

# 高温水化学センサーの動向

(財) 電力中央研究所 材料科学研究所  
橋本資教

## Contents

- 高温水のモニタリング
  - 腐食電位とは
  - ECP測定
  - 参照電極に要求される項目
- 高温水参照電極
  - Pt電極
  - PdH電極
  - Ag/AgCl電極
  - YSZ膜電極
  - W/WxOy電極
- 実機での適用例



2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

2

## 高温水のモニタリング

- 原子力発電所のプラント管理
    - 炉内の水質モニタリングが不可欠
  - 測定項目<sup>[1,2]</sup>
    - 腐食電位(ECP)：電位
    - pH:電位
    - 溶存酸素濃度(DO)：電流
    - 溶存水素濃度(DH)：電位
    - 導電率：インピーダンスなど
  - 求められる項目<sup>[2]</sup>
    - In-situ
    - リアルタイム
    - 高い信頼性
    - 高精度
- ➔
- 基本的に電気信号の計測
    - 今回は電位計測（特に腐食電位）に着目  
(例)BWRでは水素注入により炉内構造物のECPを <-230mV(SHE)に制御しIGSCCを抑制<sup>[3]</sup>

[1] 原子炉水化学ハンドブック, [2] IAEA – TECDOC-1303(2002), [3] Corrosion 47 (1991) 202

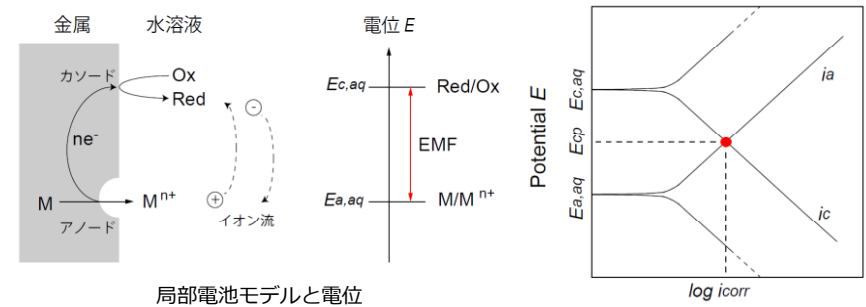
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

3

## 腐食電位(ECP)とは

- 腐食の局部電池モデル
  - アノード反応： $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
  - カソード反応： $Ox + ne^{-} \rightarrow Red$
- 平衡電位の差が起電力(EMF)となりイオン電流が流れる
- イオン電流が平衡する電位がECP



腐食電位と腐食電流の関係

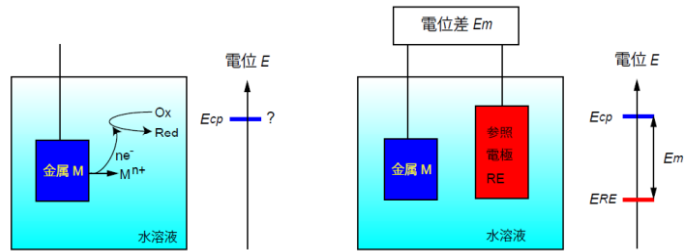
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

4

## ECPの測定

- 金属単極ではEcpを測定はできない  
EcpそのものはNernstの式で定義できる
- 参照電極を用いることで参照電極との電位差EmとしてEcpを測定できる  
参照電極の電位がわかれば金属のEcpがわかる  
→標準水素電極(SHE)を使えばEm=Ecpとして扱える  
電流を流さないために高入力インピーダンスの電位計が必要



2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

5

## 高温水中参照電極に要求される項目[a,b]

- 高温水中でのSHEを用いたECP測定  
→容易ではない(水素ガスの吹き込み等)
- 試験環境中で電位が定義される
  - SHE基準であることが望ましい
  - BWRでは最大288°C、9MPa
  - PWRでは最大360°C、17MPa
- 環境による影響を受けないこと
  - 高温、高圧、放射線照射等による影響
- 環境に影響を与えない
  - 参照電極容器の破損による内部の電解質の漏れい  
→全固体式、内部物質を可能な限り少なくする
- 寿命が長い
  - 1年(1サイクル)以上電位が安定で、ドリフトも小さい

[a] 日本原子力学会誌 51 (2009) 557, [b] Corrosion 34 (1978) 75.

2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

6

## 白金電極

- 白金が水素電極として動作[a]
- 指示する電位を直接SHE基準で記述可能
- DHが既知で、DOより化学量論的に過剰な場合
- PWRの1次系およびBWRのHWC環境で使用[a,b]
- PWR1次系: DH10数ppm程度
- BWR HWC: DH数100ppb程度

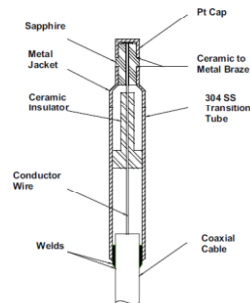
### 電極電位[a]

$$E_{\text{hydrogenelectrode}}^{\text{SHE}} = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log f_{\text{H}_2} - \frac{2.303RT}{2F} \text{pH}$$

$$E_0 = 0, f_{\text{H}_2} = \text{フガシティー}$$

- 水質によっては絶縁体(サファイア)が溶出

- 電極を小型化[d]
- 絶縁体表面をコーティング[e]



GE型Pt電極[c]



Halden型Pt電極[d]

[a] EPRI NP-7412, [b] corros.2002,02517, [c] Proc. 12<sup>th</sup> env.degra. of mat. in nuclear power system - water reactors-, pp.3-17(2005), [d] 6<sup>th</sup> ANS int. topical meeting on NPIC & HMIT 2009 on CD-ROM, [e] M. Sakai et al., Proc. 10<sup>th</sup> Int.conf.on env.degra. of mat. in nuclear power system - water reactors- (2001).

2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

7

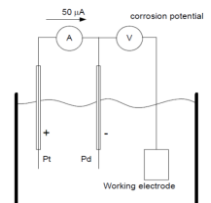
## パラジウム水素化物電極

- Pd電極部をカソード分極し水素ガスを発生  
→水素電極として取り扱い可能  
→簡単な構造
- 電極電位[a]

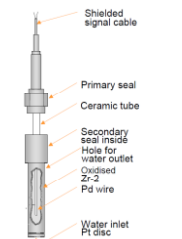
$$E_{\text{Pd-H}} = -\frac{1}{F} \left( \bar{\mu}_{\text{H}_2, \text{sol.}}^0 / 2 - \bar{\mu}_{\text{H}^+, \text{sol.}}^0 \right) - \frac{RF}{2F} \ln p_{\beta\alpha} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

Pd-H合金の組成と温度で決まる項

- Halden reactor projectにてIn-core 参照電極の候補として検討[b]
- 高温でより安定なPdAg合金を使用した例も報告されている[c]



PdH電極の原理[b]



Halden型PdH電極[b]

[a] J.Electrochem.Soc.127,1745(1980), [b] 6<sup>th</sup> ANS int. topical meeting on NPIC & HMIT 2009 on CD-ROM, [c] Us patent 4290872.

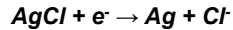
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

8

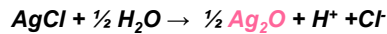
## Ag/AgCl電極[a]

- 非常に幅広く利用されている電極
  - 広い温度範囲で電位が定義される
- 電極プラグの配置位置
  - 内部参照型：高温水中に配置
  - 外部参照型：高温水から隔離
- 反応式



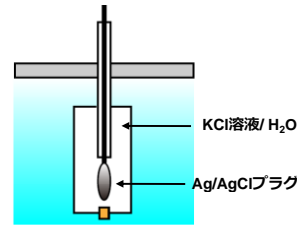
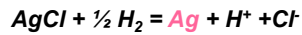
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log[\text{Cl}^-]$$

- 高温水中での電極プラグが熱加水分解

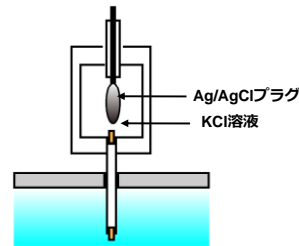


→Ag<sub>2</sub>Oは160°C以上でAgとO<sub>2</sub>に分解  
→Agプラグが溶出し、電位が不安定に

- 溶存水素が存在する場合[b]



内部参照電極



外部参照電極

[a] Corros. 34, 75 (1978). [b] EPRI NP-5155  
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

9

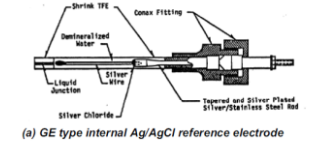
## 内部参照Ag/AgCl電極[a]

- 内部溶液はKCl溶液もしくは純水
- 熱力学的な対応がよい
- 電極電位[b]

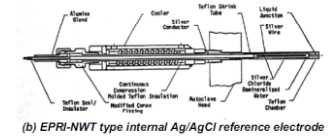
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log[\text{Cl}^-]$$

$$E_0 = 0.2376 - 5.378 \times 10^{-4}(T - 273) - 2.373 \times 10^{-6}(T - 273)^2$$

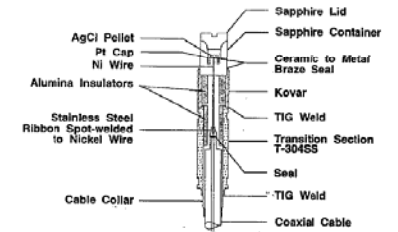
- 高温水中で電極筐体が破損  
→電極プラグおよび電解質の漏洩
- 他の電極と比較して寿命が短い
  - 数か月から1年程度



(a) GE type internal Ag/AgCl reference electrode



(b) EPRI-NWT type internal Ag/AgCl reference electrode



内部参照Ag/AgCl電極[a,c]

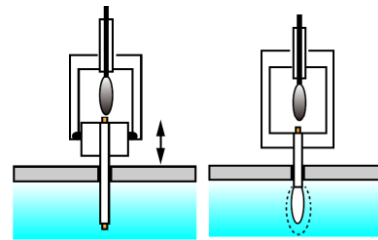
[a] EPRI NP-7412 [b] J. Phys. Chem. 64 (1960) 652, [c] Corros. 47(1991) 202.  
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

10

## 外部参照Ag/AgCl電極

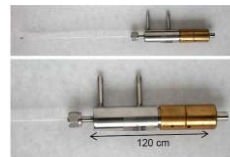
- 電極プラグを環境から隔離
  - キャピラリーを使用し、環境と接触
- 寿命が長い
  - 試験中にプラグ、KCl溶液の補充が可能
- 圧力の補償
  - 圧力平衡型 (EPBRE) [a,b,c]: 環境と等圧
  - 圧力非平衡型: 環境より低圧
- 液絡間ポテンシャル等の補正が必要[a,b]
  - 液絡部の温度差によるポテンシャル
  - 液絡部の濃度差によるポテンシャル
  - 液絡部の圧力差によるポテンシャル
- 電極電位(0.1 M KCl Macdonald 式[b])



ピストン型      テフロン変形式

EPBREの構成

(a) ピストン式[a,c], (b) テフロン変形式[b]



EPBRE[c]

$$E(\text{she}) = E_m + 0.287 - 1.00 \times 10^{-3} \Delta T + 1.74 \times 10^{-7} \Delta T^2 - 3.03 \times 10^{-9} \Delta T^3$$

$$\Delta T = T - 25 \quad E_m: \text{他の参照電極基準の測定値}$$

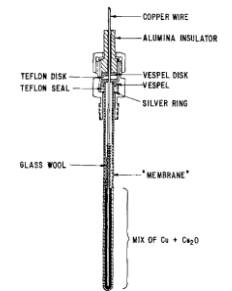
[a] Corros. 59, 162 (2003), [b] EPRI NP-2806, [c] Electrochemistry in LWR, EFC49 (2007).  
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

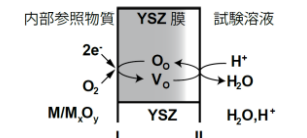
11

## イットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜電極

- すべて固体で構成
  - 酸素交換膜: YSZ膜
  - 内部参照物質: 金属/金属酸化物
    - Ag/Ag<sub>2</sub>O [a,b]  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$
    - Hg/HgO [b]  $\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
    - Cu/Cu<sub>2</sub>O [b,c]  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
    - Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [c]  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$
    - Ni/NiO [d]  $\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$
- 管内を濡らさないため感応部を限定できる
- シールの組み立てが容易
- YSZの酸素伝導を利用[a]
  - (I)  $1/y\text{M}_x\text{O}_y + \text{V}_o + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_o + x/y\text{M}$
  - (II)  $\text{V}_o + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_o + 2\text{H}^+$
  - $\text{M}_x\text{O}_y + 2y\text{H}^+ + 2ye^- \rightleftharpoons x\text{M} + y\text{H}_2\text{O}$



YSZ電極の構造[b]



V<sub>o</sub>: YSZ格子中の酸素空孔, O<sub>o</sub>: 格子のアニオンサイドでの酸素イオン  
YSZ電極モデル

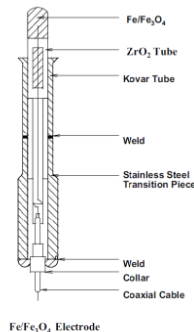
[a] J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 1025 [b] J. Electrochem. Soc. 132, 1866 (1985), [c] EPRI NP-7412, [d] EFC49 (2007).  
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

12

## YSZ電極の特性

- 酸化還元反応や水質変化に対して電位が安定<sup>[a,b]</sup>
  - アルカリ側でも動作する
  - ガラスpH電極とは異なる
  - 超臨界水中、地殻中でも使用可
  - pHが変化する環境では電位が変化
- YSZの温度特性により120-180℃以上で安定に動作<sup>[a]</sup>
- YSZ管をそのまま取り付けることが困難な場合
  - YSZ管と熱膨張率に近い金属管(Kovar<sup>®</sup>等)を接合
  - ろう付け部の腐食が懸念
    - 耐食性の高いろう剤の導入(Tiろう)<sup>[d]</sup>
    - ろう付け部をコーティング(ZrO<sub>2</sub>など)<sup>[e,f]</sup>
- 電極の寿命が予測しにくい
  - 数週間～数年とばらつきがある<sup>[c,e]</sup>
  - 温度変化に伴うサーマルショック<sup>[f]</sup>等



金属管と接続したYSZ電極 [c]

[a] J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2122, [b] Anal. Chem. 55 (1983) 2426, [c] Proc. 12<sup>th</sup> env.degra. of mat. nps, pp.3-17(2005), [d] J. Electrochem. Soc. 131(1984) 1017, [e] Corrosion 2006, 066001, [f] US patent #6411667.

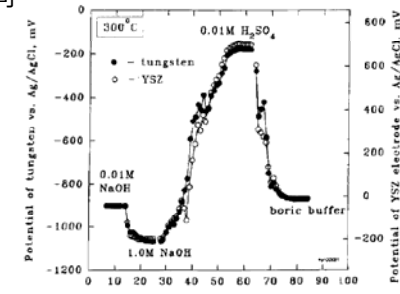
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

13

## タングステン/タングステン酸化物電極

- 高温水中でpH電極として動作<sup>[a][b]</sup>
  - 実験室レベルではBWR,PWR環境で使用可
- 他の参照電極と指示する電位が対応
- 固体型であるYSZ膜電極との比較
  - 幅広い温度領域で使用可能  
室温から300℃
  - 電極の作製がさらに容易  
金属酸化物をコーティングした金属電極
  - 機械的強度が高い
- 電極反応に伴う溶出が少ない



W/WxO<sub>2</sub>とYSZ膜電極電位の対応<sup>[a]</sup>



[a] J. Electrochem. Soc.141,3002(1994). [b] Proc. the U.S. NRC/EPR/ANL Heated Crevice Seminar, p187.

2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

14

## 参照電極のまとめ

電極配置	外部		内部			
	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Pt	PdH	YSZ膜	W/WO
熱力学的な正しさ	△	○	○*	△	○	△
製作性	△	△	○	○	○	○
耐久性	○	×	△	△	△	○
操作性	○	○	△	△	○	○

- ：現状の手法で適用可能
- △：適用範囲が限定される
- ×：不適用
- \*：水素が供給される環境に限る

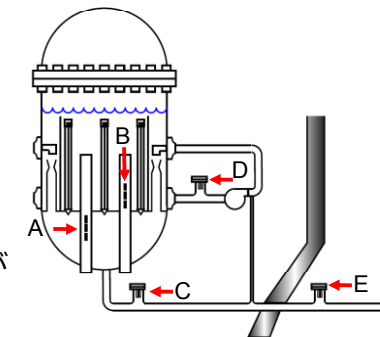
2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

15

## BWRにおけるECP測定

- ECP測定  
参照電極と構造材料(作用電極)の電位差を測定
- 大まかに5つの領域でECP測定を実施(本数はGEの使用例<sup>[a]</sup>)
  - A) 下部プレナム部…2-3本
  - B) ボトムコア部…2-3本
  - C) ドレインラインフランジ…4本
  - D) 再循環フランジ…3本
  - E) 原子炉冷却水浄化部…4本
- 多数の参照電極が必要  
信頼性の向上により費用の削減が可能



米国BWRにおけるECPセンサーの配置

[a] Proc. 12<sup>th</sup> env.degra. of mat. in nuclear power system - water reactors - pp.3-17(2005).

2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

16

## 実機での使用事例

### 国内BWRでの事例[a]

電力会社	プラント	型	電極位置	参照電極
日本原電	敦賀 1	BWR-2	LPRMH	ECP1,ECP2
			BD	ECP1,ECP2
			AC	ECP1
日本原電	東海 2	BWR-5	BD	ECP1,ECP2 ECP4
中国電力	島根 1	BWR-3	BD	ECP1
東京電力	柏崎刈羽 7	ABWR	BD	ECP1

AC:オートクレーブ, BD:下部ドレイン, LPRMH:局所出力範囲モニター筐体,

ECP1:Ag/AgCl, ECP2:Pt, ECP3:YSZ(Cu/Cu<sub>2</sub>O), ECP4:YSZ(Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

### 国外での事例

機関	電極位置	参照電極
GE[b]	in-core,in-pipe	ECP2,ECP4
Studsvik[c]	in-pipe	ECP2
	バイパス	ECP1

実機ではAg/AgCl, Pt, 各種YSZ参照電極が用いられる

[a] IAEA-TECDOC-1505(2006), [b] Int. Corros. Conf. Ser., 2006, 066001, [c] studsvik/ex-89/43 (1989)  
2011/6/28 「水化学部会」第13回定例研究会

17

## まとめ

- 高温水モニタリング用の参照電極の特徴等について紹介した
- 実機での使用事例を紹介した

2011/6/28

「水化学部会」第13回定例研究会

18