

# ジルコニア隔膜鉄/酸化鉄型 腐食電位センサの開発

2019/3/8

株式会社 日立製作所 研究開発グループ  
エネルギーイノベーションセンタ 原子力システム研究部

橘 正彦

## ◆背景

- 環境緩和技術として、オンライン貴金属注入 (On-Line NobleChem™: OLNC) が米国で普及
- OLNCの腐食電位 (ECP) 測定に適した、ジルコニア隔膜鉄/酸化鉄型腐食電位センサ (Feセンサ) が必要

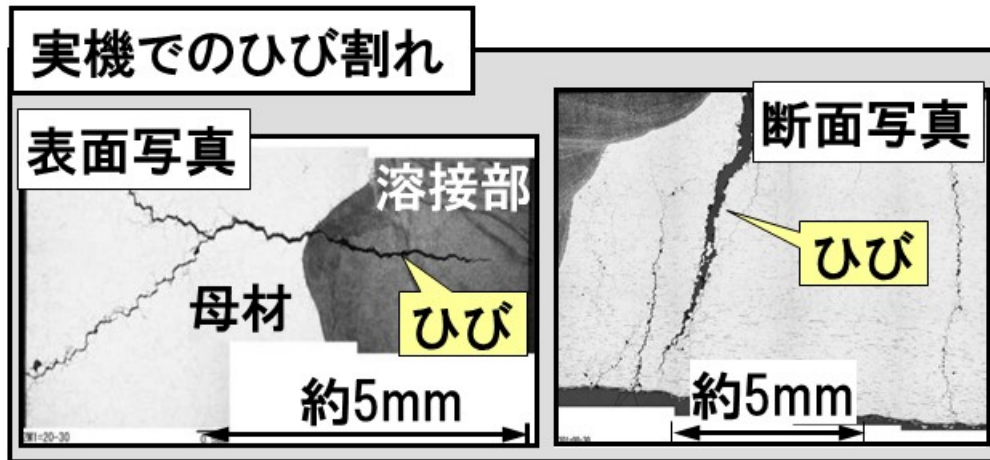
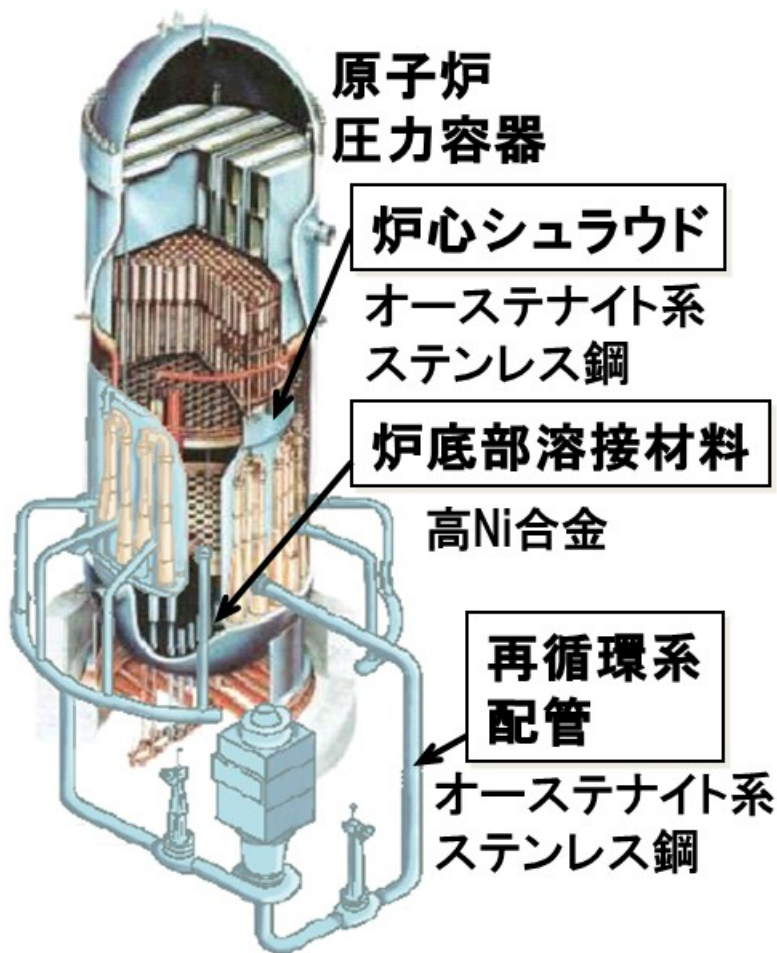
## ◆目的

- 既開発のジルコニア隔膜銀/酸化銀型ECPセンサをベースに、Feセンサを試作し、(1) 性能 (発生電位) と、(2) 耐久性を確認
- 目標： (1) 発生電位 = 理論値  $\pm 0.05$  V以下  
(2) 寿命1サイクル以上(最低3か月)

## ◆実施内容

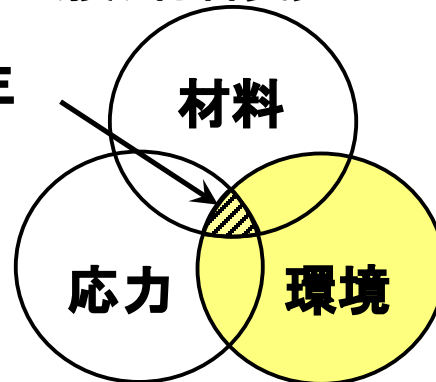
- (1) 性能確認：  $H_2$ 添加時のPtの電位、および、SUSのECPの $H_2/O_2$ モル比依存性を測定
- (2) 耐久性確認： 性能確認後、機能喪失まで高温水中浸漬

■BWRではステンレス鋼や高Ni合金の応力腐食割れ(SCC※)が顕在化



原因: 鋭敏化、表面硬化  
対策: 補修・交換、材料変更

原因:  
残留引張応力  
対策:  
水冷溶接法、  
高周波加熱処理

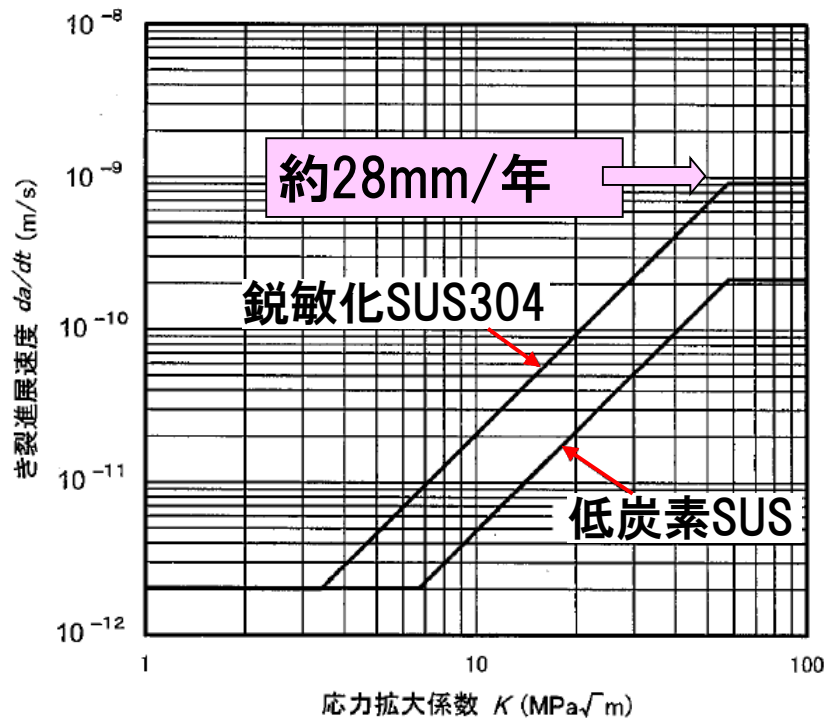


原因:  
腐食環境形成  
対策:  
水素注入、  
貴金属注入

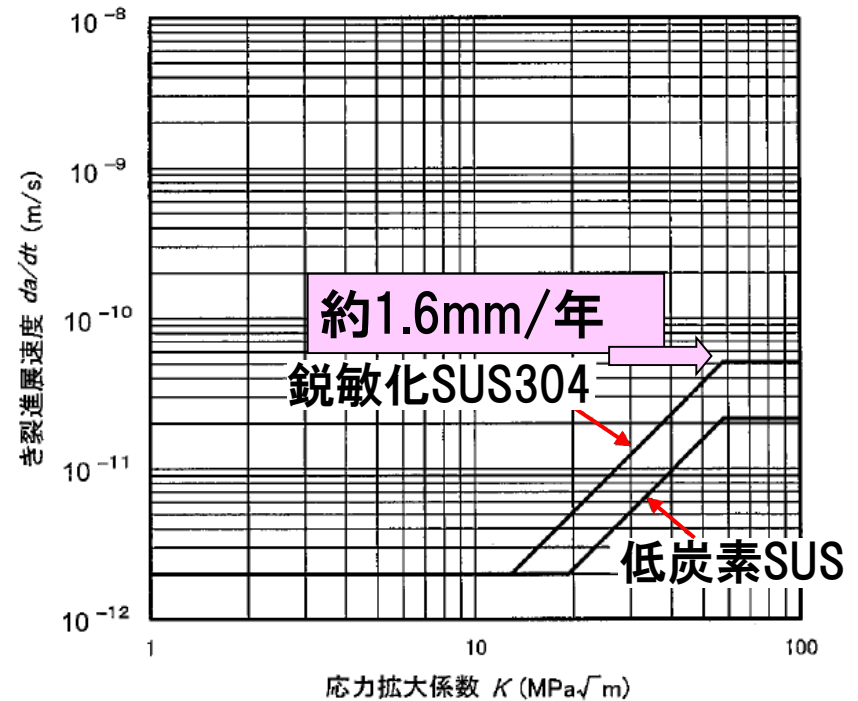
図 SCCの要因

※SCC: Stress Corrosion Cracking

- 維持規格ではECP低減効果を考慮した余寿命評価が可能
- き裂進展速度は、 $ECP \leq -0.1V(SHE)$ では未対策の1/10以下

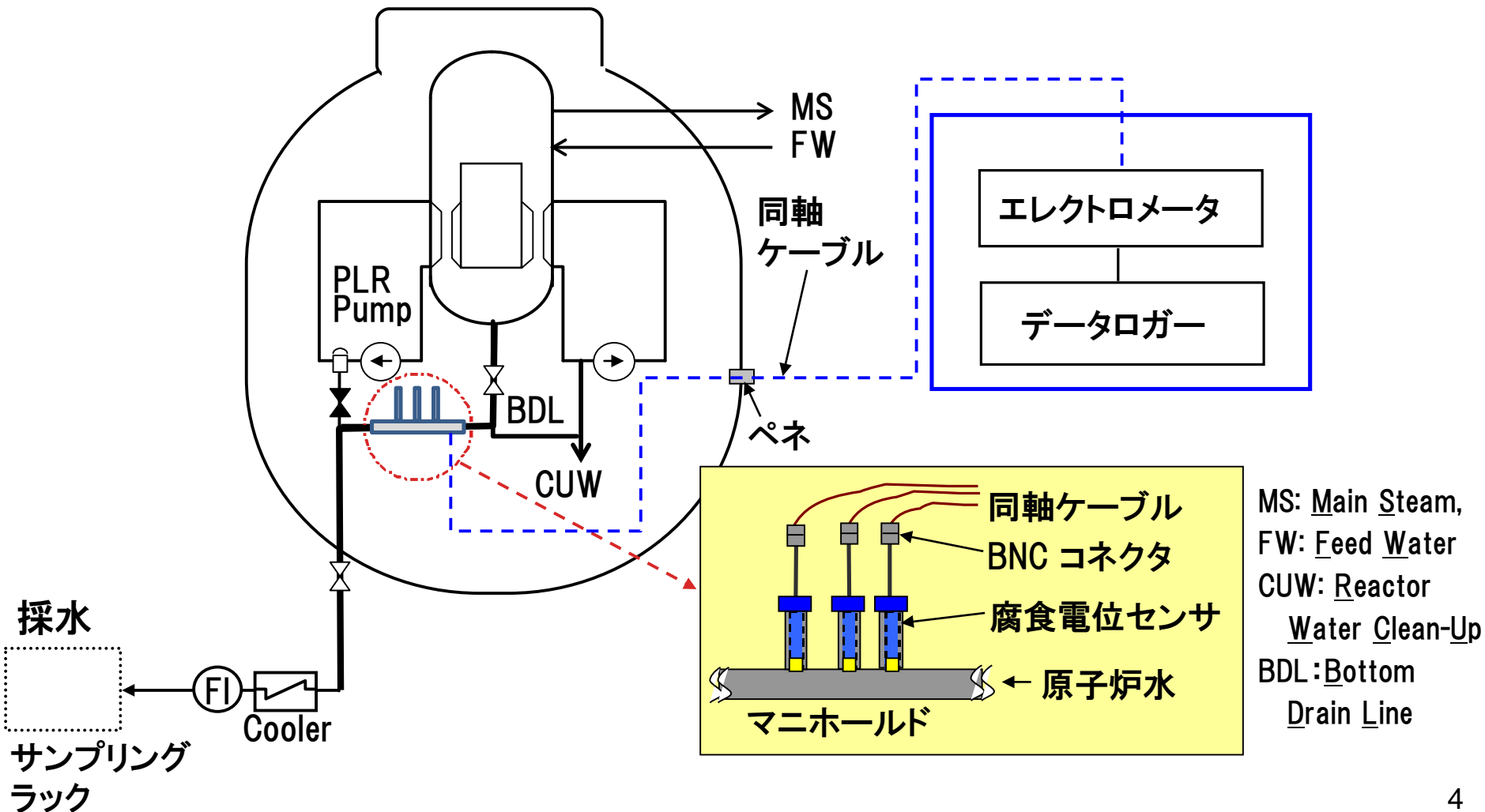


水素未注入時のき裂進展速度線図※  
( $ECP \geq 0.15V(SHE)$ 、導電率  $< 20 \mu S/m$ )



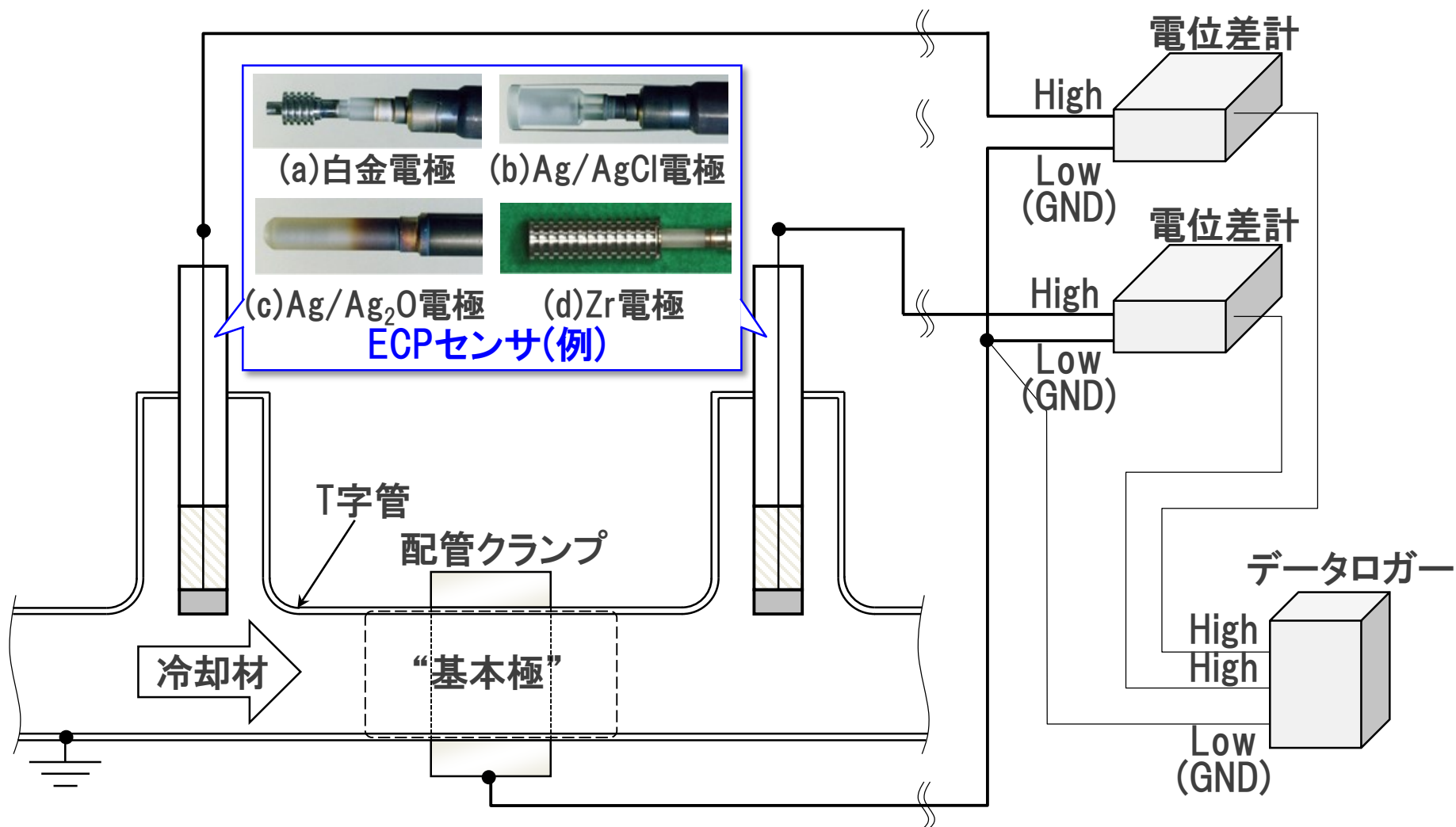
水素注入時のき裂進展速度線図※  
( $ECP \leq -0.1V(SHE)$ 、導電率  $< 20 \mu S/m$ )

## ■ボトムドレン配管にマニホールドを設置して腐食電位測定することにより原子炉底部の腐食電位を評価



# 代表的なECP測定系の構成

■ECPは、接地された配管(基本極と呼称)や構造材料を基準としたECPセンサの電位を測定して算出



## ECPは、測定対象に対するECPセンサ(参照電極)の電位から算出

$$\begin{aligned}
 \text{ECP} &= \phi_{\text{Obj,SHE}} \\
 &= \{ \phi_{\text{Obj,SHE}} - \phi_{\text{Sensor,SHE}} \} + \phi_{\text{Sensor,SHE}} \\
 &= - \{ \phi_{\text{Sensor,SHE}} - \phi_{\text{Obj,SHE}} \} + \phi_{\text{Sensor,SHE}} \\
 &= - \Delta V_{\text{Meas.}} + \phi_{\text{Sensor,SHE}}
 \end{aligned}$$

(1)測定された電位差

(2)SHE基準のセンサの電位

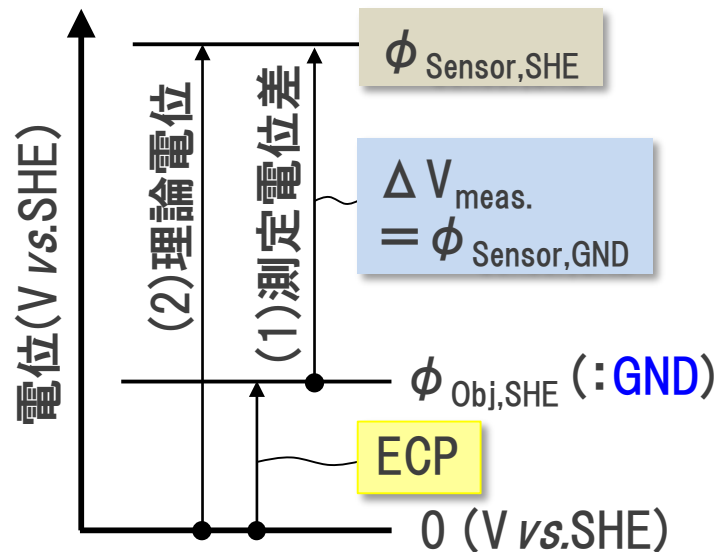


図 ECP算出方法

■ 炉内ECP測定には、①長寿命、②発生電位が高確度で安定、③H<sub>2</sub>有無不問、④不純物溶出なし、⑤長寿命核種生成僅少、⑥理論値算出可能 を満たすECPセンサが望ましい

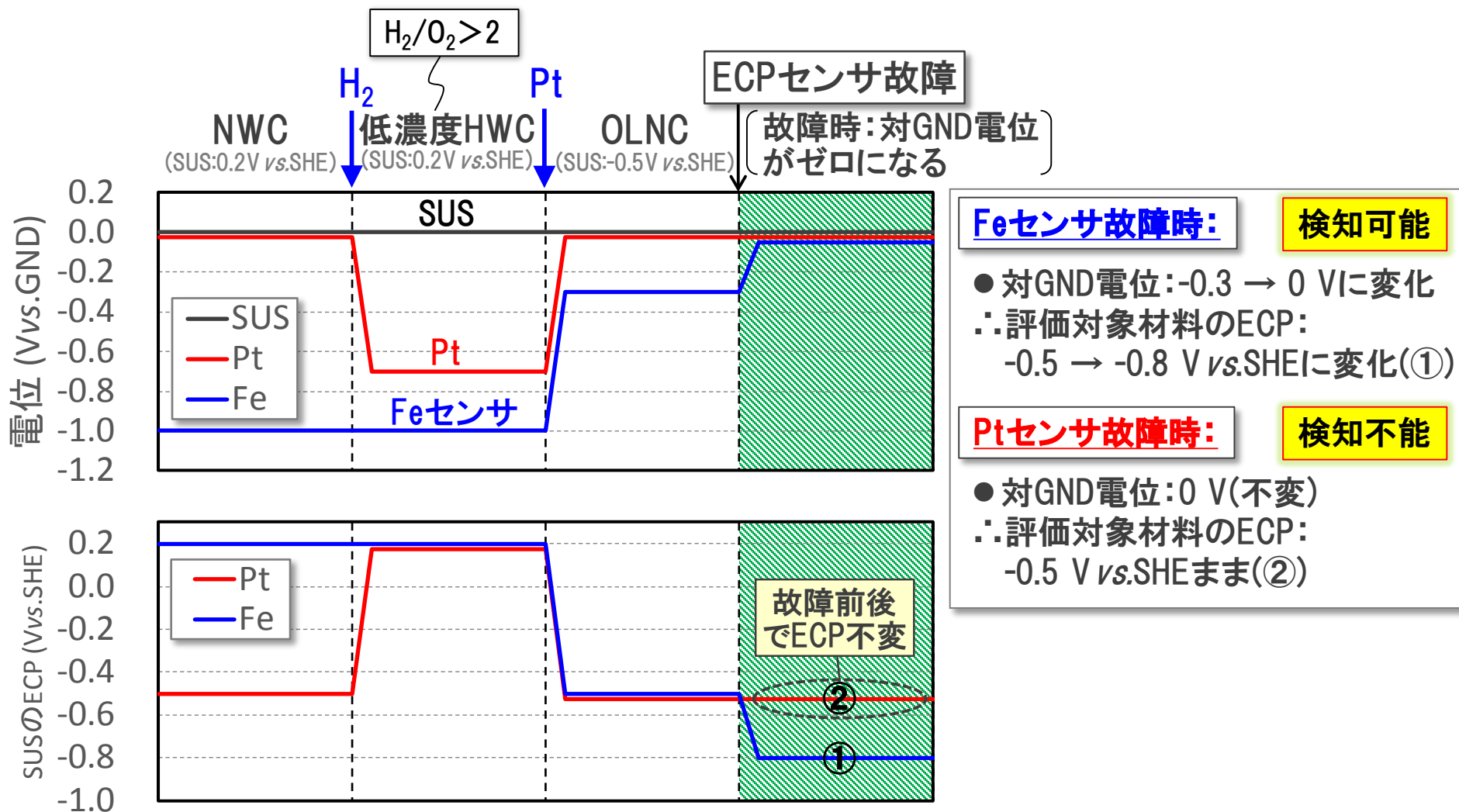
■ 冗長性を確保するため、複数本・複数部位での測定が望ましい

表 ECPセンサ一覧

センサ種別	メリット	デメリット
Pt型 	<ul style="list-style-type: none"> <li>長寿命</li> <li>高確度(H<sub>2</sub>過剰時のみ)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ≥ 2のときのみ機能</li> </ul>
Ag/AgCl型 	<ul style="list-style-type: none"> <li>NWC、HWC双方で機能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>電解質(AgCl)溶出</li> <li>電位がドリフト</li> </ul>
ジルコニア隔膜 Ag/Ag <sub>2</sub> O型 	<ul style="list-style-type: none"> <li>NWC、HWC双方で機能</li> <li>安定電位を発生</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>作動温度範囲あり</li> <li>比較的短寿命</li> <li>Agが放射化</li> </ul>
ジルコニア隔膜 Fe/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 型 	<ul style="list-style-type: none"> <li>NWC、HWC双方で機能</li> <li>安定電位を発生</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>作動温度範囲あり</li> <li>比較的短寿命</li> </ul>
Zr型 	<ul style="list-style-type: none"> <li>NWC、HWC双方で機能</li> <li>長寿命</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>理論値算出不能</li> </ul>

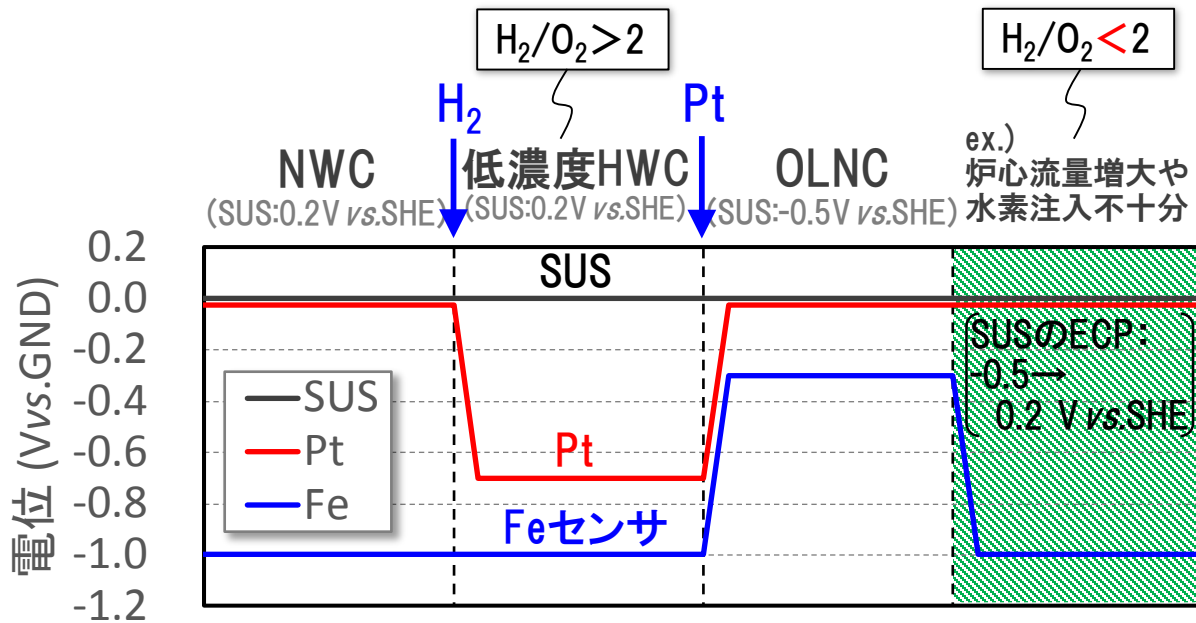


- Ptセンサ: 電位の経時変化からは機能喪失を検知できない
- Feセンサ: 対GND電位の経時変化から機能喪失を検知可能



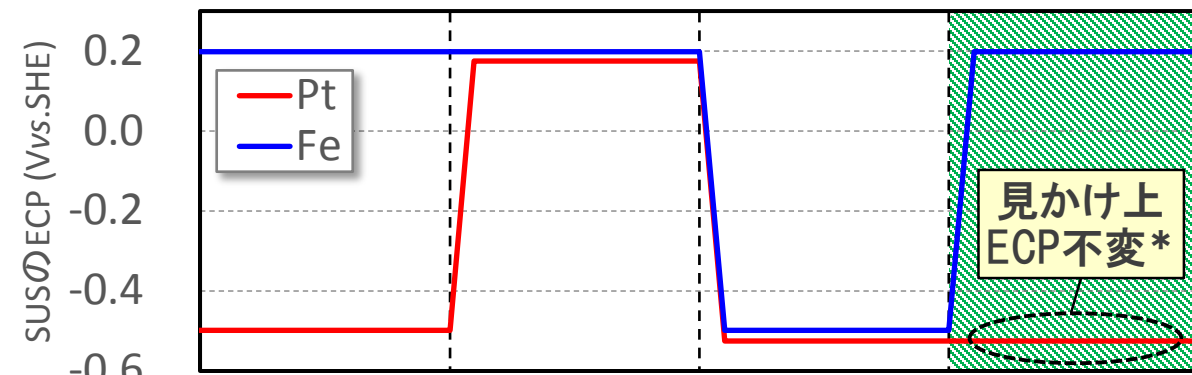
# OLNC適用時のECP測定におけるFeセンサのメリット (2/2)

- Pt型ECPセンサ: OLNC後の炉心流量変化によるECP変化検知不能
- H<sub>2</sub>過剰時に高確度なPtセンサ + H<sub>2</sub>無しで測定可能なFeセンサの併用が好ましい



**Ptセンサ:** 検知不能

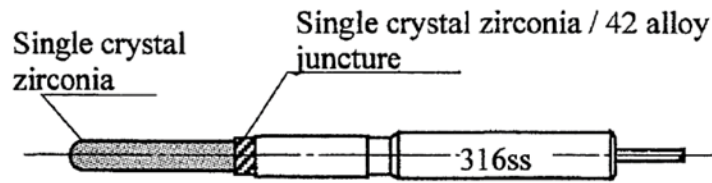
- OLNC適用時は、評価対象材料 (SUS)にPt付着
- このため、Pt型ECPセンサの対GND電位は、常に0 V vs. GNDとなる
- 結果、評価対象材料の見かけのECPは -0.5 V vs. SHEから不変



\*Ptの電位を-0.5V一定と仮定して評価した場合

# YSZ隔膜Ag/Ag<sub>2</sub>O型ECPセンサ\*

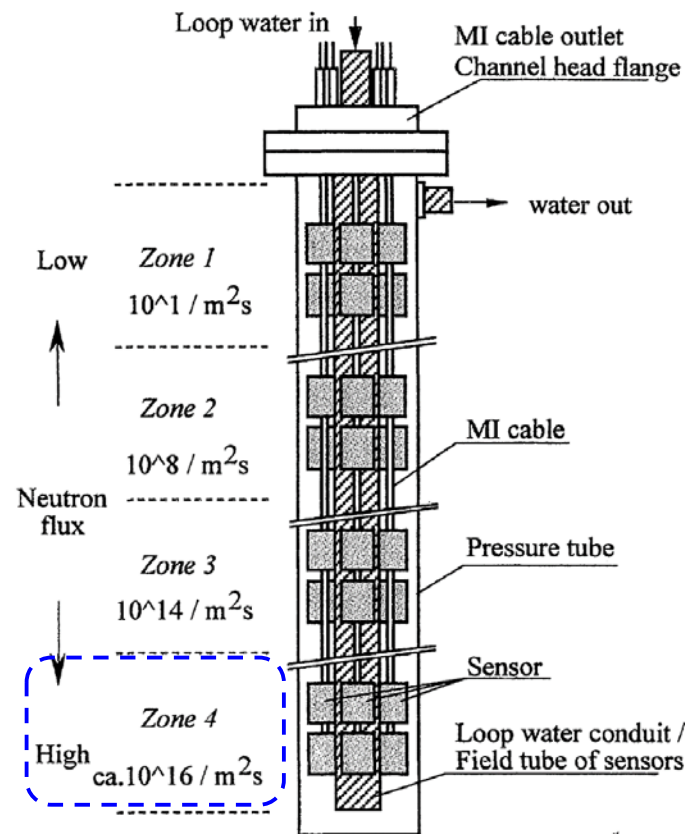
- 2000年代初頭、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)固体電解質膜を使用したジルコニア隔膜Ag/Ag<sub>2</sub>O型ECPセンサを開発
- LVR-15試験炉(チェコ)において、5ヶ月の浸漬試験を実施、期間中、8本中7本が機能維持したことを確認済



ジルコニア隔膜Ag/Ag<sub>2</sub>O型ECPセンサ  
試験炉での照射下浸漬試験結果

領域	ID	2月	3月	4月	5月	6月	電位出力
Zone 1	Z1	■	■	■	■	■	Yes
	Z2	■	■	■	■	■	Yes
Zone 2	Z3	■	■	■	■	■	Yes
	Z4	■	■	■	■	■	Yes
Zone 3	Z5	■	■	■	■	■	Yes
	Z6	■	■	■	■	■	Yes
Zone 4	Z7	■	■	■	■	■	Yes
	Z8	■	■	■	■	■	No

**Zone 4:**  
中性子束密度が  
実機炉心より大



24本のECPセンサを装荷した  
”アクティブチャンネル”のブロック図

\*Sakai et. al., 10<sup>th</sup> Int.l conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems(2002).

- Ag/Ag<sub>2</sub>O型センサの内部充填物を、AgとAg<sub>2</sub>OからFeとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に変更
- ラボ用試作品につき、ボディ内バウンダリ構造を簡略化

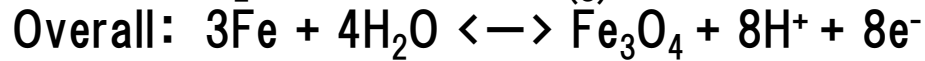
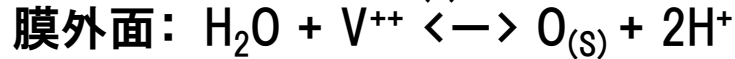
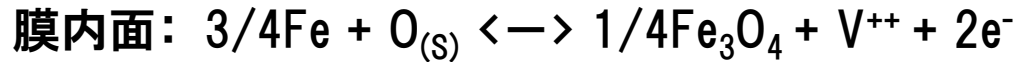


試作Feセンサの概観



試作Feセンサの外観

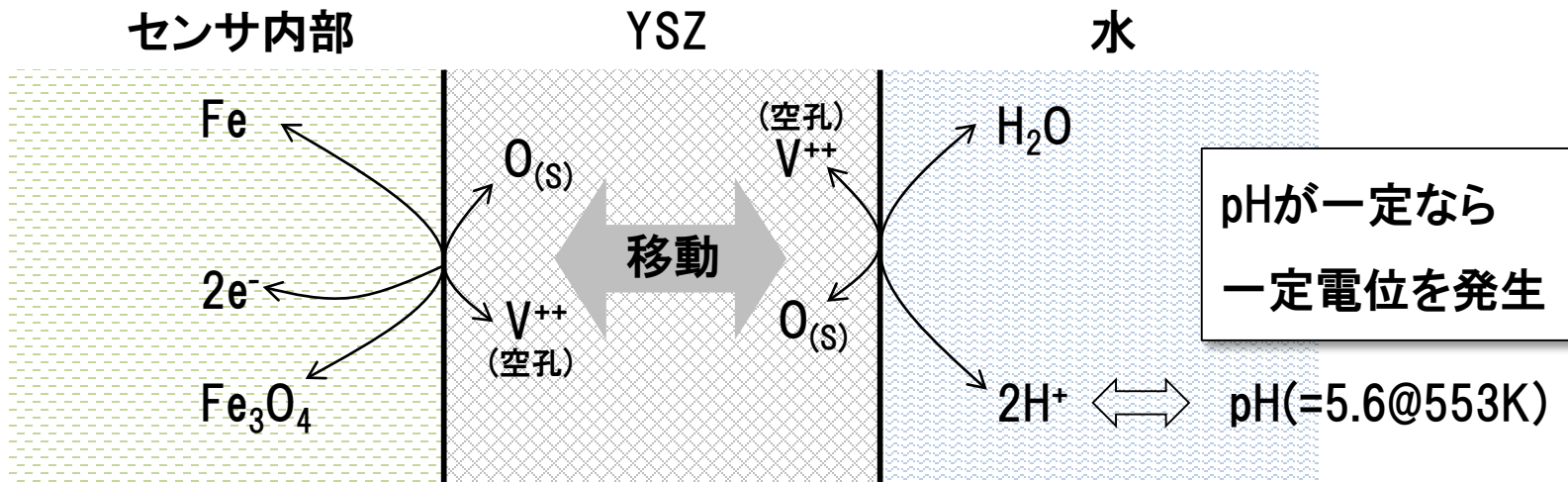
## ■pHが大きく変化しない条件の下、参照電極として使用可能



$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4} = E^0 - (2.303 \cdot 8.314 \cdot E^0 / 96500 \cdot \text{pH})$$

(  $E^0 = 0.073 - 0.00138 T + 0.000147 T \cdot \ln T$  ) ※1

$\text{V}^{++}$  : 原子空孔  
 $\text{O}_{(s)}$  : 固体中の酸素原子  
 $T$  : 温度(K)  
 $E^0$  : 標準電極電位

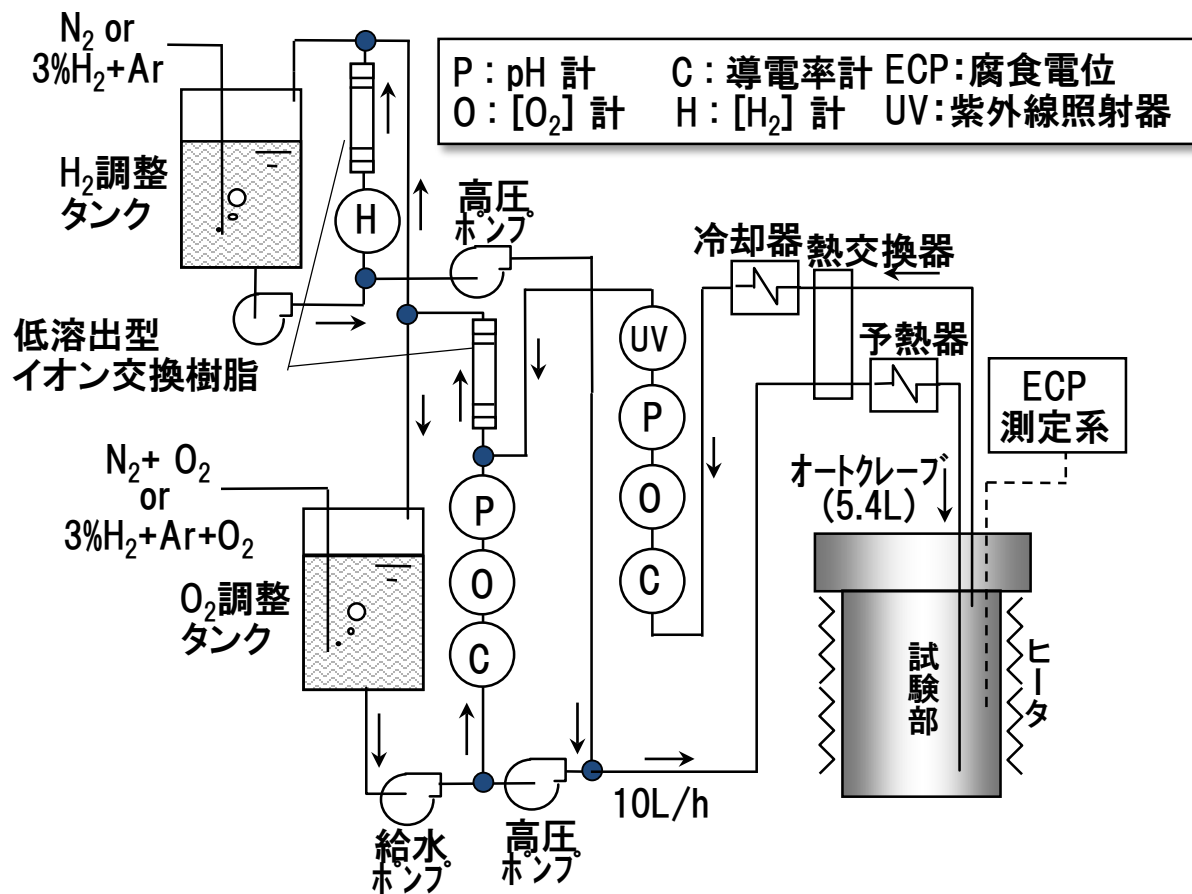


Feセンサの電位発生機構 ※2

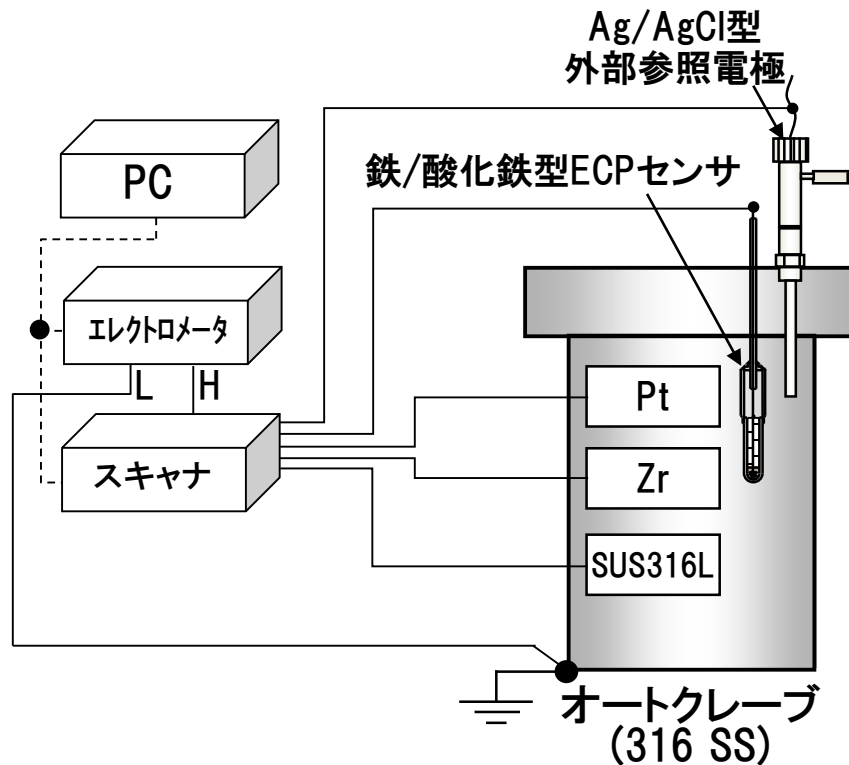
※1 S.A. Attanasio, D.A. Morton, M.A. Ando, "Measurement and Calculation of Electrochemical Potentials in Hydrogenated High Temperature Water, including an Evaluation of the Ytria-Stabilized Zirconia/Iron-Iron Oxide (Fe/Fe3O4) Probe as a Reference Electrode", CORROSION 2002, Denver, CO (2002)

※2 M. Sasaki, R. Shimizu, N. Ota, M. Nagase, M. Tachibana and K. Ishida, Proc. of 21th International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Sep. 9-14, 2018, San Francisco, CA, (2018).

## ■ O<sub>2</sub>濃度とH<sub>2</sub>濃度を別タンクで調整、H<sub>2</sub>ありの条件ではN<sub>2</sub>に替えてArベース3%H<sub>2</sub>を使用



- SHE補正のためにPtを、疑似参照極として純Zr電極を装荷
- 誤差低減のためA/C基準で測定する疑似差動式測定法※を採用



試験条件

パラメータ	設定値
温度(°C)	280
圧力(MPa)	8.0
流量(dm <sup>3</sup> /h)	10
電気伝導度(μ S/cm)	<0.1

## 【評価方法】

### ①性能確認-1:

H<sub>2</sub>のみ添加時のPtが理論値(=-0.5V vs.SHE)であるとして、Feセンサの発生電位を確認、理論値と比較

### ②性能確認-2:

H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>モル比0~10の範囲で、Feセンサで測定したSUS316L、Ptの電位を、SHE補正したAg/AgCl型外部参照電極で測定したSUS316L、Ptの電位と比較

### ③寿命確認-1:

SHE補正したAg/AgCl型外部参照電極でFeセンサの電位を測定、理論値と比較

### ④寿命確認-2:

長期に渡って安定な電位を発生する純Zr電極(疑似参照電極)の電位とFeセンサとの電位差の経時変化を確認



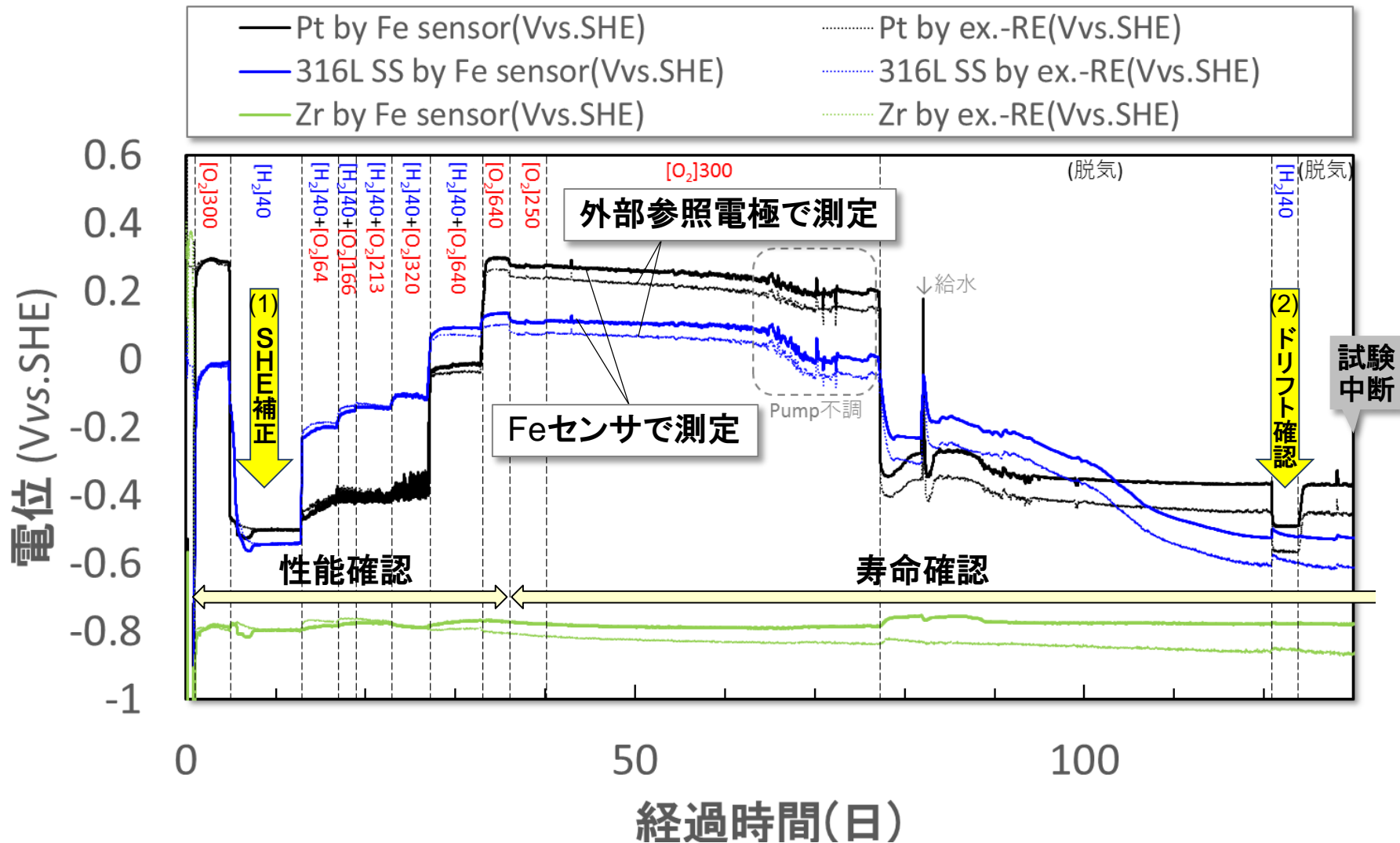
## ■短期の性能確認(#1-7)と長期寿命確認(#8)を実施

表 試験水質

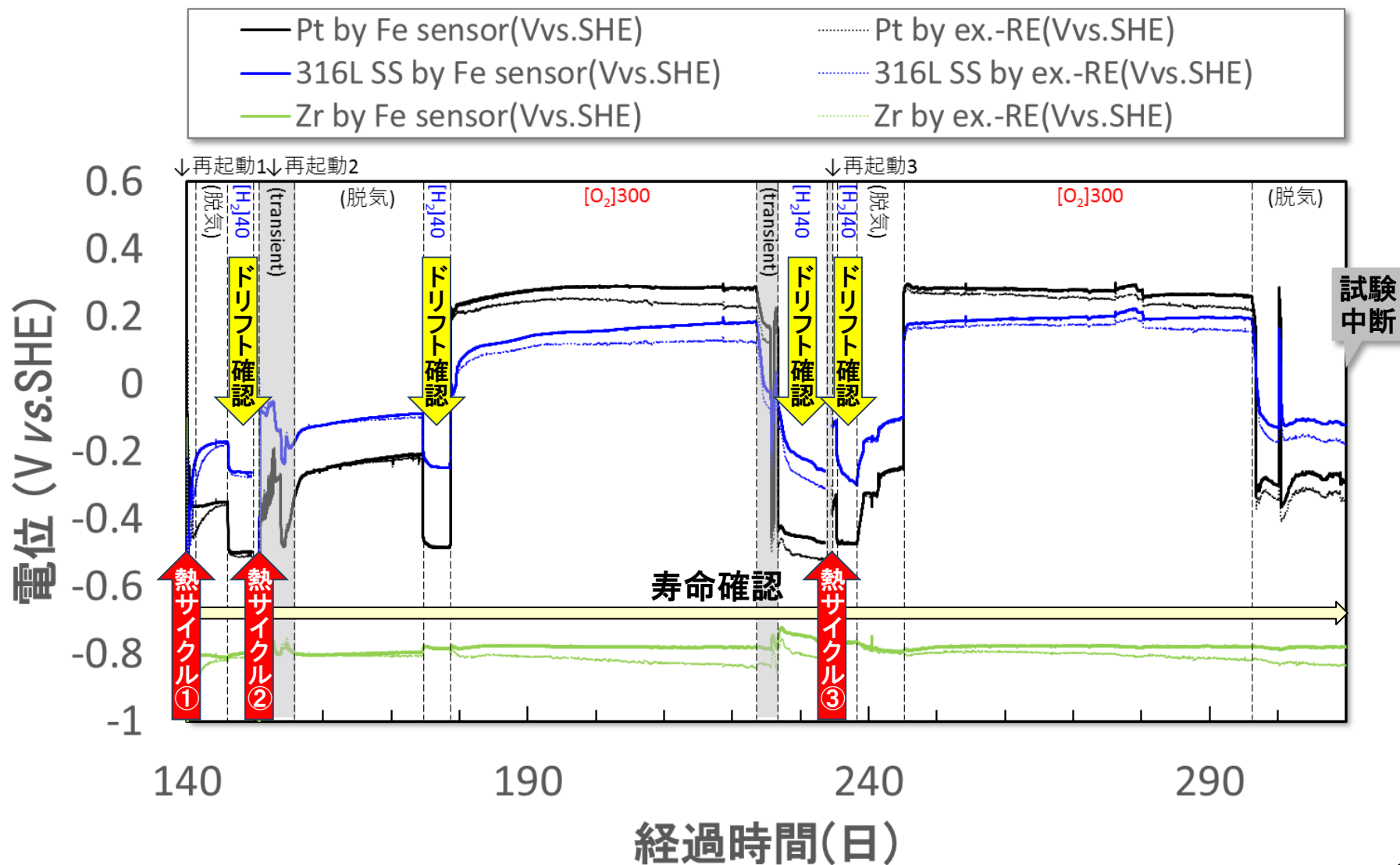
実施順	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> モル比	H <sub>2</sub> (ppb)	O <sub>2</sub> (ppb)	保持時間 (日)	目的
1	0	0	300	2	<b>性能確認</b> ・NWC模擬 ・Ptと比較してSHE補正 ・理論値とのズレ確認 ・モル比依存性を確認 ・外部参照電極と比較 ・[O <sub>2</sub> ] 640でのH <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> =0
2	>100	40	0	6	
3	10	40	64	4	
4'	3.9	40	166	2	
4	3	40	213	4	
5	2	40	320	4	
6	1	40	640	4	
7	0	0	640	4	
8	—	0 or 40	300 or 0	(機能喪失まで)	<b>寿命確認</b>

# 試験結果 (1/2) (~130日目)

- ◆ H<sub>2</sub>のみの条件で、(1)理論値からのズレ量、(2)長期の電位ドリフトを確認
- ◆ Feセンサでは外部参照電極よりも長期間に渡って安定して電位測定可能



## ◆ 途中3度の熱サイクル(降温→昇温)経験後も300日まで機能維持を確認



# ① 性能確認試験 (試験結果①)

- H<sub>2</sub>のみ添加時のPt、および疑似参照極(Zr)の双方でFeセンサの健全性を確認
- 3度の熱サイクルを経ても理論値±50mV内で理論電位を発生することを確認
- OLNC(起動後3ヶ月後からPt注入)効果確認に十分な耐久性を有することを確認

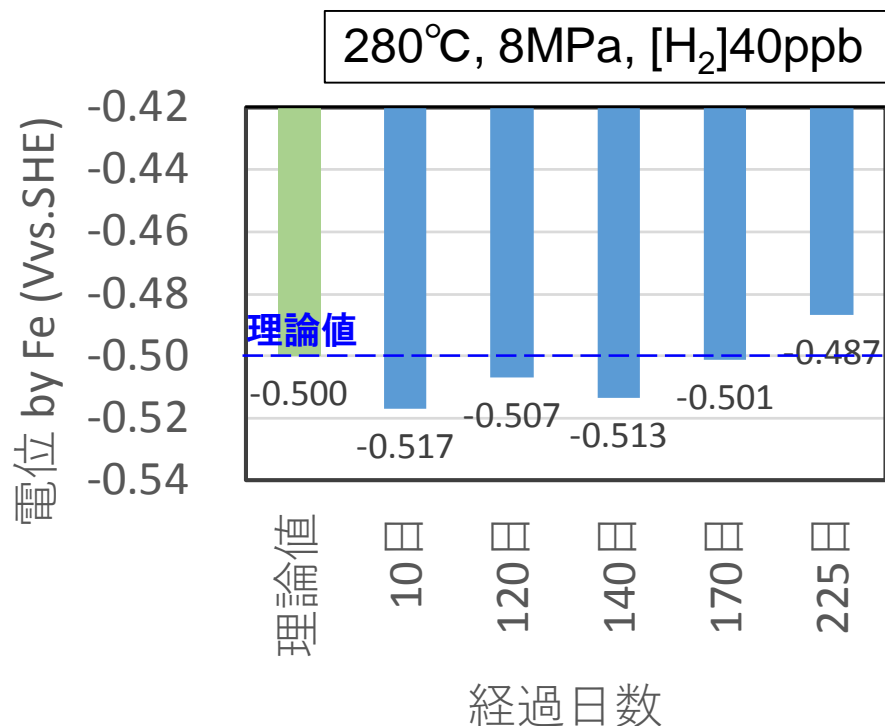


図 [H<sub>2</sub>]40ppb時のPtの電位

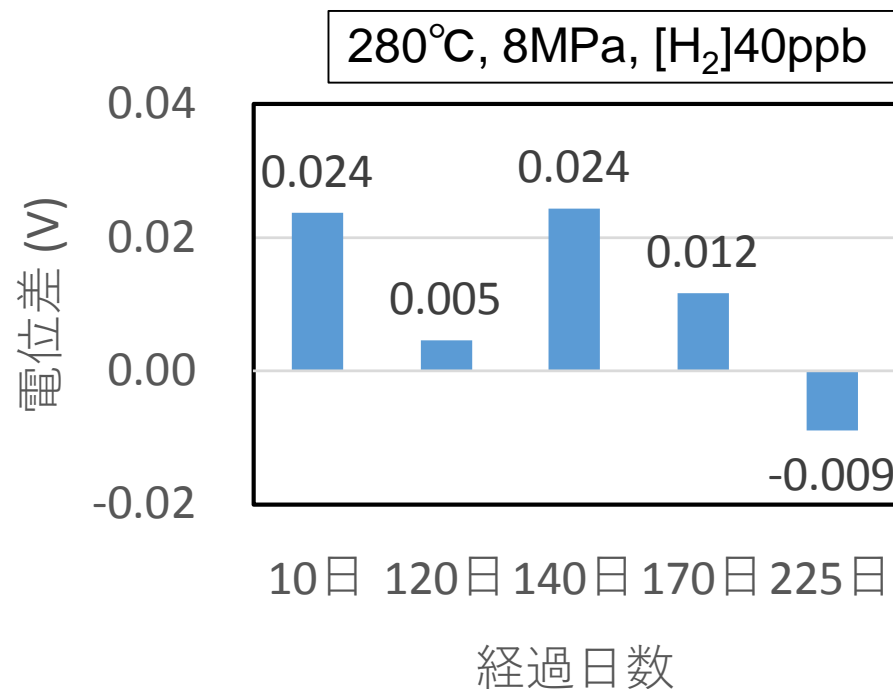
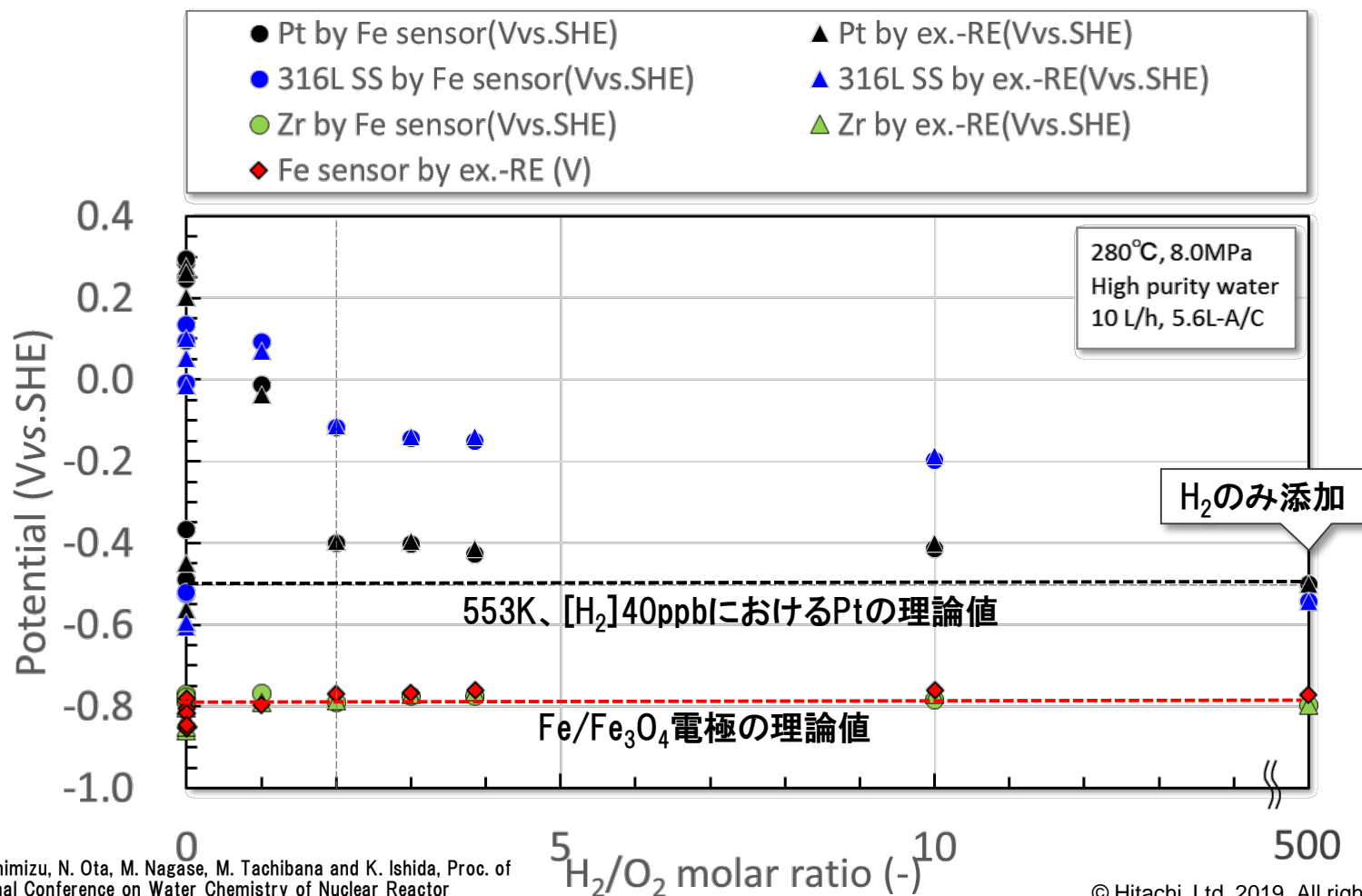


図 Feセンサと純Zr電極との電位差

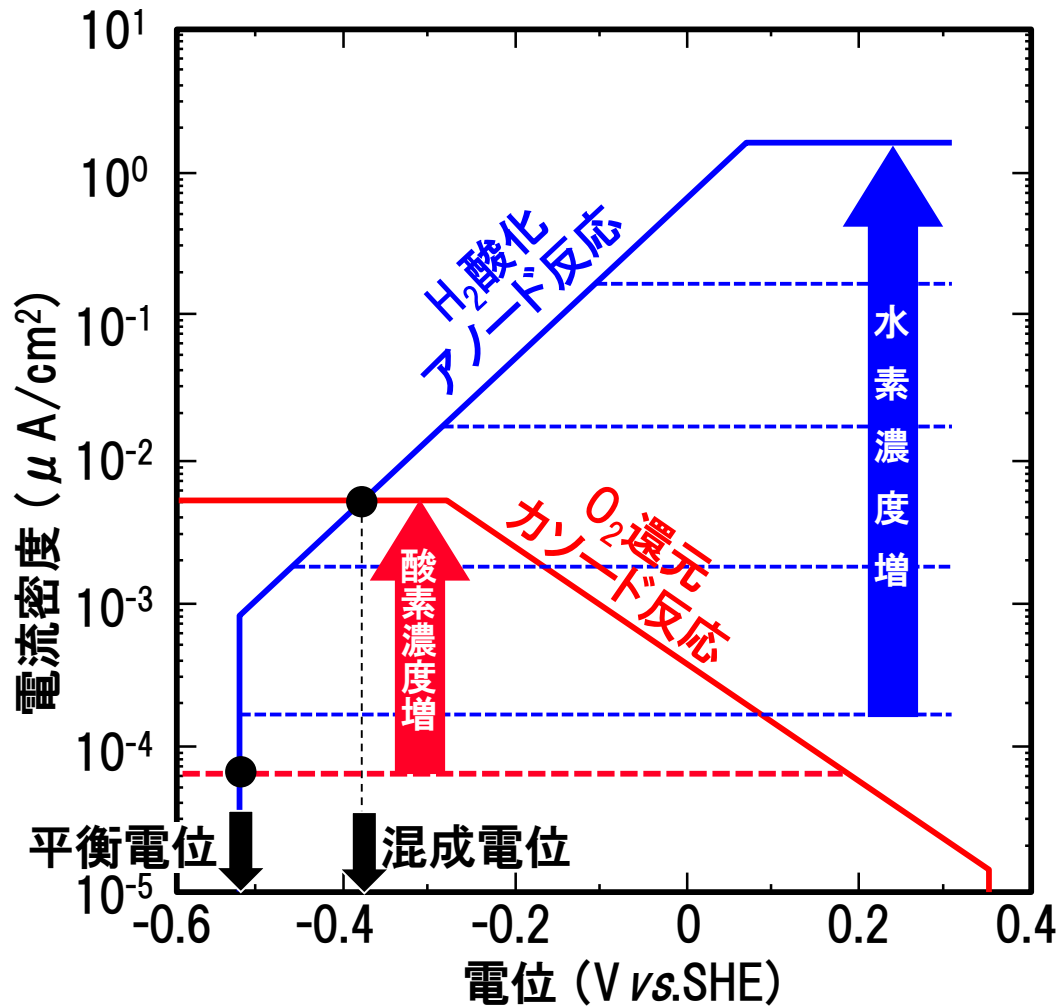
## ② 性能確認試験 (試験結果②)

- 水質影響確認試験の結果、Feセンサで測定したPtとSUS316LのECPは、全H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>モル比において、外部参照電極を用いて測定した値と良く一致
- Feセンサの電位に及ぼすH<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>モル比の影響は0.03V以下であり不変と見なせる
- Ptは、O<sub>2</sub>ありのとき、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=10でも理論値から約0.1V乖離 ⇒ 次頁



# O<sub>2</sub>混在による混成電位に起因した理論電位からの乖離

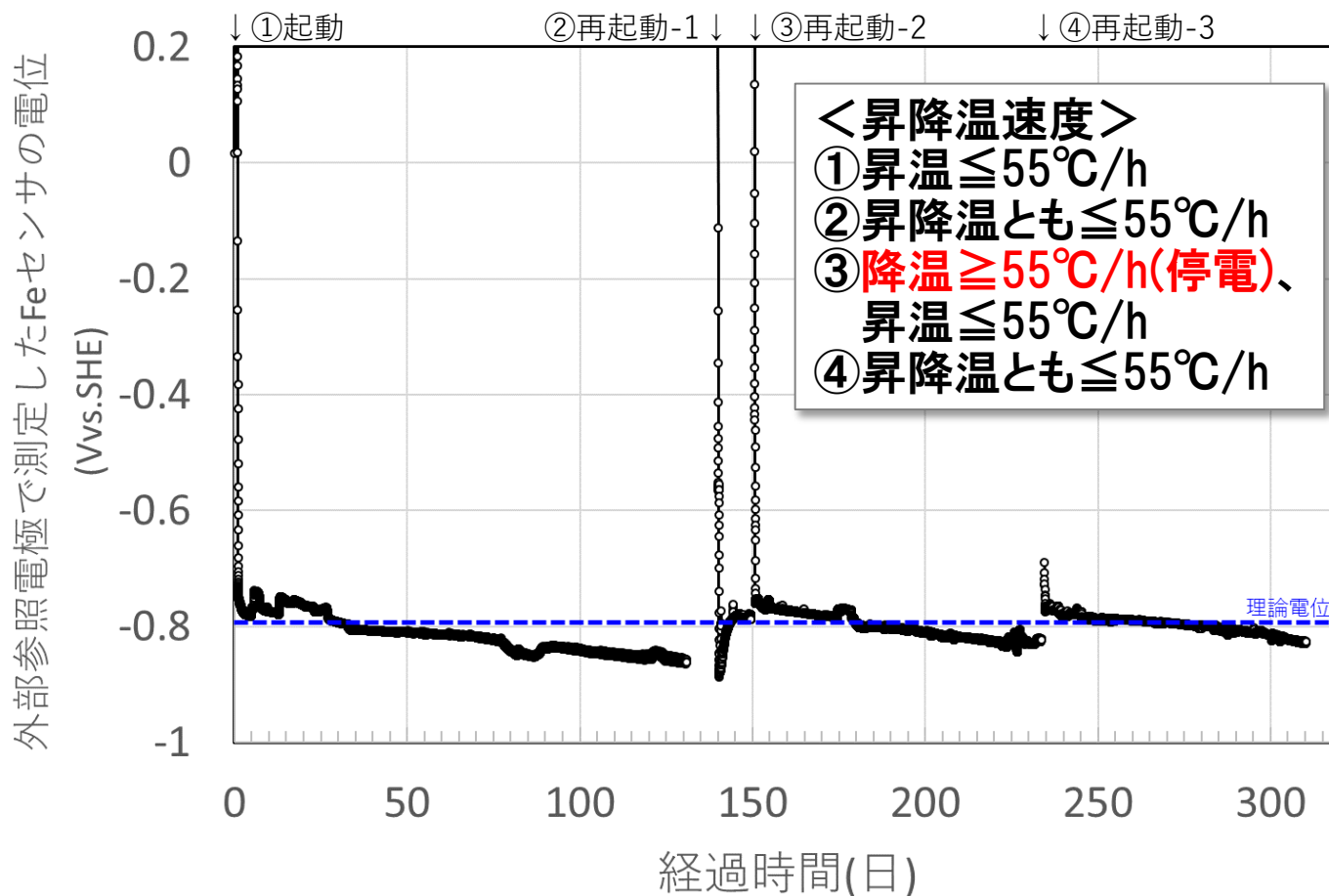
■H<sub>2</sub>添加時のPtの電位は、O<sub>2</sub>がある程度以上の濃度で共存するとO<sub>2</sub>濃度に応じて高電位化し、H<sub>2</sub>濃度を増加しても平衡電位まで低下しない



混成電位の模式図

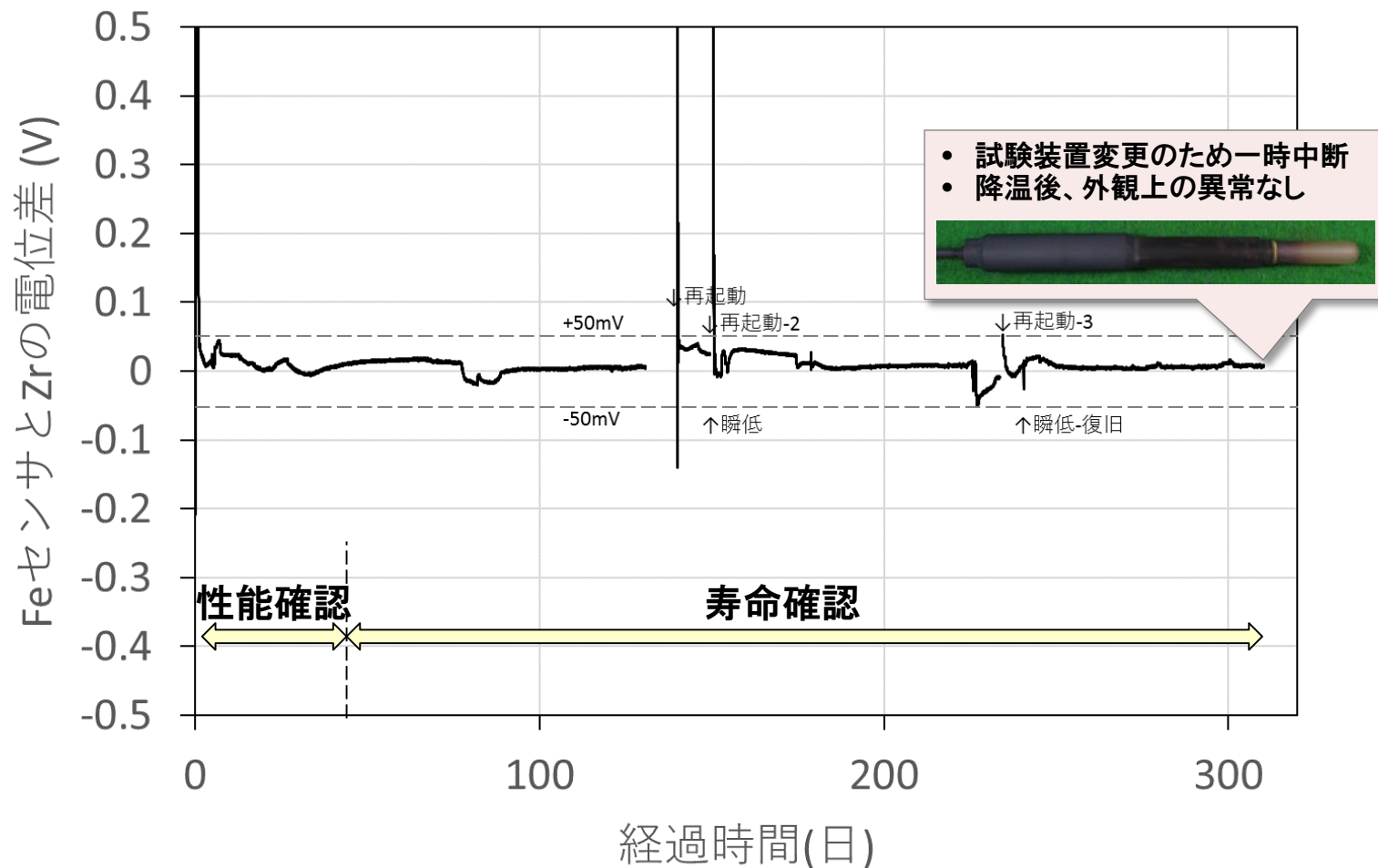
### ③ 寿命確認試験 (試験結果③)

■外部参照電極を基準として測定したFeセンサの電位は、徐々に低下  
(外部参照電極内のKCl濃度低下に伴う電位ドリフトと推定)  
⇒長期に渡って安定した電位を発生するZr擬似参照電極により長期安定性を確認



# ④ 寿命確認試験 (試験結果④)

■ Zr擬似参照電極で評価したFeセンサの長期電位安定性は(起動・再起動直後を除き)目標誤差範囲内( $\leq \pm 50$  mV)であることを確認





- 炉内ECP測定を目的として、鉄/酸化鉄型ECPセンサを開発中
- 試作品を用いた性能・寿命確認試験により、以下の結果を得た

## ① 性能

理論値との乖離量が目標範囲内( $\leq \pm 50$  mV)であることを確認

## ② 寿命

電位ゆらぎが目標範囲内( $\leq \pm 50$  mV)であることを、300日まで確認（※ 寿命評価試験は現在も継続中）

- 試作品による評価では目標を達成。

今後、さらなる長期耐久性の確認、流動振動評価、および、性能のばらつきの確認を実施していく。

**HITACHI**  
Inspire the Next 