

高温純水中の電気化学測定

(株)日立製作所 日立研究所 石田一成

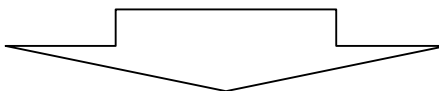
内容

- 1 高温純水中での電気化学測定の必要性
 - ・腐食環境緩和効果の確認、評価
 - ・水質測定精度の向上
- 2 腐食電位測定技術
 - ・腐食電位センサ
 - ・実機での腐食電位測定方法及び実績
- 3 新型腐食電位センサの開発
 - ・Zr電極
- 4 分極測定技術
 - ・高温純水中での分極測定方法
 - ・各種鋼材のアノード、カソード分極測定データ

1 高温純水中での電気化学測定の必要性

炉内予防保全

- 炉内機器の損傷： 多額の対策費とプラント停止期間の長期化
- 材料損傷(SCC)機構： 根本的な理解が重要、研究進行中

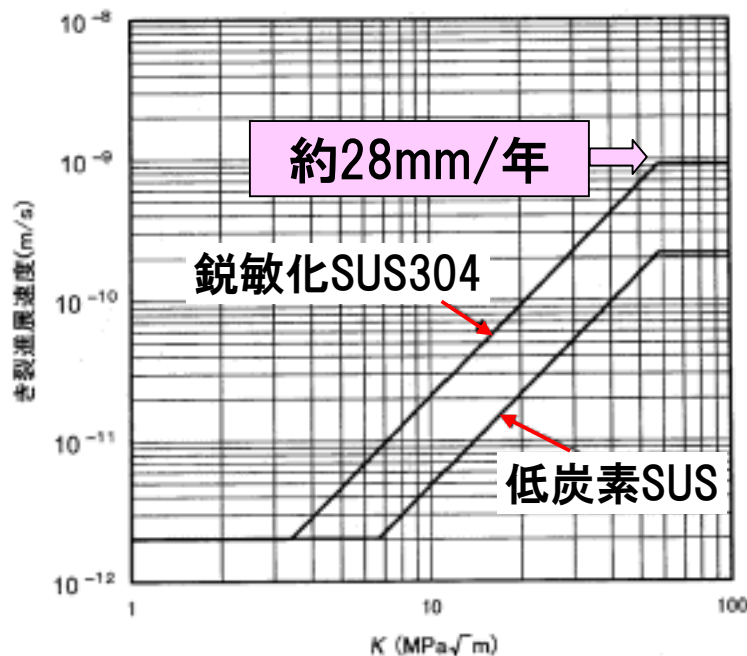


■ 対策の考え方

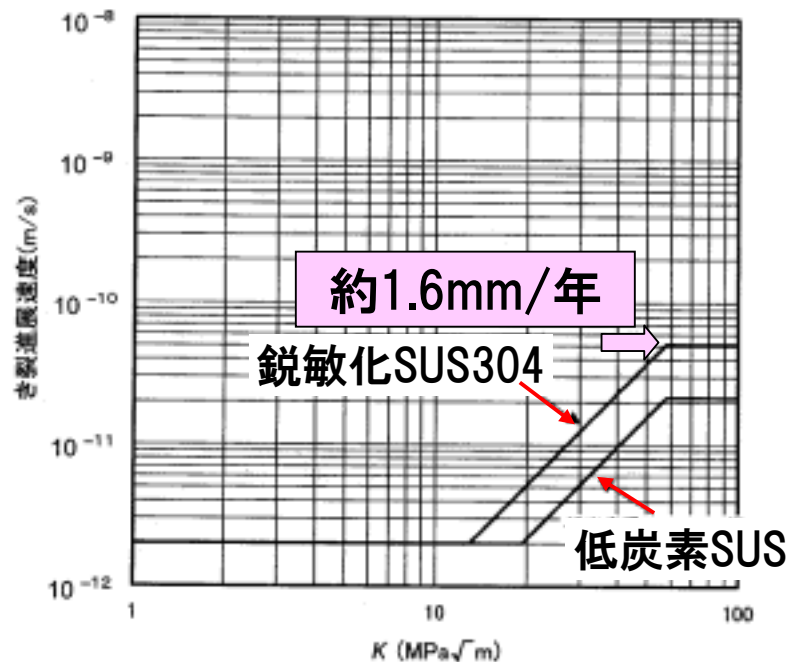
部位	対策
圧力境界部位、炉心支持部、安全系	腐食環境緩和と応力改善の両面から多重効果を期待
補修、取替え困難箇所	
多重効果を期待できない箇所	経済性を考慮して適用可能技術で対応

腐食環境緩和技術適用の効果

- 維持規格では腐食電位低減効果を考慮した余寿命評価が可能
- き裂進展速度は腐食電位 $\leq -0.1V(SHE)$ により未対策の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 $< 20 \mu S/m$)

腐食環境緩和効果の確認、評価

■直接測定による確認

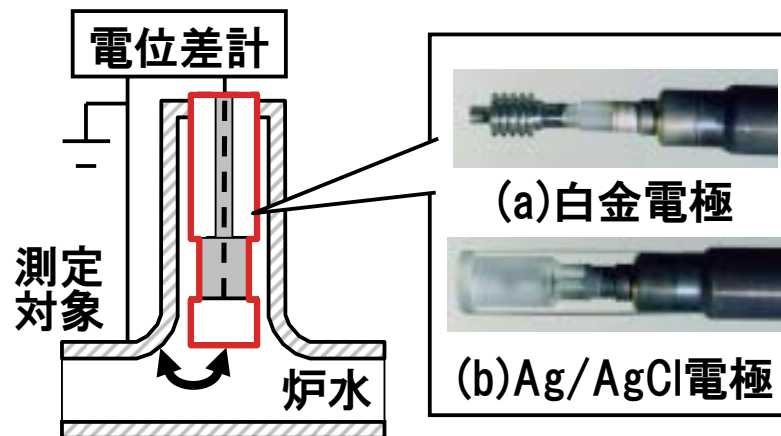
- ・測定対象近傍に参照電極を設置し、電位差測定することで腐食電位(ECP)を求めることにより確認
- ・但し、すべての部位を測定することは経済的に困難



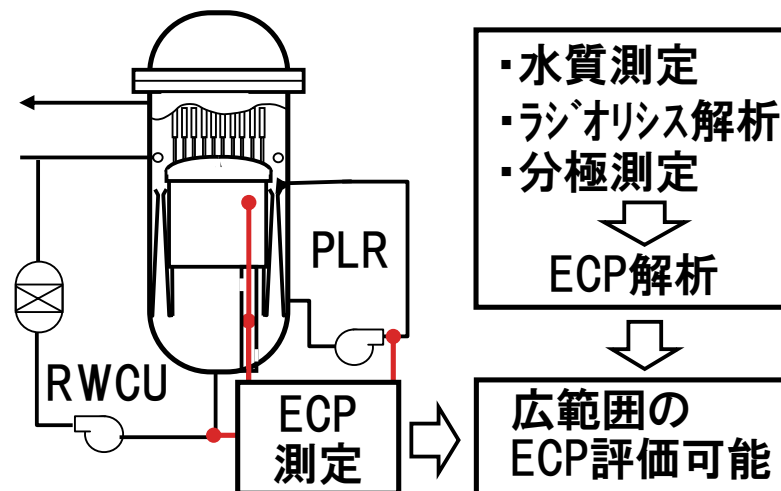
■解析による評価

- ・ラジオリシス解析(水質分布)、分極測定(材料の水質応答)によるECP解析とECP測定との併用により広範囲のECPを評価

腐食環境緩和効果の確認、評価には(1)腐食電位測定技術、(2)分極測定技術が必要



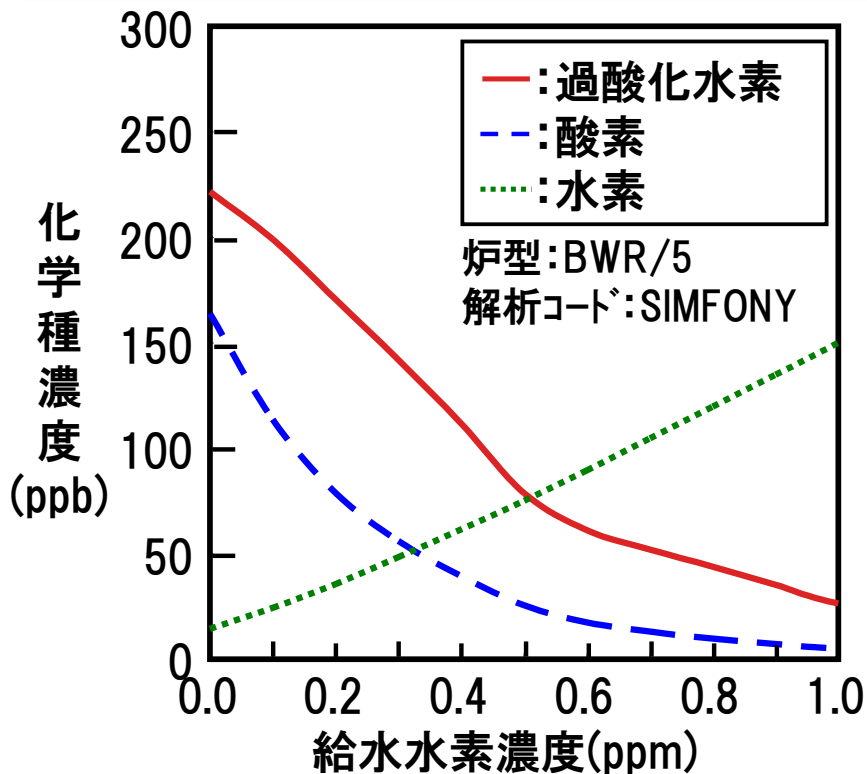
腐食電位測定の概要



腐食環境緩和効果評価の概要

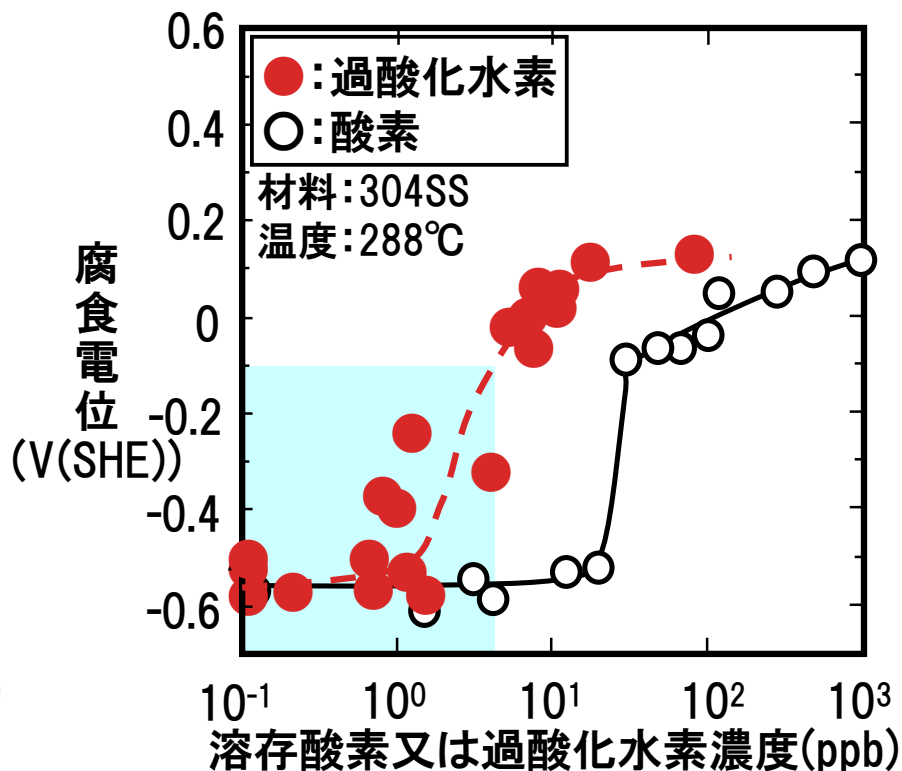
水質測定精度の向上

- 水素注入技術適用時は過酸化水素が腐食電位を決定
- 腐食電位 $\leq -0.1V(SHE)$ となる時の過酸化水素濃度測定は困難
→ 対象部位近傍の腐食電位測定が必要



原子炉底部の水質解析例

出展: Y.Wada, Proc.11th Int. Symp. Environmental Degradation, p.488 (2003)



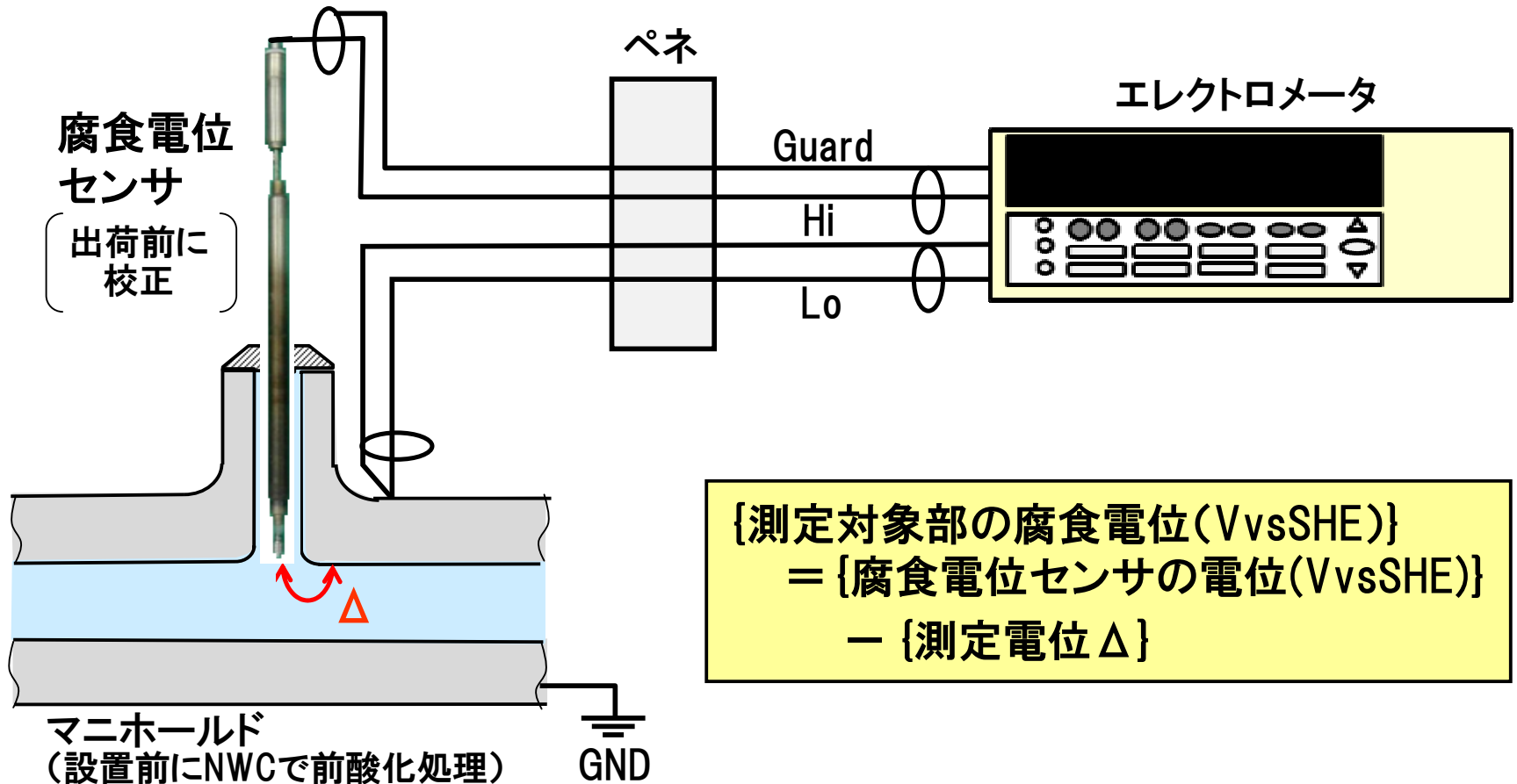
腐食電位の酸化剤濃度依存性

出展: Y.Wada, J.Nucl.Sci.Technol, 38,p183 (2001)





2 腐食電位測定技術

実機での腐食電位測定方法

- 測定対象部(マニホールド)近傍に腐食電位センサを設置
- グランド接地した測定対象部と腐食電位センサ間の電位差を測定
- 電位測定はガード回路によりノイズ低減

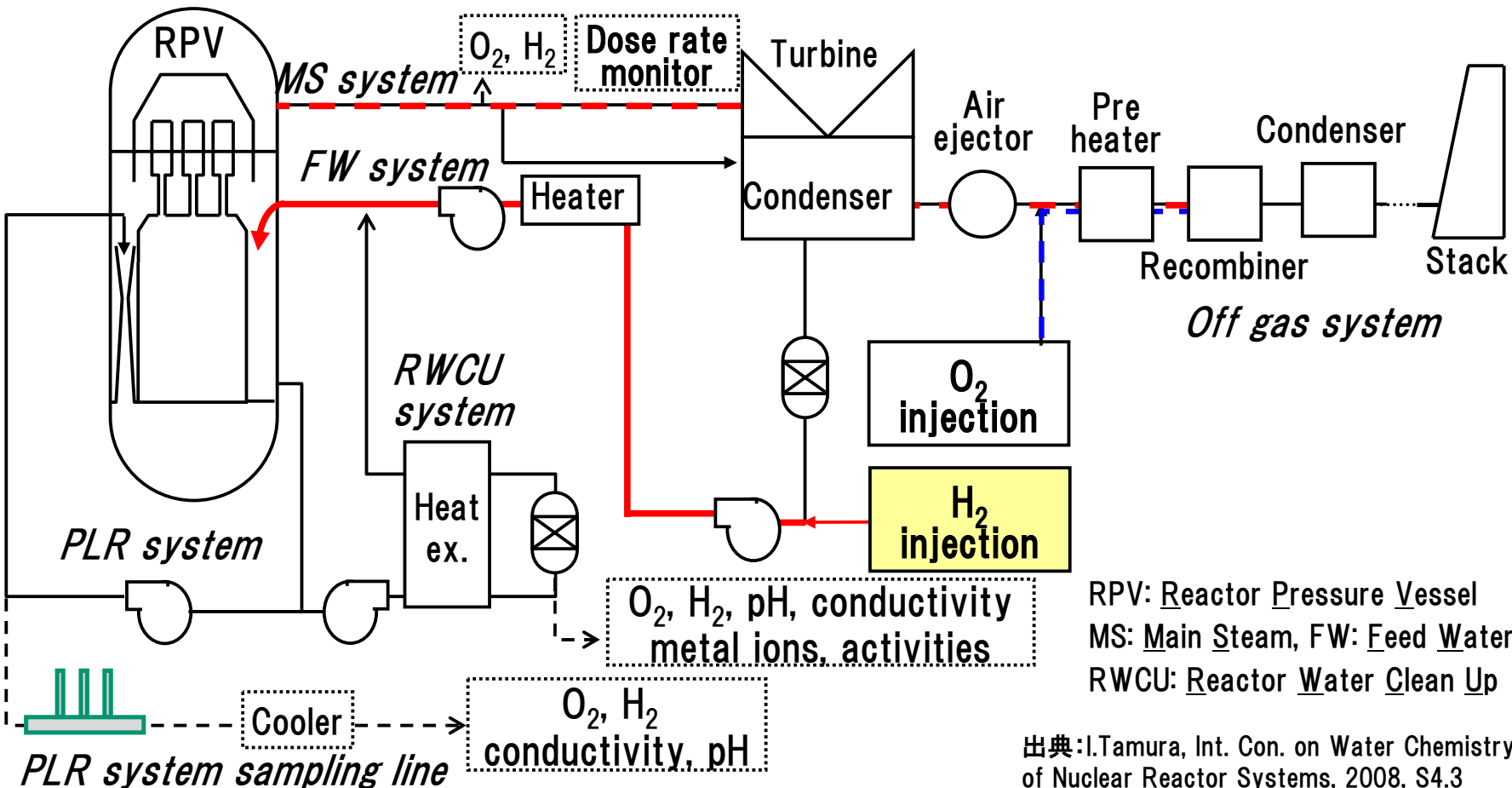


日立開発の腐食電位センサ

	型	特徴
Ag/AgCl 電極		<ul style="list-style-type: none"> ▪ 水質に依らず使用可能
Pt電極		<ul style="list-style-type: none"> ▪ 高耐久性(最大3サイクル) ▪ 水素注入が必要
ZrO ₂ 隔膜 Ag/Ag ₂ O 電極		<ul style="list-style-type: none"> ▪ 水質に依らず電位が安定 ▪ pHセンサ
Zr電極 (開発中)		<ul style="list-style-type: none"> ▪ 水質に依らず使用可能 ▪ 高耐久性

再循環配管サンプリングラインでの腐食電位 測定の実績

■再循環配管サンプリングラインにマニホールドを設置して腐食電位を測定することにより、給水水素注入量を決定

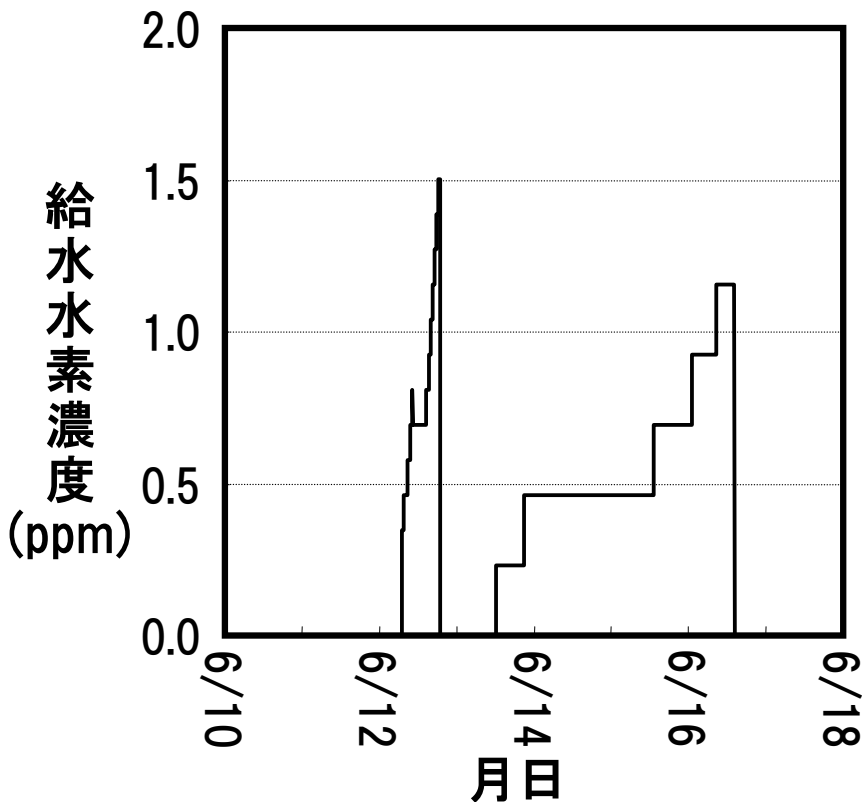


RPV: ReaPressure Vessel
 MS: Main Steam, FW: Feed Water
 RWCU: ReaCtor Water Clean Up

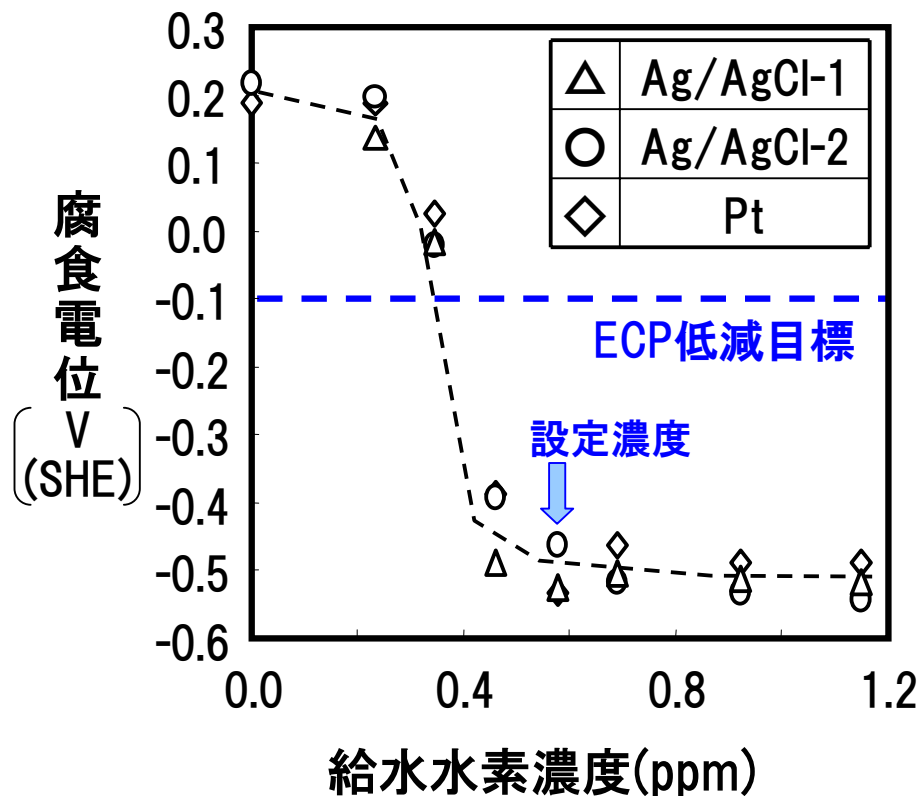
出典: I. Tamura, Int. Con. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2008, S4.3

給水水素注入に対する腐食電位の応答

■給水水素注入濃度を段階的に変化させて、腐食電位の応答を測定



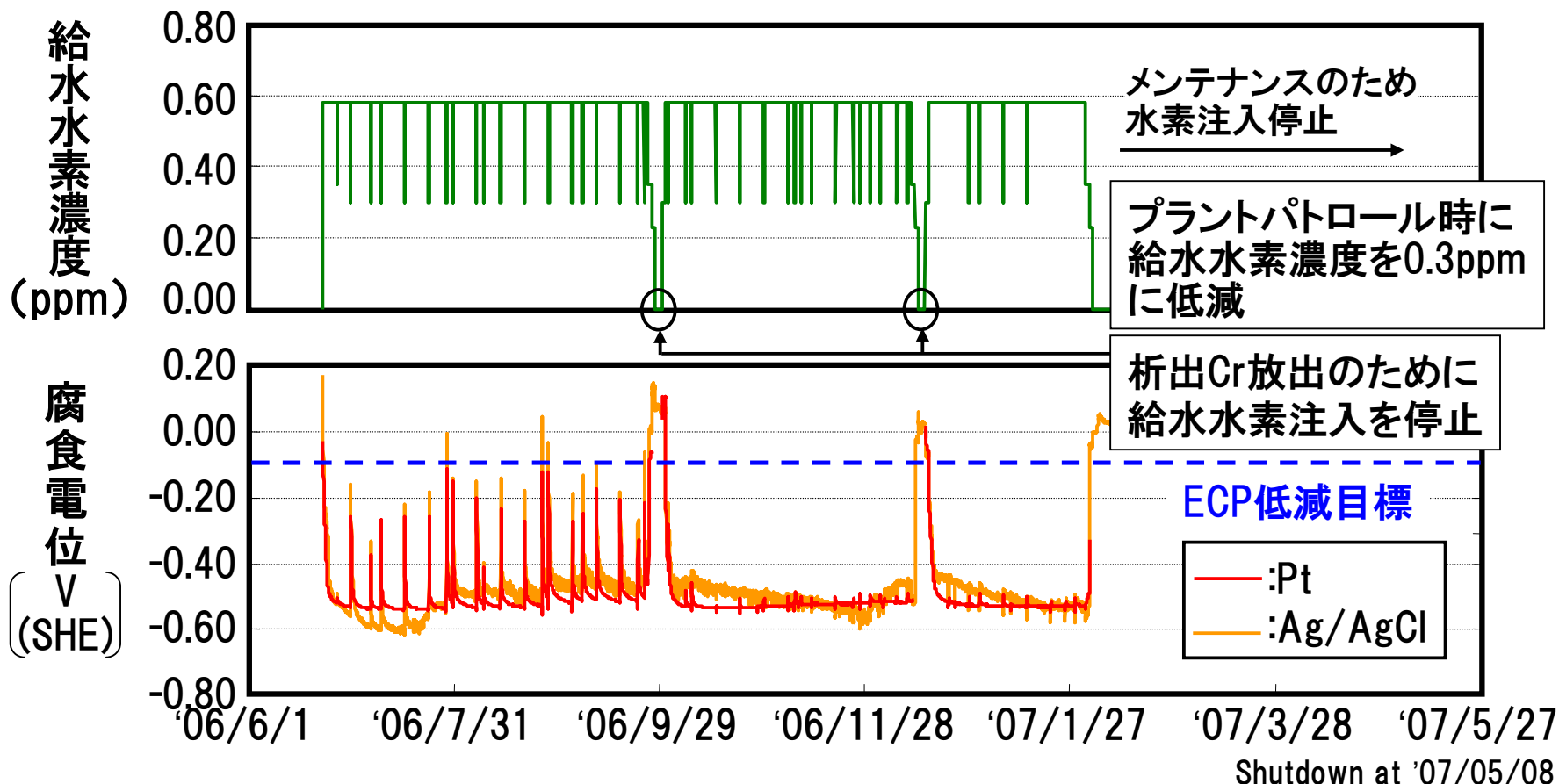
給水水素注入パターン



腐食電位の給水水素濃度依存性

腐食電位の経時変化測定

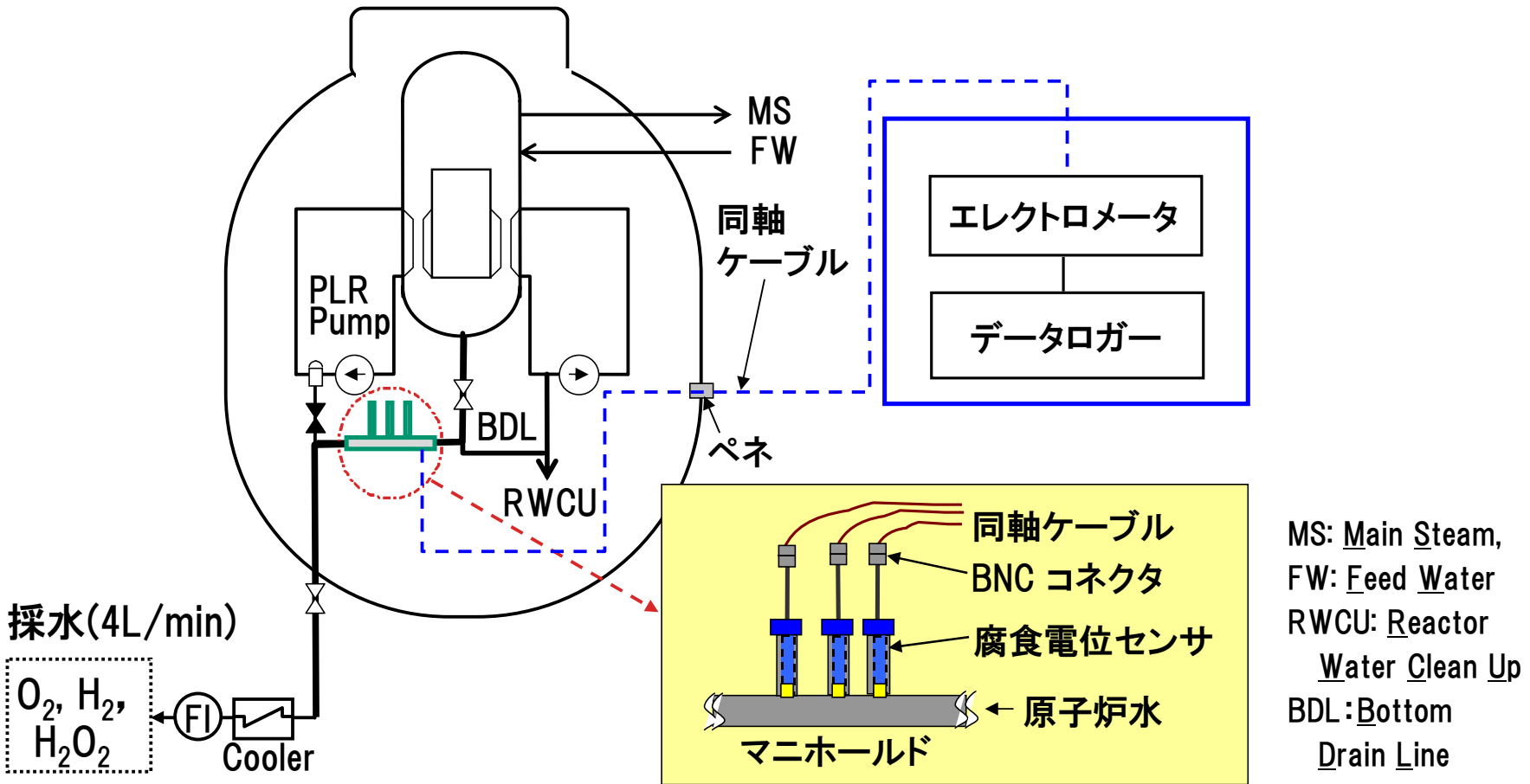
■ 運転サイクル期間におけるPLRサンプリング配管腐食電位の経時変化を測定



出典: I. Tamura, Int. Con. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2008, S4.3

ボトムドレン配管での腐食電位測定の実績

■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

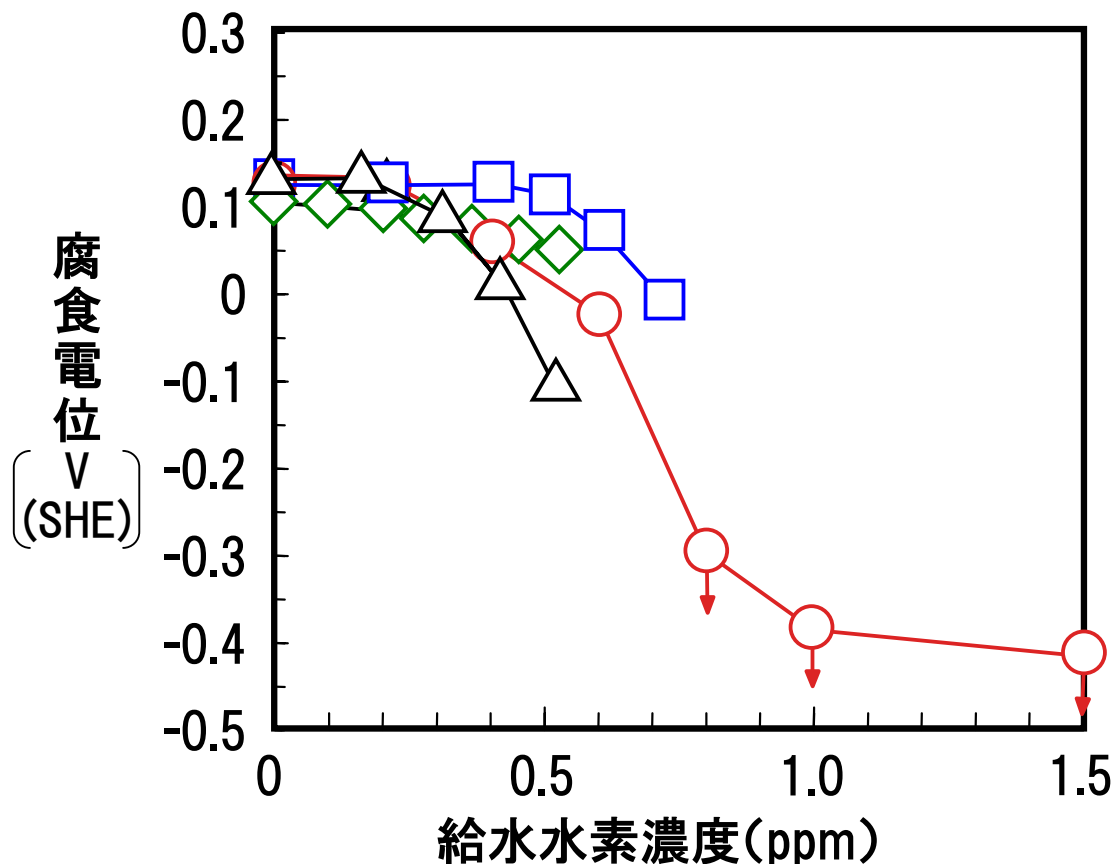


出典: H. Takiguchi, J. Nucl. Sci. Technol., 36, 179 (1999)

Hitachi Research Laboratory

ボトムドレン配管での腐食電位測定結果

■BWRの型式の違いにより給水水素濃度に対する応答が相違



記号	炉型	出典
△	BWR/2	(1)
□	BWR/3	(2)
◇	BWR/4	(1)
○	ABWR	(3)

- (1)H. Takiguchi,
J. Nucl. Sci. Technol.,36, 179 (1999)
- (2)H. Goto, The 13th Chino-Japanese
Seminar on Nuclear Safety, Taipei,
ROC, JAIF (1999).
- (3)S.Murai, Proc. of the 7th Int'l Conf.
on Nuclear Engineering, April 19-23,
1999, Tokyo, Japan, JSME,
ICONE-7305 (1999).

3 新型腐食電位センサの開発

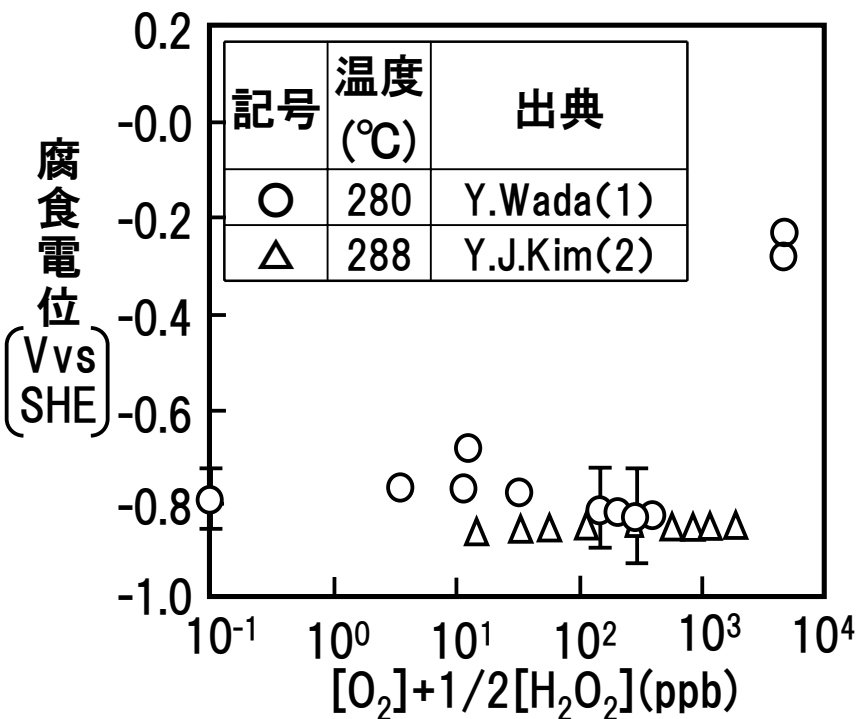
新型腐食電位センサの必要性

■水質に依らず利用でき、高耐久性の腐食電位センサが必要

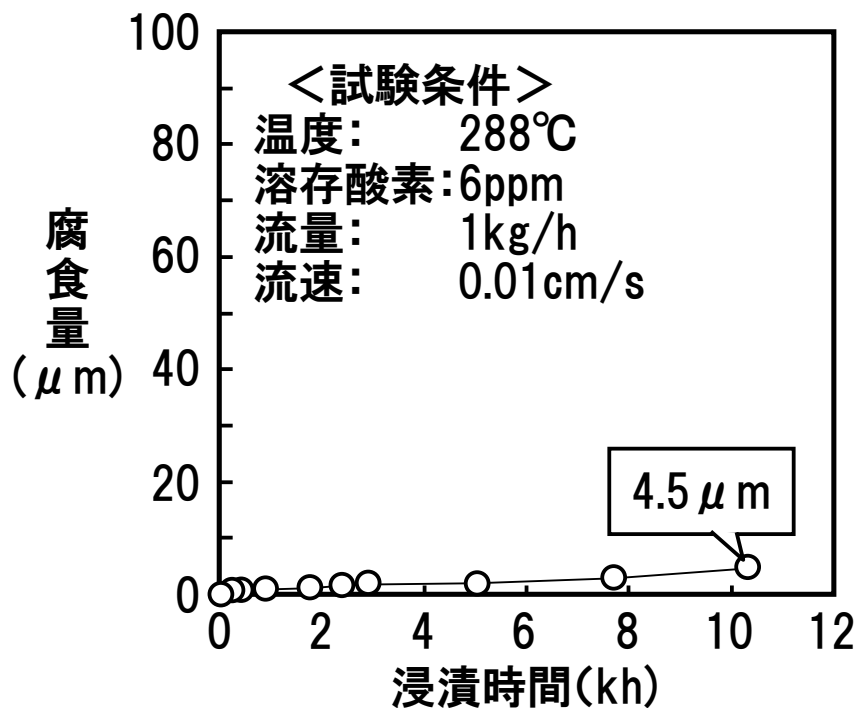
型	メリット	デメリット
Ag/AgCl電極	<ul style="list-style-type: none"> ▪水質に依らず使用可能 ▪理論電位を発生 	<ul style="list-style-type: none"> ▪耐久性に課題
Pt電極	<ul style="list-style-type: none"> ▪高耐久性 ▪水素共存下で理論電位発生 	<ul style="list-style-type: none"> ▪水素注入が必要
ZrO ₂ 隔膜電極 (Fe/Fe ₃ O ₄ Ni/NiO)	<ul style="list-style-type: none"> ▪水質に依らず電位が安定 ▪理論電位を発生 	<ul style="list-style-type: none"> ▪耐久性に課題 ▪取り付け位置の考慮が必要
W電極	<ul style="list-style-type: none"> ▪水質に依らず電位が安定 (▪理論電位を発生) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪耐久性に課題(Wの溶解)
Zr電極 (開発中)	<ul style="list-style-type: none"> ▪水質に依らず使用可能 ▪高耐久性 	(実機適用評価中)

ジルコニウムの腐食特性

- ジルコニウムは、BWRの高温純水環境で一定の腐食電位を発生
 - 腐食量は10000hで約4.5 μm
- ➡ 腐食電位センサの電極材として好適



ジルコニウムの腐食電位

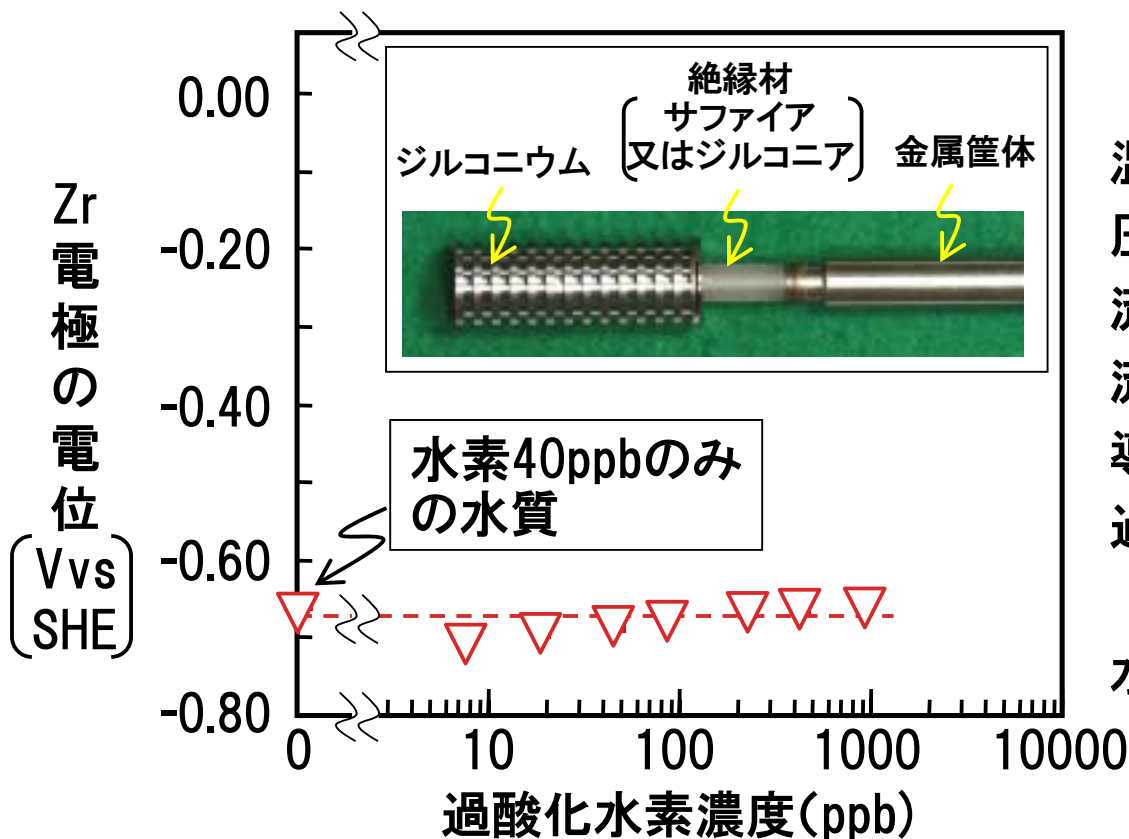


ジルコニウムの腐食量

出典:(1)Y.Wada、*J.Nucl.Sci.Technol.*, 44, p1448 (2007)、(2)Y.Kim、*Corros*, 61, p889 (2005)

Zr電極電位の過酸化水素濃度依存性

■ 過酸化水素0～1000ppb共存環境において一定電位を発生



<試験条件>

温度: 280°C

圧力: 8MPa

流量: 50kg/h

流速: 5cm/s

導電率: < 6.0 μS/m

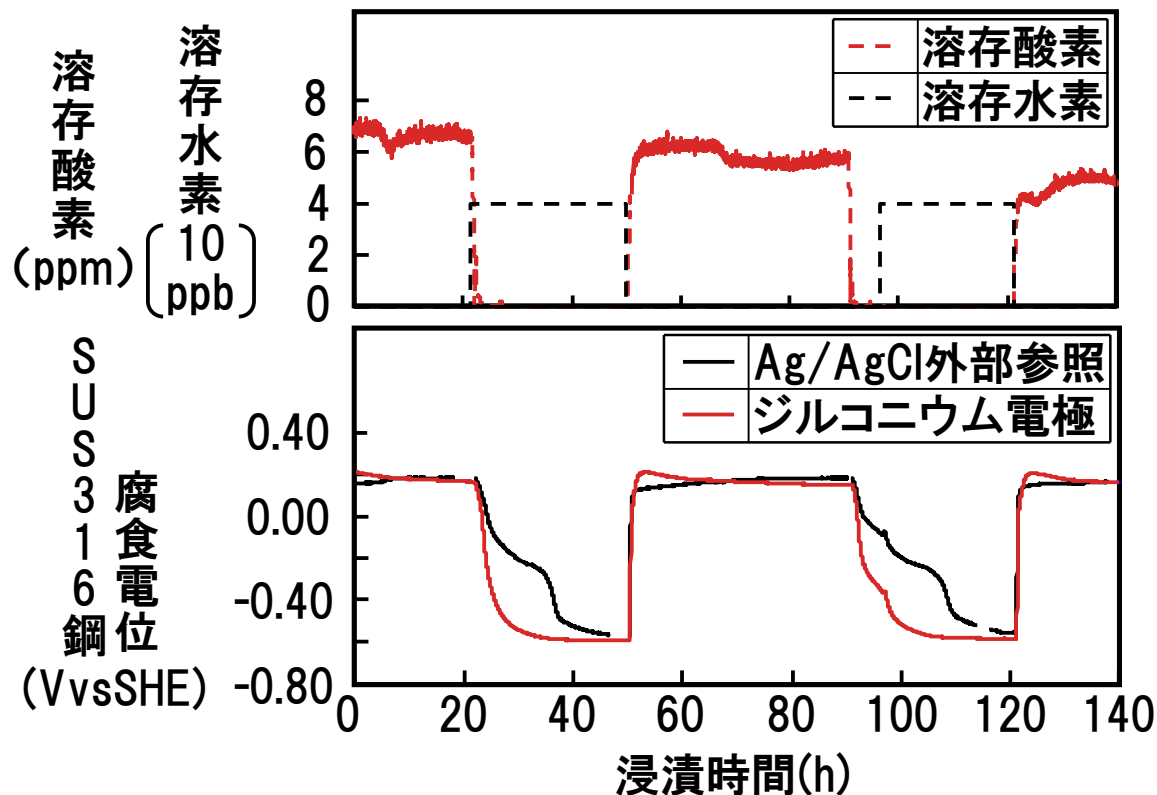
過酸化水素:

0～1000ppb

水素: 40ppb

SUS316L鋼の腐食電位測定結果

■ 予め電位を校正することによりAg/AgCl外部参照電極と誤差±0.03Vで一致



<試験条件>

温度: 285°C

圧力: 8MPa

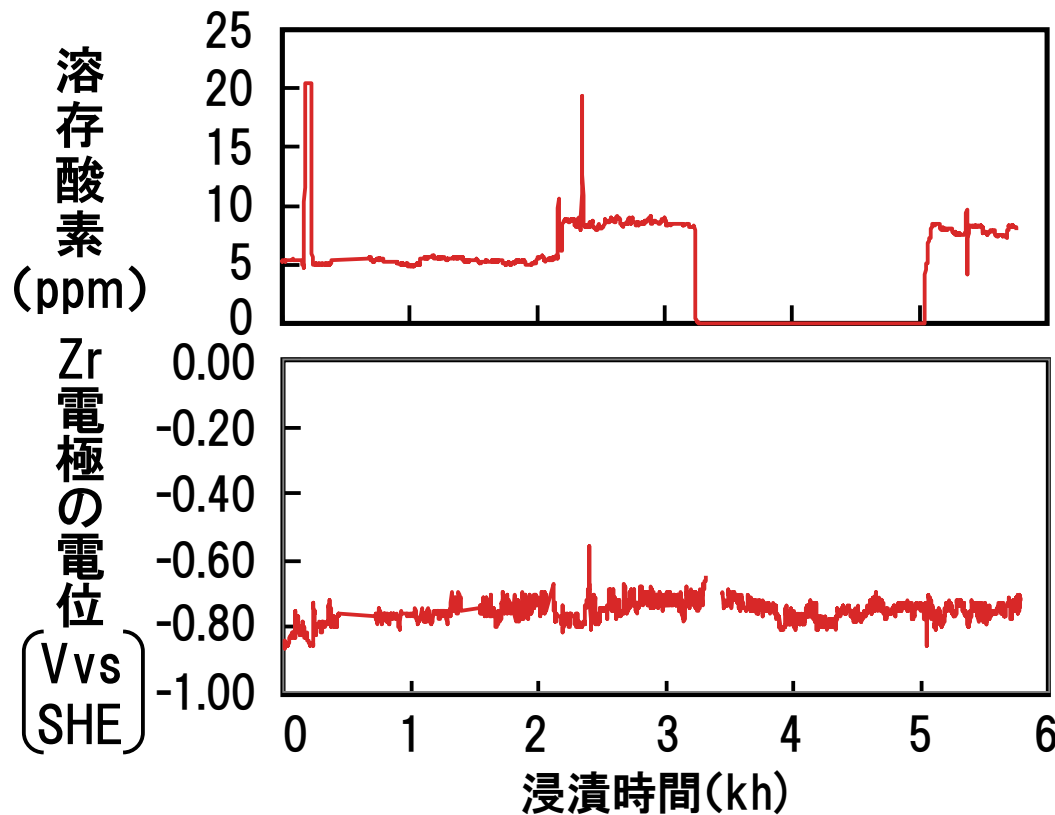
流量: 2kg/h

流速: 0.4cm/s

導電率: < 6.0 μS/m

Zr電極の耐久性

■約6000hの期間、高温純水中で一定電位を発生



<試験条件>

温度:280°C

圧力:8MPa

流量:1kg/h

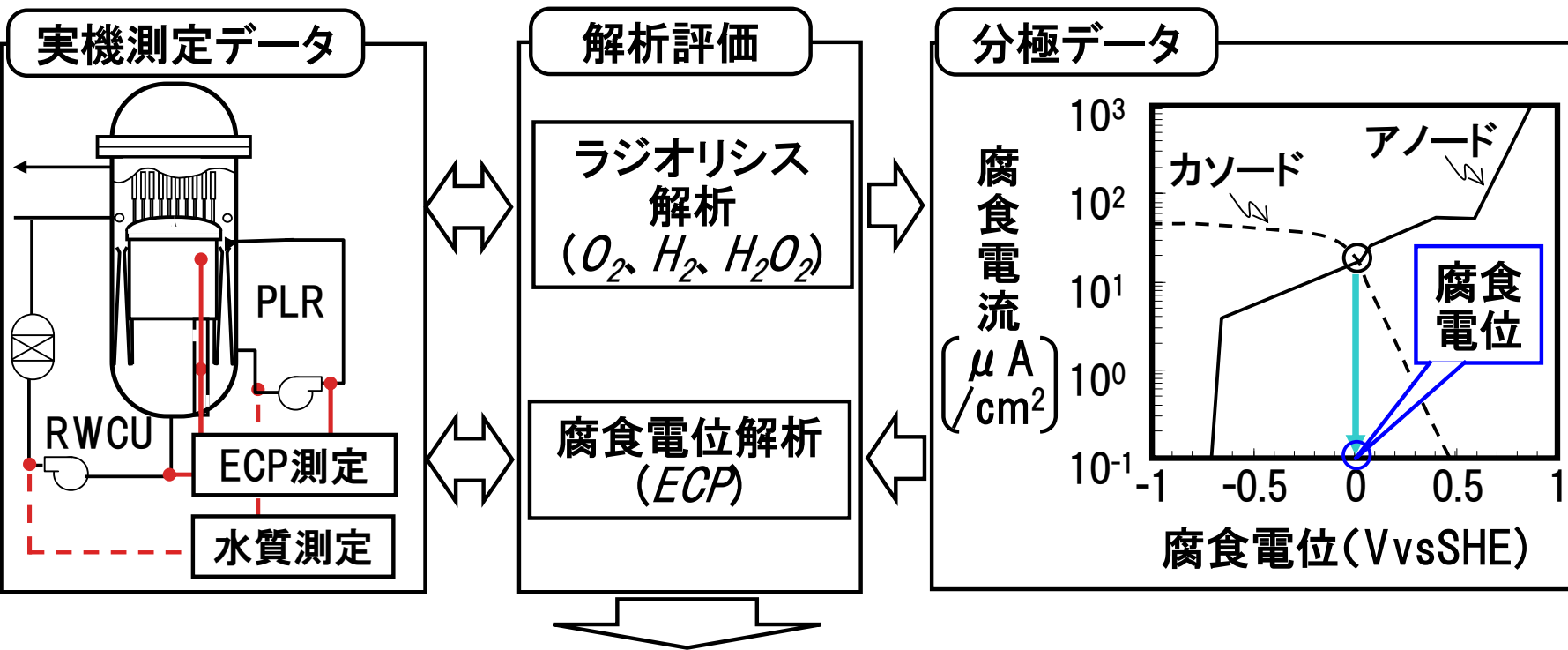
流速:0.12cm/s

導電率:<6.0 μ S/m

4 分極測定技術

高温純水中での分極測定技術の必要性

- 腐食電位、水質測定部位は限定的であるため解析評価が必要
- 腐食電位の解析には分極データが必要



広い範囲の腐食環境緩和技術適用効果の確認

高温純水中での分極測定方法

■純水の高抵抗、合金の不働態化に対応した分極測定技術を開発

■ 電位制御精度の向上

課題: IR降下により電位制御誤差発生

対策1: 作用極(測定対象)を小型化して
作用極近傍の電位勾配を拡大

対策2: 各電極を近接

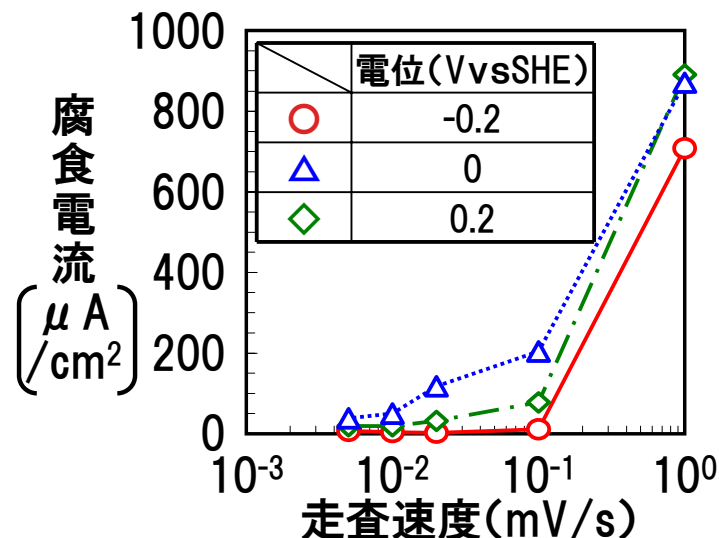


電極近傍の外観写真

■ 電流測定精度の向上

課題: 容量成分による過渡電流と、
酸化皮膜形成による抵抗変化に
よって、電流測定値が変化

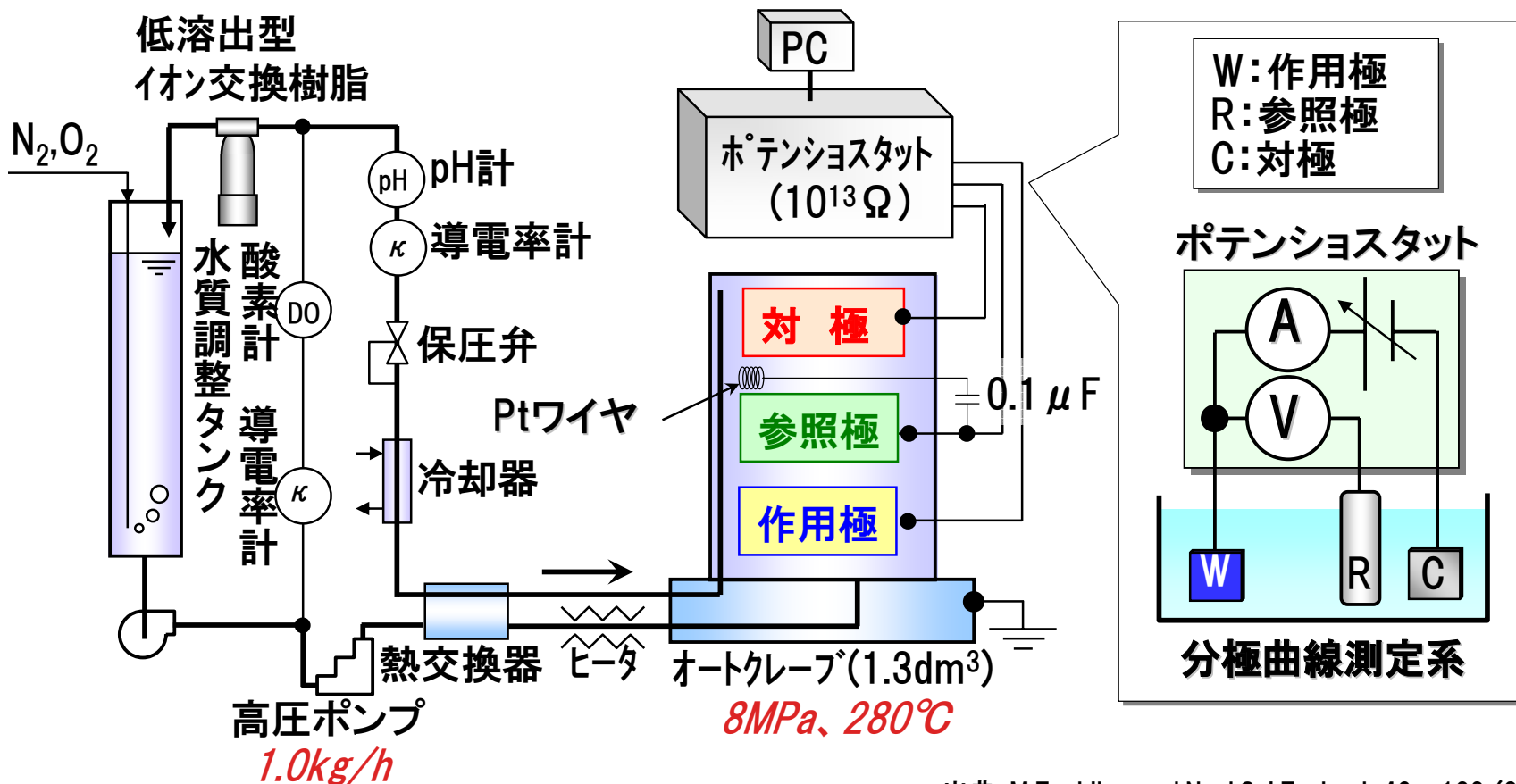
対策: 電位をステップ状(10mV/step)に
変化させ、各ステップで1000s保持
(見かけの走査速度 10^{-2} mV/s)



腐食電流の走査速度依存性 23

分極測定系の概略

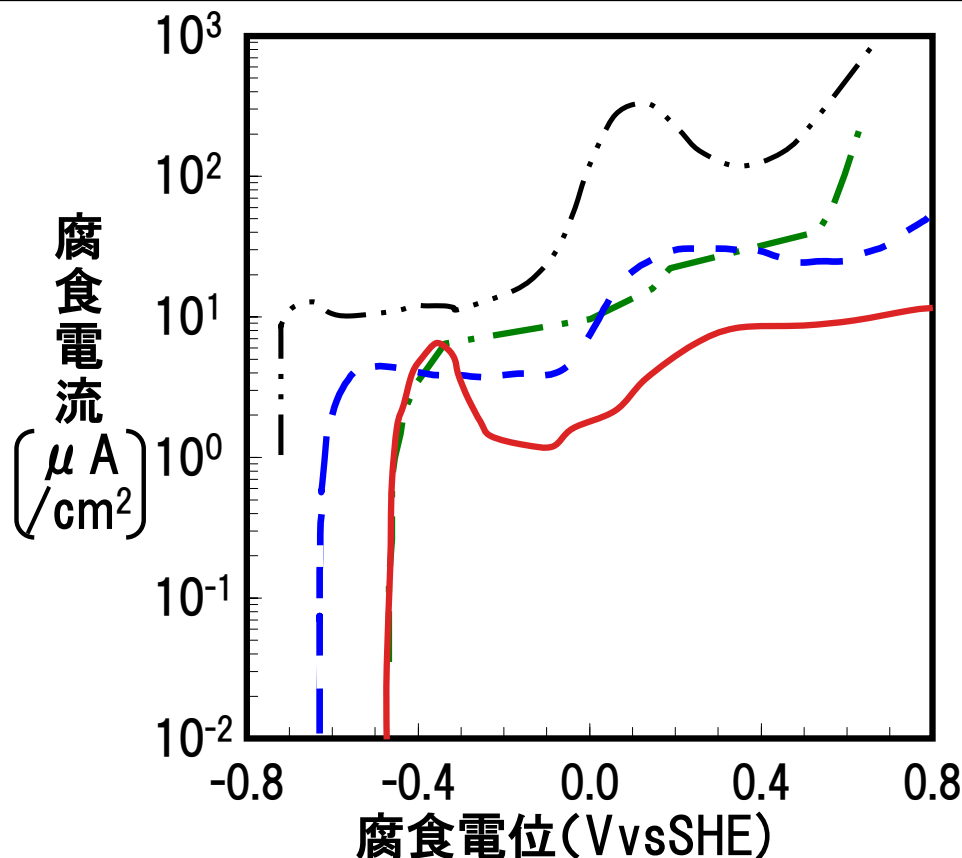
■ 循環再生式の高圧高圧槽を用いてBWRの高温高圧純水を模擬した環境で分極測定を実施



出典: M.Tachibana, J.Nucl.Sci.Technol, 46, p132 (2009)

SUS304鋼のアノード分極曲線の比較

- 高温純水中で測定された文献データとオーダーで一致
- 活性態、不働態、過不働態を明瞭に観察



記号	出典	測定方法
— (solid red)	本研究(1)	電位ステップ法
- - - (dashed blue)	平山(2)	動電位法
- · - · (dash-dot green)	Kim(3)	定電流法
- · · - (dash-dot-dot black)	杉本(4)	動電位法 (硫酸添加)

<試験条件>

温度: 280°C

圧力: 8MPa

流量: 1kg/h

導電率: < 6.0 μ S/m

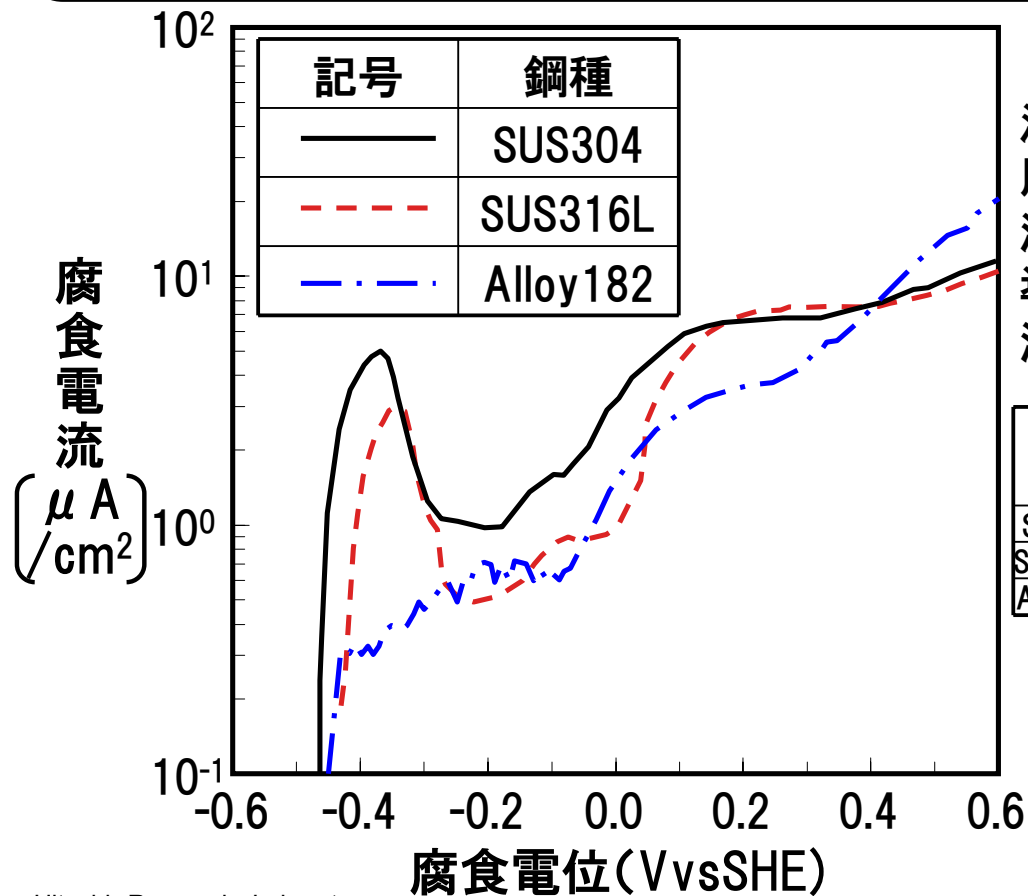
溶存酸素濃度: < 4ppb

出典: (1) M. Tachibana, J. Nucl. Sci. Technol., 46, p132 (2009)、(2) 平山, *Boshoku Gijutsu*, 34, 86(1985)、
(3) Y. J. Kim, *Corrosion*, 58, 208(2002)、(4) 杉本, 防食技術, 32, 395(1983)

各種鋼材のアノード分極測定結果

■ SUS316LはSUS304と同様に活性態、不働態、過不働態のある分極曲線

■ Alloy 182は活性態ピークなし



<試験条件>

温度:280°C

圧力:8MPa

流量:1kg/h

導電率:<6.0 μS/m

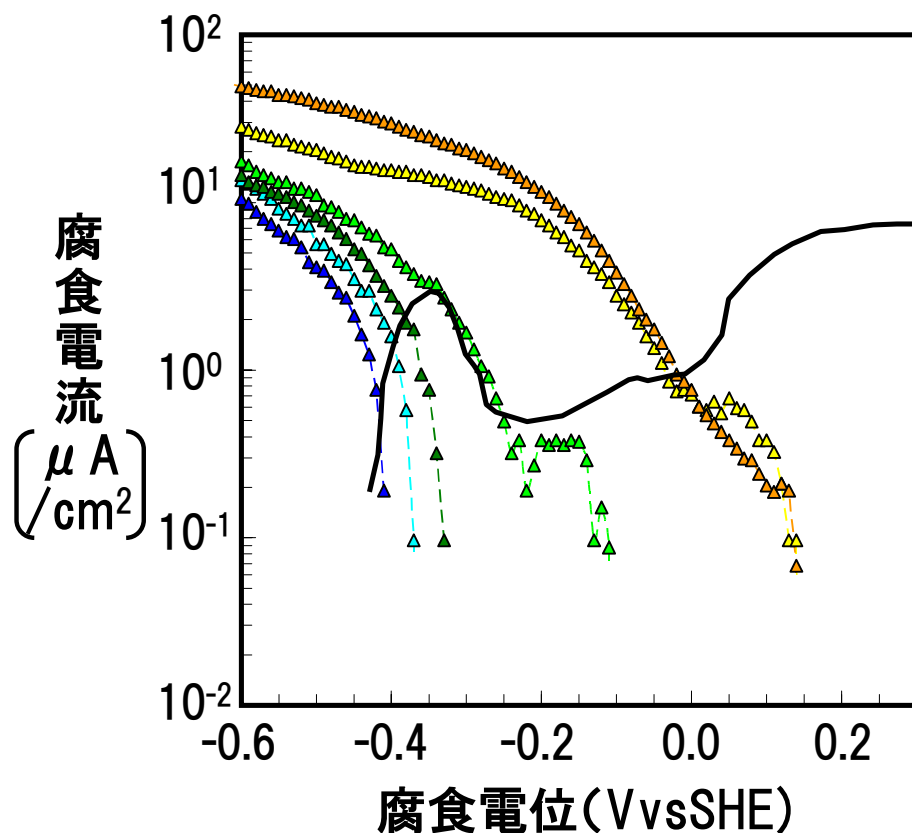
溶存酸素濃度:<4ppb

材料	化学成分 / wt%										
	C	Cr	Mn	P 10 ⁻³	S 10 ⁻³	Si	Mo	Cu	Nb +Ta	Ni	Fe
SUS304	0.020	18.18	1.44	3.7	2	0.36	-	-	-	10.19	Bal.
SUS316L	0.021	16.88	1.40	2.7	1	0.36	2.13	-	-	11.24	Bal.
Alloy182	0.043	15.94	3.12	<5	3	0.21	-	0.02	1.63	Bal.	10.79

出典:M.Tachibana, Symp. on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plant in Asia 2009

SUS316L鋼上でのカソード分極測定データ

■ 同じ測定系でカソード分極を測定しデータを蓄積



記号	溶存酸素 (ppb)	種類
---▲---	1000	カソード分極曲線
---△---	300	
---▲---	100	
---▲---	40	
---△---	20	
---▲---	10	
—	<4	アノード分極曲線

<試験条件>

温度: 280°C

圧力: 8MPa

流量: 1kg/h

導電率: <6.0 μS/m

1 高温純水中での電気化学測定の必要性

- ・腐食環境緩和効果の確認、評価や水質測定精度向上には
(1)腐食電位測定技術、(2)分極測定技術が必要

2 腐食電位測定技術

- ・腐食電位センサを用いた実機BWR循環配管サンプリングライン
やボトムドレンラインでの腐食電位測定方法及び結果を紹介

3 新型腐食電位センサの開発

- ・水質に依らず使用可能で、高耐久性の腐食電位センサとして
Zr電極を開発中

4 分極測定技術

- ・純水の高抵抗、合金の不働態化に対応した分極測定技術を開発
- ・各種鋼材のアノード、カソード分極データを蓄積

HITACHI
Inspire the Next 