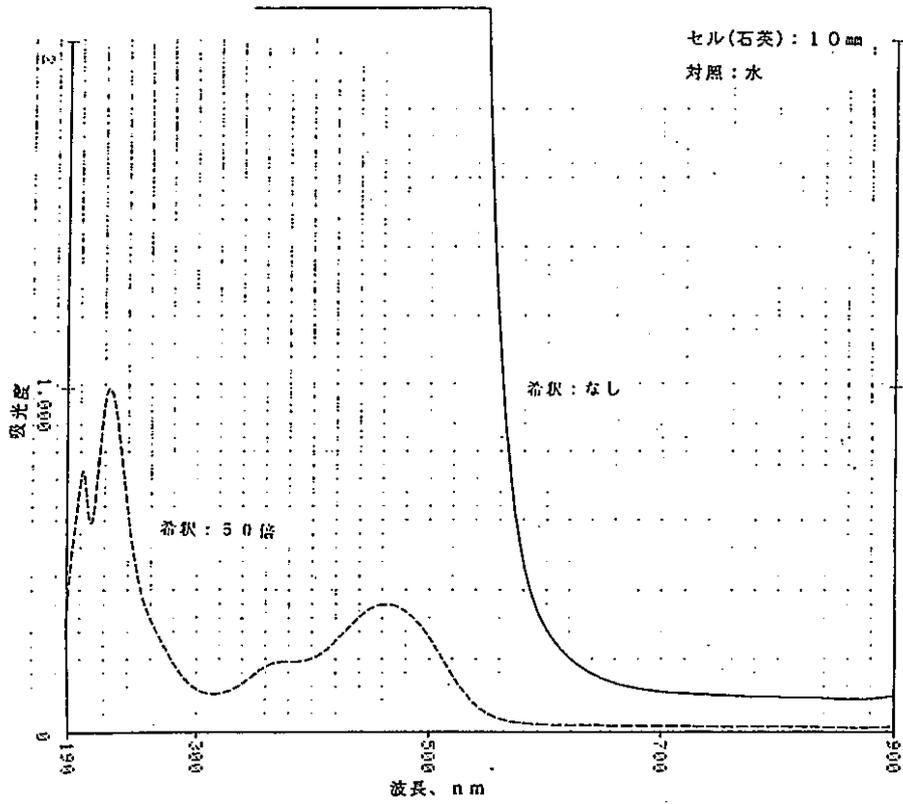


図7  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ の吸収スペクトル

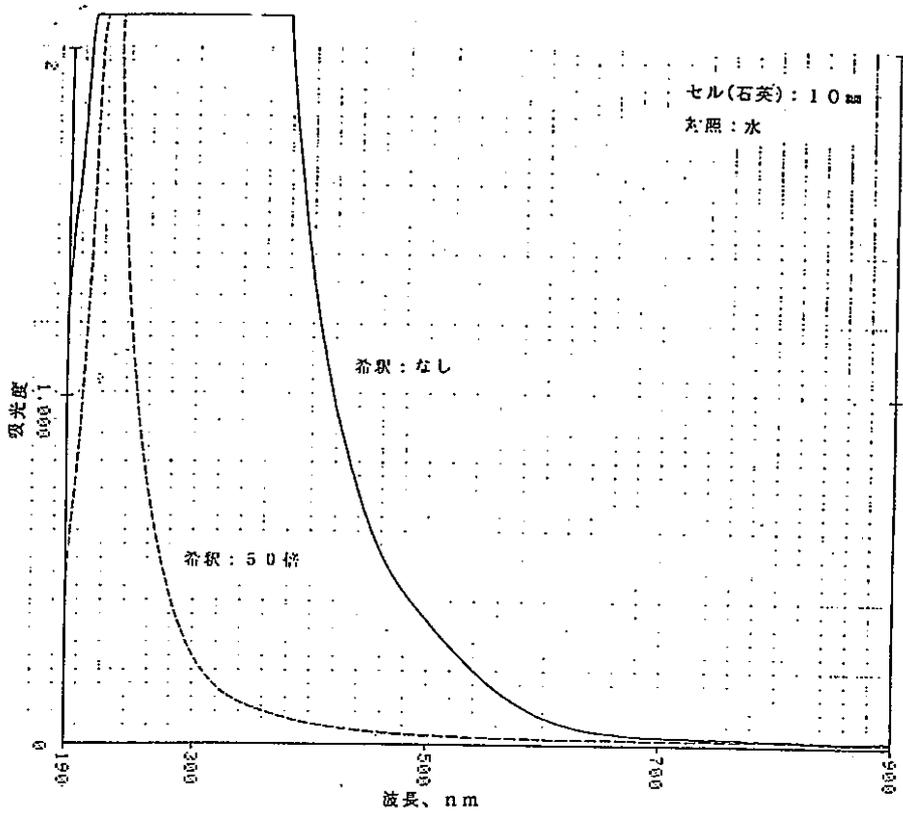


図8  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の吸収スペクトル

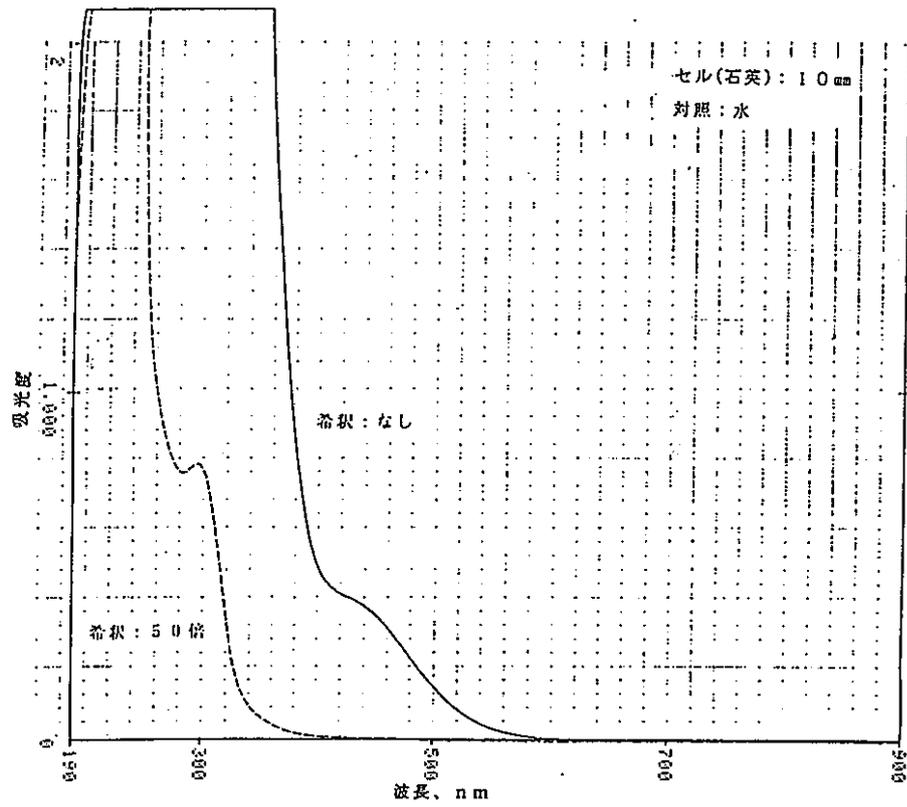


図9  $K_2[Ru(NO_2)_4(OH)(NO)]$ の吸収スペクトル

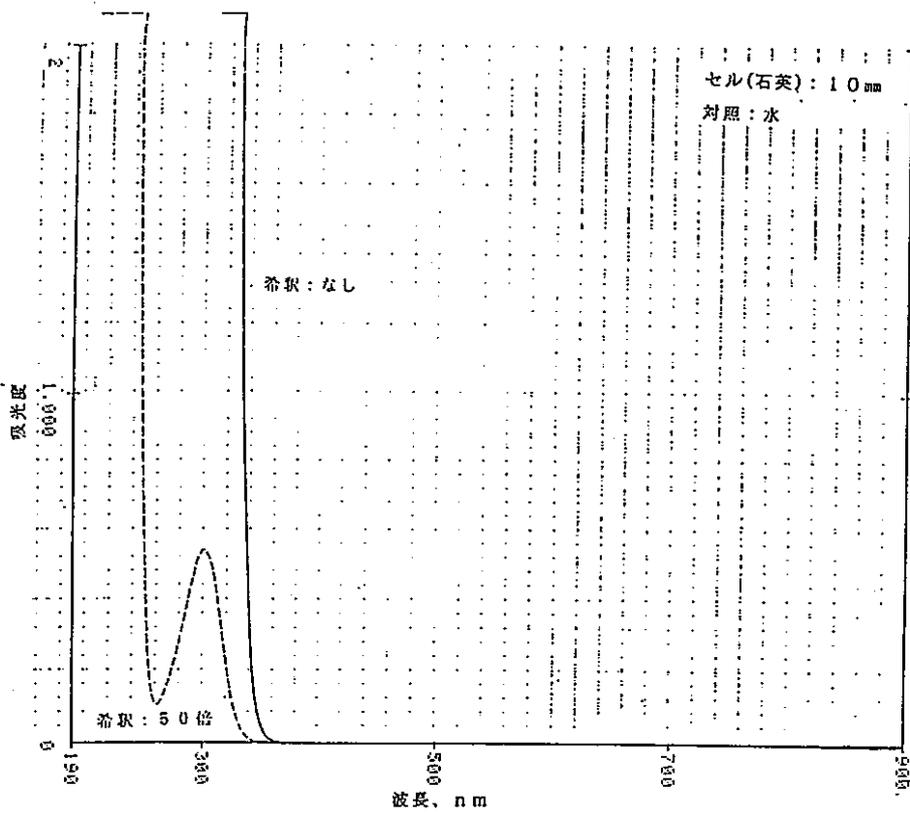


図10 3N硝酸の吸収スペクトル

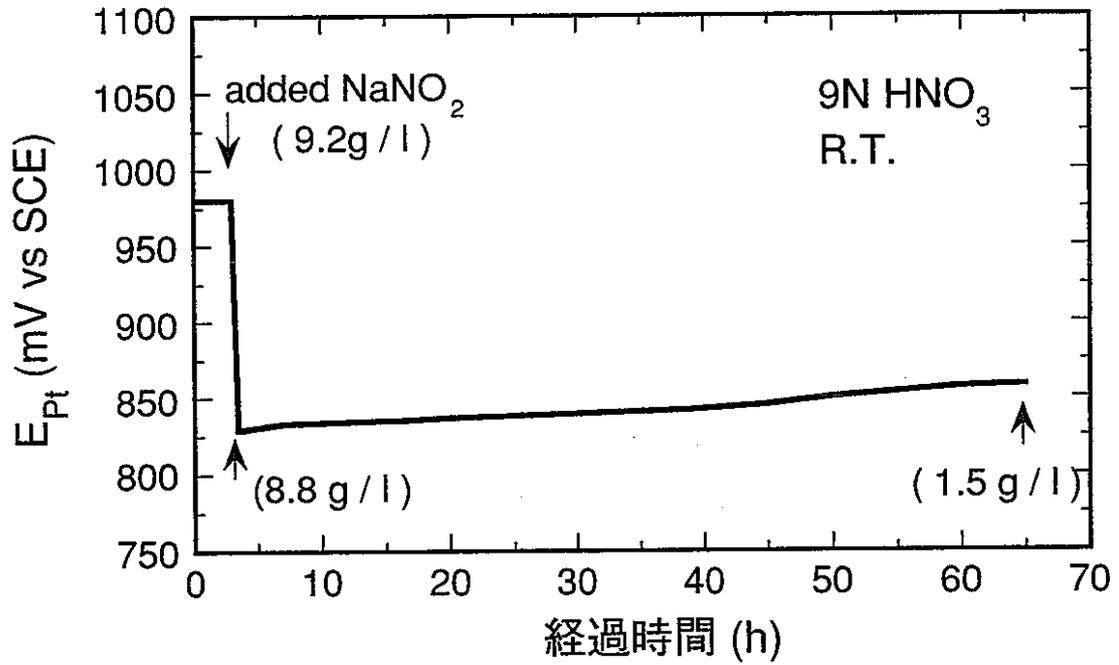


図11 亜硝酸塩添加による電位への影響<sup>6)</sup>



写真1  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線源集合体 (ダミー線源)

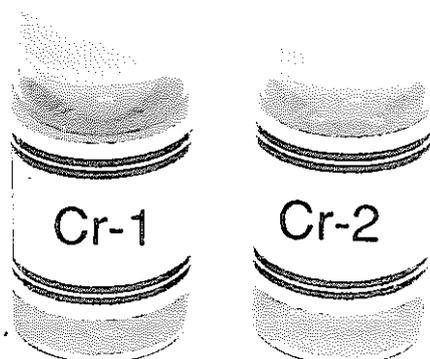


写真2 Cr-1,2試料の色調観察結果  
(Cr-1:  $\text{Cr}^{6+}$ 0.01mol/l, 溶媒: 水, 照射: 有)  
(Cr-2:  $\text{Cr}^{6+}$ 0.01mol/l, 溶媒: 水, 照射: 無)

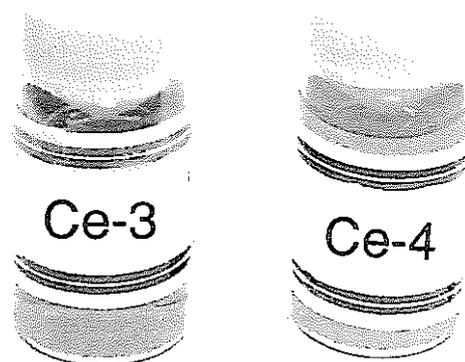


写真3 Cr-3,4試料の色調観察結果  
(Cr-3:  $\text{Cr}^{6+}$ 0.01mol/l, 溶媒: 4M硝酸, 照射: 有)  
(Cr-4:  $\text{Cr}^{6+}$ 0.01mol/l, 溶媒: 4M硝酸, 照射: 無)

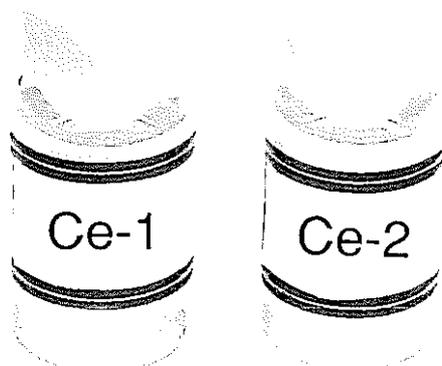


写真4 Ce-1,2試料の色調観察結果  
(Ce-1:  $\text{Ce}^{4+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 有)  
(Ce-2:  $\text{Ce}^{4+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 無)

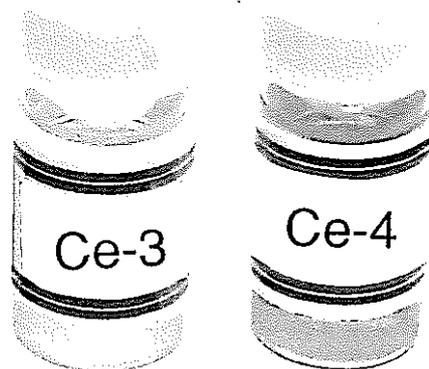


写真5 Ce-3,4試料の色調観察結果  
(Ce-3:  $\text{Ce}^{4+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 有)  
(Ce-4:  $\text{Ce}^{4+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 無)

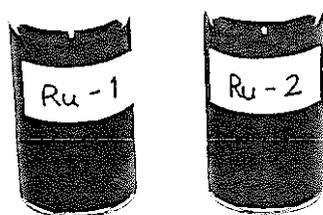


写真6 Ru-1,2試料（塩化物未除去）の色調観察結果  
（Ru-1:  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 有）  
（Ru-2:  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 無）

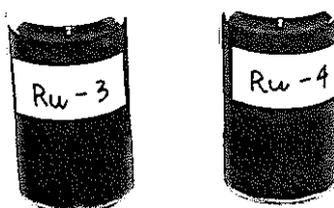


写真7 Ru-3,4試料（塩化物除去）の色調観察結果  
（Ru-3:  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 有）  
（Ru-4:  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 水, 照射: 無）

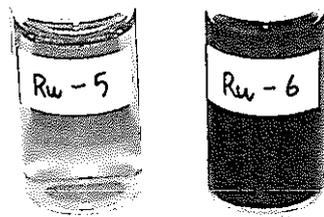


写真8 Ru-5,6試料（塩化物未除去）の色調観察結果  
（Ru-5:  $\text{Ru}^{n+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 有）  
（Ru-6:  $\text{Ru}^{n+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 無）

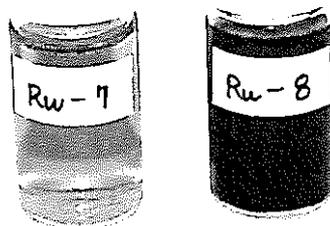


写真9 Ru-7,8試料（塩化物除去）の色調観察結果  
（Ru-7:  $\text{Ru}^{n+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 有）  
（Ru-8:  $\text{Ru}^{n+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 無）



写真10 Ru-9,10試料（塩化物除去）の色調観察結果  
（Ru-9 :  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.001\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 有）  
（Ru-10:  $\text{Ru}^{\text{n}+}0.01\text{mol/l}$ , 溶媒: 3M硝酸, 照射: 無）



写真11 Ru標準試料の色調観察結果  
(左: $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ , 中央: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , 右: $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ )