高温純水中における腐食電位測定 の誤差低減方法に関する検討

橘 正彦^{1)*}

¹⁾ 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

Investigation of Error Reduction Methods for Electrochemical Corrosion Potential Measurement in High Temperature-High Purity Water

Masahiko Tachibana^{1)*}

¹⁾ Hitachi, Ltd., Research & Development Group, Center for Technology Innovation - Energy

*責任著者(Corresponding Author) 〒319-1221 日立市大みか町 7-2-1 (7-2-1 Omika-cho, Hitachi, 319-1221, Japan)
E-mail: masahiko.tachibana.kh@hitachi.com

The supersensitive measurement method for general electric circuit was applied to the ECP measurement method in high temperature water which simulated BWR temperature condition. Some issues which concerned with the measurement were clarified. Additionally, the countermeasures were divided to reduce measurement errors.

Key words : electrochemical corrosion potential, boiling water reactor, high temperature water, high purity water

1. 緒 言

沸騰水型原子力発電プラント(BWR)において、構造物や配管などの応力腐食割れ(SCC)¹⁾を抑制することは、安全性や経済性に関わる重要課題である。SCCを抑制するために、水質管理の観点では、水素注入、貴金属注入などの予防保全技術などが行われている。それら予防保全技術の効果の指標の一つとして、腐食電位(ECP)が用いられる。SCCの保護電位として、 $-0.23 \text{ V vs. 標準水素電極(SHE)}$ ²⁾が知られている。水質管理によりECPを低下させることでSCCを抑制できることから、日本機械学会の発電用原子力設備規格 維持規格(JSME S NA1)³⁾においては、ECPを指標の一つとしてSCCの進展速度(CGR)を評価する考え方が記載されている。

BWRは電気伝導率の低い、すなわち抵抗率の高い純水を冷却材として使用しており、かつ高温高圧環境である。このため、ECPを高い再現性で測定するためには適切に測定系を構築する必要がある。BWRの定格運転中における冷却材温度($\sim 288^\circ\text{C}$)を模擬した純水中で測定されたECPには、報告者ごとにばらつきが認められる。実験室系で測定された、BWRの定格運転中における冷却材温度を模擬した条件におけるECPの溶存酸素濃度依存性⁴⁾⁻⁸⁾の測定例をFig. 1に示す。ECPは、酸素濃度に対してS字型に変化し、酸素濃度が数10~100 ppbの領域において、酸素濃度変化に対して急激に変化する。酸素濃度1~5 ppbの低濃度領域におけるECPの差異は0.05 V程度と比較的小さい。一方、約10 ppb以上の領域では報告者によって0.1 V以上の差異が生じている。10~100 ppbでECPが大きく変化する領域は、試験装置内壁表面における酸素の還元反応に起因した、電極装荷位置での酸素濃度制御性の低下や、電極表面の酸化皮膜

Fig. 1 Measured ECPs examples in Lab.

の成長度合いなどの影響を受けやすいため本質的にばらつきが大きくなる。一方、酸素の還元反応のカソード分極曲線が、アノード分極曲線の過不動態域で交差するようになる100 ppb以上の高濃度域⁸⁾では、前述の影響を比較的受けにくくなることが考えられる。しかしFig. 1では、100 ppb以上の高濃度域においても報告者によって0.1 V以上の差異が生じている。これら差の要因は、測定系や被測定系の設定条件の差に起因した、測定誤差と実験誤差によるものと考えられる。差が生じた理由は、試験水の流動条件や、高温水中の試験片周囲での酸素濃度などの、報告書に明記されない要因による実験誤差が、実験者によって異なる可能性があることに加え、測定誤差が重畳した可能性がある。

SCC進展速度評価はプラントの安全性に関係するため、測定されるECPの誤差を低減する必要があると考える。装置の仕様や実験目的に応じた条件の差に起因する実験誤差は不可避である。しかし測定系・被測定系における電氣的要因による測定誤差は極力低減すべきで

ある。前述した維持規格³⁾では、応力拡大係数と SCC 進展速度との相関(SCC 進展速度線図)が示されている。この SCC 進展速度線図は、材料の違いと環境の違いに応じて複数の線図が示されている。BWR の炉内構造材料として広く用いられている SUS316L 鋼の SCC 進展速度線図は、通常炉内環境と、水素注入環境の 2 種の線図が示されており、前者より後者のほうが低い SCC 進展速度となっている。通常炉内環境と水素注入環境は ECP の範囲で区別されており、前者は $ECP \geq 150 \text{ mV vs. SHE}$ 、後者は $ECP \leq -100 \text{ mV vs. SHE}$ とされている。両者の中間の ECP については記載されていないが、水素注入の効果が得られているか否かを ECP によって確認するために、 -100 mV vs. SHE を下回っているか否かの判定が重要となる。しかしながら、50 mV 刻みで規定された値であるのか、10 mV 刻みで規定された値であるのか不明であり、要求精度が不明瞭である。ECP 評価に求められる精度は不明瞭であるが、仮に 50 mV 刻みで規定されたとした場合、 -50 mV vs. SHE であるか、 -100 mV vs. SHE であるか、 -150 mV vs. SHE であるかを判別できればよいことになる。このため、CGR 評価の一因子として ECP を評価する際に要求される ECP の誤差(測定誤差+実験誤差)は小さいほどよいことは言うまでもないが、少なくとも 50 mV 以下とすることが望ましいと考える。

一般に、ECP 測定は 2 極間の電位差を測定するのみであるため、単純な系で測定可能である。常温常圧の抵抗率が低い水溶液中で ECP を測定するための装置構成を Fig. 2 に示す。ECP は、基本的には電極間に電位差計を接続するのみで測定できる。評価対象材料で製作した作用電極(WE)と、溶液相に対して一定の電位を有する参照電極(RE)を装荷する。RE と WE との間に電位差計を接続して、その電位差を測定する。通常、どの種類の参照電極に対して測定した電位かを表示するか、または実験温度における SHE を基準とした電位に換算して表示する。

SHE を基準とした電位への換算方法の模式図を Fig. 3 に示す。RE に対する WE の電位差 ΔE_{meas} が測定されるため、式(1)で算出される。

$$ECP = \Delta E_{\text{meas}} + E_{\text{RE}} \quad (1)$$

ここで、 E_{RE} は SHE を基準とした RE の電位であり、RE の種類や温度に依存した理論電位を用いる。このように、抵抗率が低い水溶液中での ECP 測定は、比較的容易に測定できる。

しかしながら、前述したように BWR の冷却材は純水

であり、液抵抗が高い点、および接地された金属容器内での測定となる点などで常温常圧での ECP 測定とは異なる(2章で後述する)。このため 3.1 節で後述するように、BWR 炉内温度を模擬した高温高压純水中における ECP 測定では、被測定系に応じた測定系を構築する必要がある。

電位測定では電位差計の入力インピーダンスの大きさが重要であることは良く知られている。文献^{9)~11)}には、測定回路内に電流を流さない(電極を分極させない)という観点から、推奨される電位差計の入力インピーダンスや、許容される電流値の目安が示されている。文献¹²⁾には、必要とされる電位差計の入力インピーダンスの算出法が記載されている。文献¹³⁾には、被測定系の抵抗の 100 倍以上の入力インピーダンスとすることが望ましいと述べられている。また、JAEA-Review 2012-007¹⁴⁾には、軽水炉環境を対象とした高温水中での ECP 測定の概要が述べられている。しかし、高温高压純水中を対象とした、ECP 測定系の詳細構成を述べた文献は少ない。

同様に、高温高压純水中における ECP 測定法の規格・基準・ガイドラインは存在しない。電位測定に係る規格を Table 1 にまとめた。ATSM G215-16¹⁵⁾には電極電位測定についての規定がある。ASTM G3-14¹⁶⁾、および ISO 17475:2005¹⁷⁾には、腐食試験における電気化学測定についての規定がある。ただしいずれも、高温高压純水中での測定には触れられていない。一方、JIS B 8224 附属書 D¹⁸⁾には、ボイラーを対象とした、高温水溶液中における ECP、および酸化還元電位の測定方法が示されている。しかし、高温高压純水中を対象とした ECP 測定方法の規格・基準・ガイドラインは存在しない。

高温高压純水中を対象とした場合の標準的な測定方法が規定されていないことも、報告者ごとに ECP がばらつく一因となっているものと考ええる。ECP のばらつきを

Fig. 3 Compensation method from raw potential to ECP base on SHE scale.

Fig. 2 Schematic view of ECP measurement apparatus for room temperature condition.

Table 1 Current codes and standards.

Standardizing organizations	Item codes	Appellations
American Society for Testing and Materials	ASTM G215-16	Standard Guide for Electrode Potential Measurement
	ASTM G3-14	Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing
International Organization for Standardization	ISO 17475	Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing
Japan Standards Association	JIS B 8224	Boiler feed water and boiler water—Testing methods (Appendix D)

低減するためには、同一条件にできるところは極力同一条件として測定し、かつ低減可能な誤差は極力低減して測定することが必要と考える。本報では、主として測定者が制御可能な測定系の構成に着目して、電気的要因によるECPの測定誤差を低減可能な方法を検討した。

一般の電気回路を対象とした、電気的要因による誤差の低減方法は、米国 Keithley 社により高感度測定ハンドブック¹⁹⁾としてまとめられている。本報では、高感度測定ハンドブック¹⁹⁾に記載された誤差低減方法を、高温高压純水中のECP測定に適用して、測定誤差を低減可能な方法を検討した。次章で実験室系、ならびに実機における代表的なECP測定方法の概要を述べ、3章で被測定系と測定系によって構成される電気回路を対象とした誤差要因と課題を整理する。4章では、各課題に対して、高抵抗信号源からの電圧測定法¹⁹⁾、ならびにエレクトロメータの一般的注意事項¹⁹⁾を高温高压純水中のECP測定に適用し、各誤差要因に対する対策法を述べる。

2. 高温水中 ECP 測定の概要

2.1 実験室系における ECP 測定の概要

実験室系で高温高压水中のECPを測定するための装置の概要をFig. 4に示す。電極、容器、溶液、電位差計、記録計からなり、室温系での測定と同様の構成である。なお、本報では、BWRの定格運転中における原子炉および主要系統内の冷却材温度範囲(約200~288℃)の、飽和蒸気圧以上に過圧された純水を高温高压水と呼称する。

高温高压水環境を形成させるために、オートクレーブと呼ばれる、容量0.5~10 dm³程度の金属製の容器を使用する。オートクレーブは、外周部にヒーターを設置して加熱して使用するため、安全上の理由から接地して使用されることが多い。BWRの炉内模擬温度で測定する場合は、純水を試験液として用いる。溶存酸素濃度などの水質を制御して測定する場合は、オートクレーブに循環装置を接続して試験液を通水させる。オートクレーブ内に、評価対象材料で製作したWEと、溶液相に対して一定の電位を有するREを装荷する。高温で用いるREには、内部参照電極と外部参照電極がある。REとWE

Fig. 4 Schematic view of ECP measurement apparatus for high temperature-high pressure condition.

との間に電位差計を接続して、その電位差を測定し、記録計などに出力して記録する。

通常、測定した参照電極に対する電位を表示するか、または、実験温度におけるSHEを基準とした電位に換算して表示する。SHE基準の電位への換算は、Fig. 3に示した常温常圧系と同様の方法で、式(1)を用いて換算する。

実験室系における、BWR炉内温度の冷却材を模擬した環境中におけるECP測定は、溶液に抵抗率の高い純水を使用する点、および接地容器内で測定する点に特徴がある。

2.2 実プラントにおける ECP 測定の概要

BWRプラントのECP測定の一例として、接地された配管のECPを直接測定する際²⁰⁾の特徴を以下に述べる。Fig. 5に、接地された配管類を対象としたECP測定装置の概要を示す。評価対象配管に、同種材料で製作したT字管やフランジなどの電極装荷用の配管部材を設けて参照電極を装荷する。BWRプラントにおけるECP測定では、内部参照電極(ECPセンサ)を使用することが多い。原子力発電プラントのECP測定では、(1)測定値の確度を高めるため、(2)ECPセンサ機能喪失時のバックアップのため、(3)特定の温度や水質下でしか機能しないECPセンサがあるため、などの理由から複数本が装荷される。たとえば銀/塩化銀型内部参照電極やジルコニア隔膜型ECPセンサと、Pt型ECPセンサなどのように、複数種類のECPセンサを、近接した位置に装荷することが行われている²⁰⁾。

このECPセンサを装荷した電極装荷用の配管部材を、評価対象部位に接続し、冷却材を導いて測定する。電極装荷用の配管部材の外表面には、配管の電位をエレクトロメータに伝達するためにクランプを取り付ける。このクランプは、熱膨張率の差による接触不良を避けるため、および熱起電力の発生を抑制するために、電極装荷用の配管部材と同種材料で製作される。これにより、クランプを取付けた配管内の接水面を、電極として用いる。以下、このクランプを取付けた部位の配管を「基本極」と呼称する。この基本極をLow端子に接続し、各ECPセンサをHigh端子に接続して、その電位差、つまり各ECPセンサの基本極に対する電位 ΔE_{meas} を測定、記録

Fig. 5 The ECP measurement system for grounded piping.

Fig. 6 Compensation method for raw potential which measured on an actual plant onto SHE scale.

する。このように、実機での ECP 測定では、Fig. 2 に示した測定とは異なり、符号を反転させて測定する。その理由は、接地レベルに対するインピーダンスが低い電極を Low 端子に接続して測定するためであり、詳細は 3・4 章で述べる。したがって ΔE_{meas} は、Fig. 6 に示す手法で、SHE を基準とした ECP に補正して表示する。測定・記録されるのは、基本極の電位 E_{pipe} を基準とした ECP センサの電位 $E_{\text{ECP sensor}}$ との電位差 ΔE_{meas} であるため、式(1)' に示すように ΔE_{meas} の符号を反転して、SHE 基準の ECP として求める。

$$\text{ECP} = -\Delta E_{\text{meas}} + E_{\text{ECP sensor}} \quad (1)'$$

以上述べたように、BWR プラントにおける高温高压水中での ECP 測定は、溶液が純水である点、および作用極を設置せずに、ECP センサを使用して接地された T 字管などの電位を直接測定する点に特徴がある。

3. 高温水中 ECP 測定の誤差要因

高温高压純水中での ECP 測定において、測定系、および被測定系に関係する誤差要因を Table 2 にまとめた。誤差要因は、主として高抵抗溶液であることと、接地容器内での測定であることに関係している。以下に個別に述べる。

なお、以下では特に断りがない限り、測定誤差を単に誤差と記載する。

Table 2 Error causes of ECP measurement in high temperature-high purity water.

#	Causes of error
1	High impedance of the object to be measured.
2	Noise overlapping caused by wiring connection method.
3	Potential drift caused by measurement in grounded vessel.
4	Cable characteristics such as insulation resistance and electrostatic capacity coupling.
5	Grounding method.

3.1 被測定系の抵抗に起因する誤差

第 1 の要因は、被測定系の抵抗の大きさに起因する電位測定誤差である。簡素化した ECP 測定系の概要を Fig. 7 に示す。電位ソース E_s が ECP の発生源を表して

Fig. 7 Equivalent circuit of ECP measurement system.

おり、ソース抵抗 R_s が被測定系に含まれる液抵抗、電荷移動抵抗、参照電極の膜抵抗などを含む全抵抗値を表している。入力インピーダンス R_M は電位差計の内部抵抗である。

このとき、電位差計で測定される電位差 V_M は式(2)で表され、 E_s のうち R_M に分圧された分のみが測定される。

$$V_M = E_s \frac{R_M}{R_s + R_M} \quad (2)$$

BWR 炉内模擬環境中における ECP 測定では、溶液が純水であるため R_s が大きく、分圧による誤差が無視できない大きさになる可能性がある。

超純水は電解質が H^+ と OH^- のみであり、常温で $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を持つ絶縁体である。原子炉内を模擬した温度域では、後述するように水の解離定数が大きくなるため、抵抗率は $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度に低下する。しかし、電極や液絡の形状や寸法、配置によっては高抵抗の被測定系となる。実験室の高温高压水中の ECP 測定で広く用いられる、圧力平衡型外部参照電極^{21)~23)}を使用した場合には、液絡管を用いて試料表面近傍の電位を検知する必要がある¹²⁾。高温水中では塩橋が使用できないため、液絡管内に試験液を満たして使用せざるを得ない。この場合、液絡管内の純水が電気回路の経路となるため、単純に電極を相対させた場合よりもさらに高液抵抗となる。このため、ソース抵抗 R_s に比べて入力インピーダンス R_M が小さい電位差計を用いた場合に、指示値が真値からずれる。 $R_s \ll R_M$ のときは $V_M = E_s$ となり真値が測定される。一方、 $R_s \geq R_M$ である場合は式(2)に従って分圧による誤差が生じ、 R_s / R_M の比に応じて $V_M < E_s$ なる V_M が計測される。

さらに、入力インピーダンスが低い電位差計を使用した場合、回路内に電流が流れることで電極が分極し、正しい電位を指示しなくなることが知られている。分極による電位のずれの模式図を Fig. 8 に示す。WE の電位 E_{WE} と、RE の電位 E_{RE} との電位差を測定する場合を示している。 R_M が大きい場合は $\Delta E = E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}}$ となる。し

Fig. 8 Pattern diagram for the electrochemical potential difference error by polarization of electrodes.

かし、 R_M が小さいために回路内に閉回路電流 I が流れた場合の電位差は $I(R_M + R_S)$ となり、 ΔE よりも小さくなる。さらに、前述したように電位は R_M と R_S に分圧されるため、 R_M 両端にかかる電位のみが測定されることになる。

分極による誤差を低減するために、常温での電位測定であっても、入力インピーダンス R_M が大きい電位差計（ポテンショメータ、エレクトロメータと呼ばれる装置）を用いることが必要である¹²⁾。入力インピーダンスは望大特性であり、無限大であることが理想的である。しかし、電流 I が流れないと測定できないため、 I を無視し得るレベルに抑えられる高い入力インピーダンスを有する電位差計を用いる。たとえば、入力インピーダンスを $10^{12} \sim 10^{14} \Omega$ ⁹⁾ とすることや、 $10^{14} \Omega$ 以上¹⁰⁾ とすること、および閉回路電流を $10^{-10} \sim 10^{-15} \text{ A}$ 以下とすること¹¹⁾ などの指標が示されている。

以上述べた分圧、分極による誤差を低減するためには、被測定系に応じた入力インピーダンスを有する電位差計を選定する必要がある。

3.2 電極接続方法に起因する誤差

第2の要因は、電位差計と電極の接続方法に起因するノイズの重畳である。Fig. 9 に示すように、High を試料極に、Low を参照極に接続すると、電位差計内を通じて回路が形成され、測定値にノイズが重畳する可能性がある¹⁹⁾。

電気化学測定に用いられる電位差計には、シングルエンド式と差動式の2種類がある。シングルエンド電位差計は、OP アンプを1個のみ使用し、Low 側を接地して使用する。差動式電位差計は OP アンプを2個使用し、High、Low とも GND から絶縁して使用する。

シングルエンドの電位差計における入力インピーダンスのカタログ値は、High-Low 間、および High-GND 間の値である。Low-GND 間は、カタログなどに記載された入力インピーダンスよりも数桁低い。このため、被測定系の低インピーダンス側電極と、測定系の Low とが容量成分を介して接続された状態になることがある。したがって、測定値に交流ノイズが重畳して、指示値が安定しない場合がある。被測定系の低インピーダンス側と GND との間に生じるノイズはコモンモードノイズと呼ばれる。

差動式電位差計は、High、Low が同インピーダンスであるため、上記の課題は考慮不要である。

Fig. 9 Effect of common mode noise by wrong connection between the circuit and ground¹⁹⁾.

3.3 接地容器内測定に起因する誤差

第3の要因は、接地された容器内で測定することに起因する指示値のずれである。

シングルエンド型電位差計は、Low 端子が接地されている。前述したように、安全上の理由からオートクレーブを接地して使用することが多い。このため接地容器内でシングルエンド型電位差計を用いて電位を測定する場合は、意図しない回路が形成され、意図しない電位差が測定される場合がある。Fig. 10 にシングルエンド型電位差計による ECP 測定の概要図を示す。エレクトロメータの High と Low を各電極に直接接続して測定する。金属電極と外部参照電極とを用いた測定では、通常は金属電極よりも外部参照電極のほうがアースに対するインピーダンスが高いため、外部参照電極を High 端子に接続する。参照電極の SHE 基準の電位が既知であれば、測定された電位の符号を正負反転して、RE の SHE 基準の電位を加算すれば、SHE を基準とした WE の ECP を求められる。

シングルエンド型電位差計でシングルエンド式接続により接地容器内で測定する場合の問題点を Fig. 11 に示す。電位差計の Low が接地されている場合には、GND を経由してオートクレーブと電位差計の Low が電気的に接続される。この場合、Low-GND 間に電流が流れて試料極が分極し、誤差を生じることがある。

差動型電位差計は、High 端子、Low 端子ともに接地されていないため、上述した接地容器内での測定に起因する誤差は生じない。

Fig. 10 ECP measurement system by single-ended connection in earthed vessel.

Fig. 11 The issue caused by single-ended connection for ECP measurement in earthed vessel.

3.4 ケーブル特性に起因する誤差

第4の要因は、ケーブル特性に起因する誤差である。Fig. 12 に、同軸ケーブルの静電容量と絶縁抵抗の模式図を示す。電位差計で測定する場合、通常は外来ノイズの重畳を低減するために、BNC ケーブルなどの同軸ケー

Fig. 12 Cable capacitance and insulation resistance.

ブルが使用される。内部導体に High 端子を接続し、外部導体には静電遮蔽を兼ねて Low 端子を接続する。同軸ケーブルの内部導体と外部導体の間には、絶縁抵抗 R_{cable} と静電容量 C_{cable} が存在する。①絶縁抵抗 R_{cable} に起因して(3)式で表される指示値 V_M にずれが生じ、②静電容量 C_{cable} に起因して(4)式で表される指示値 V_M の遅延が生じる¹⁹⁾。

$$V_M = V_S \left(\frac{R_{cable}}{R_{cable} + R_S} \right) \quad (3)$$

$$V_M = V_S \left(1 - e^{-t/R_S C_{cable}} \right) \quad (4)$$

R_{cable} は、ケーブルの絶縁体が劣化した場合や、たとえば数 10 m の長距離にわたってケーブルを敷設した場合に低くなり、指示値のずれが大きくなる。 R_{cable} の影響は、ソース電圧 V_S がソース抵抗 R_S と絶縁抵抗 R_{cable} に分圧されることに起因する(式(3))。このため、入力インピーダンスが R_S より充分大きい電位差計を使用した場合であっても、 R_{cable} と R_S の比に応じて V_M が変化する。

C_{cable} は、ケーブルが長距離であるほど大きくなり、遅延時間が大きくなる。 C_{cable} の影響は、指示値の経時的な変化である。RC 直列回路では、式(4)に示したように R_S と C_{cable} との積によって、電圧が安定するまでに時間を要する。

以上の理由により、絶縁性が低下した(R_{cable} が低い)古いケーブルを使用した場合や、実プラントなどで測定系と非測定系との距離が長距離である場合は、無視できない誤差となる場合がある。

3.5 接地方法に起因する誤差

第5の要因は、一般に「多重アース(あるいはグラウンド・ループ)」と呼称される接地方法に起因する誤差である¹⁹⁾。被測定系、測定系ともに Low 側を別位置で接地した場合の、多重アースによる誤差発生の様式図を Fig. 13 に示す。被測定系と測定系を別々に接地した場合、アース線に電位差 V_E が生じることがある。このとき、電位差

Fig. 13 Pattern diagram of inadequate multipoint grounding¹⁹⁾.

計で測定される電位差 V_M は、被測定系のソース電圧 V_S に $V_E (= IR)$ が重畳して誤差が生じる。

電位差計のフレームグランドと測定回路の GND が接続されている場合があり、また、実プラントにおける測定のように、WE 自体が接地されている場合がある。このため、認識がないままグラウンドループが形成されることがある。

なお、差動式電位差計は、High, Low ともアースと絶縁されているため、上記の課題は考慮不要である。

4. 検討結果

4.1 被測定系の抵抗に起因する誤差低減

高温高圧純水中 ECP 測定に特有の課題である課題 1 について、その影響による誤差の大きさを算定した。さらに、前述した高感度測定ハンドブックに記載された事項を高温純水中 ECP 測定に当てはめることで、測定誤差を低減するための対策を検討した。

まず、使用する電位差計の入力インピーダンスについて述べる。式(2)-(4)で表される V_M を、 E_S に近づけるためには、式(5)を満たす電位差計を選定する必要がある。

$$R_M \gg R_S \quad (5)$$

課題 1 による誤差の大きさを認識するために、Fig. 7 に示した等価回路を想定した場合の測定誤差 δ_{err} を、式(6)により計算した結果を Fig. 14 に示す。

$$\delta_{err} = \left(1 - \frac{V_M}{E_S} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{R_M}{R_S + R_M} \right) \times 100 \quad (6)$$

入力インピーダンス R_M がソース抵抗 R_S と等しいとき、課題 1 に起因する誤差が 50% となり、 R_M が R_S に比べて大きくなるほど誤差が減少する。BWR を対象とした ECP 測定における最大電位差は 1 V 程度(Pt^{24-25})と固体電解質型 Fe / Fe_3O_4 センサ²⁶⁾の電位差)である。したがって、分圧による誤差をたとえば 0.01 V 以下とするためには、誤差を 1% 以下とする必要がある。Fig. 14 の結果より、誤差を 1% 以下とするためには、 R_S の 100 倍以上の R_M を有する電位差計を選定する必要がある。

R_S は、前述したように、被測定系に含まれる液抵抗、電荷移動抵抗、参照電極の膜抵抗などを含む全抵抗値である。ここで一例として、BWR 温度模擬水中 ECP 測定で広く用いられる、圧力平衡型 $Ag / AgCl$ 外部参照電極²¹⁾⁻²³⁾を使用して、高温純水中で ECP を測定する場合

Fig. 14 Calculation results of potential measurement error from source resistance and input impedance.

の、液絡管内の液抵抗を算出し、液絡管内の液抵抗に起因する誤差を算出した。水の密度と解離定数²⁷⁾から式(7)を用いて、水の抵抗率 ρ を計算した結果をFig. 15に示す。

$$\rho^{-1} = ([H^+] \lambda_{H^+} + [OH^-] \lambda_{OH^-}) \cdot P_W \quad (7)$$

ここで、 $[H^+]$ ：水素イオン濃度、 $[OH^-]$ ：水酸基濃度、 P_W ：水の密度、 λ_{H^+} ： H^+ のモル導電率²⁸⁾、 λ_{OH^-} ： OH^- のモル導電率²⁸⁾である。

室温における水の電気抵抗率は $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ であるが、500 K程度までは解離が進み、電気抵抗率は低下する²⁷⁾。BWR炉内温度である553～561 Kにおける電気抵抗率は、室温の $1/20$ 程度に低下し、約 $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ となる。

Ag / AgCl 型外部参照電極を使用して、液絡管内に一樣に等温の高温純水が満たされているものと仮定し、誤差評価を行った。評価する液絡管の寸法は、一例として、筆者らが使用している液絡管(内径2mm)のうち最も長尺のもの(長さ50 cm)を想定した。

液絡管内の液抵抗を式(7)、式(8)を用いて計算した結果、 $R_s = 740 \text{ M}\Omega$ と評価された。さらに、式(6)により553 Kにおける測定誤差 δ_{err} を計算した結果、 $R_M \geq 1 \text{ T}\Omega$ とすることによって、 $\delta_{\text{err}} < 0.1\%$ とできることが分かった(Fig. 16)。ここで、 A ：伝導体の面積、 L ：伝導体の長さである。

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (8)$$

以上の検討から、本検討で仮定した高温純水中ECP測定においては、 $R_M > 1 \text{ T}\Omega$ なる入力インピーダンスを

Fig. 15 Relationship of resistance and temperature for high purity water.

Fig. 16 Calculation results of measurement error by solution resistance in the liquid junction of an external reference electrode.

持つ電位差計を用いることで、 R_s に起因する測定誤差を0.1%以下にできることが分かった。なお本結果は一例として計算した結果であって、液絡管の長さなど、実際に使用する試験系に応じて評価・選定する必要がある。

4.2 電極接続方法に起因する誤差低減

電位差計は、2点間の電位差を測定する機器であり、High端子とLow端子の2端子を備えている。このHigh / Lowは、接続先である被測定系のインピーダンスの高低を示している。被測定系のうち、接地レベル(GND)から見て高抵抗の側にHigh端子を接続する必要がある。

コモンモードノイズは、Fig. 17に示す適切なHigh / Low端子の接続方法では、電位差計のLow側とGND間に存在する容量成分を通じて外部に流れる。よって、ケーブルや端子の接続部が十分に低抵抗に保たれていれば、測定値にノイズが重畳することはない。したがって、被測定系を構成する電極の対GNDインピーダンスを調べ、高インピーダンス側の電極にHigh端子を接続することで回避できる。たとえば金属電極と、圧力平衡型外部参照電極を使用する場合は、金属電極をLowに、圧力平衡型外部参照電極をHighに接続する。

Fig. 17 Appropriate connection concerned about common noise via a ground path¹⁹⁾.

4.3 接地容器内での測定に起因する誤差低減

シングルエンド型電位差計を使用する場合は、電極との接続方法に注意する必要がある。接地容器内で電位を測定する際の電位差計と電極との接続方法は、差動型電位差計では一種のみであるのに対し、シングルエンド型電位差計では、シングルエンド式接続と疑似差動式接続がある。

測定系のLow-GND間を電氣的に絶縁するか、またはオートクレーブを非接地とすることにより、この課題は解消される。

Low-GND間を電氣的に絶縁する方法として、Fig. 18

Fig. 18 ECP measurement system by differential electrometer.

に示した差動型の電位差計を使用する方法がある。差動式はOPアンプを2台使用しており、High / Low 端子双方の対 GND 絶縁抵抗が高いため課題3は生じない。

シングルエンド型の電位差計であっても、疑似差動式接続とすることで課題3を回避できる。Fig. 19 に疑似差動式入力による ECP 測定の概要図を示す。電気計測用のエレクトロメータは通常シングルエンド型電位差計であり、Low 側には OP アンプが使用されていない。このため Low 端子は、High 端子に比べて対 GND 絶縁抵抗が数桁低い。一方、被測定系の電極は、純水系の場合は双方が高インピーダンスである。したがって、双方を OP アンプ側に接続するために、Low 端子を常に接地しておき、High 端子はスキュナを用いて試料極と参照極とを切り替える。この構成を用いることで、疑似的に差動入力型電位差計による測定を実現できる。特に実プラントのように、接地された構造材料や配管の複数位置での ECP を測定する場合は、接地された構造材料を基準として参照電極の電位を測定するため、シングルエンド型電位差計を疑似差動式接続で使用する構成が適している。

シングルエンド接続と疑似差動接続との比較を Table3 に示す。指示値が安定で課題3の影響を無視できるため、誤差低減の点からは疑似差動式のほうが優れている。また、スキュナを用いることで、1 台の電位差計で多点測定ができる利点がある。しかし、製品によってはスキュナ OFF 時に High-Low 間が接続されるモデルもある。複数材料からなる複数の試料を測定する場合、複数試料が接続されることによるガルバニック腐食が生じる可能性がある。回路構成を確認し、ジャンパを切断するなどして、非測定時に試料を測定回路から切り離す必要がある。

Fig. 19 ECP measurement system quasi-differential connection by using scanner.

Table 3 Comparison between the single-ended connection and the pseudo differential connection.

	(A)Single-ended connection	(B)Pseudo differential connection
Merit	(1)Simple setup. (2)Easy to convert to SHE scale potential.	(1)Multipoint measurement is feasible by an electrometer. (2)Pt or Zr can use as quasi -RE to verify RE potential during measurement. (3)Indicating potential can be stabilized because Low terminal can connect to ground. (4)Potential drift caused by measurement in grounded vessel (issue #3) can be avoided.
Demerit	(1)One electrometer can measure only one electrode. (3)Potential is unstable because low terminal have to also isolate from ground. (3)Issue #3 is emerged because the impedance between the low terminal versus ground is low.	(1)There are a lot of contact points. Lifetime of the contact points have need to be considered. (2)Controller is needed to control switches. Then, the measurement system is to be complex. (3)Delay is occurred due to switching multiple electrodes.

4.4 ケーブル特性に起因する誤差低減

次に、課題4のケーブル特性に起因する誤差による影響の大きさを評価し、ならびに対策としてのガードドライブ適用の効果を検討した。

Fig. 11 に示したように、BNC 同軸ケーブルの内部導体と外部導体の間は、絶縁抵抗 R_{cable} と静電容量 C_{cable} を介して電氣的に接続されている。このため、式(3)、式(4)で示した2種の誤差が生じる。その影響を排するために、Fig. 20 に示すように OP アンプの出力電圧をケーブルの外部導体に印加する、ガードドライブ(またはシールドドライブ、アクティブガードシールド)と呼ばれる手法がある¹⁹⁾。ガードドライブを適用することで、内部導体と外部導体との電位差がなくなる。これにより R_{cable} 、および C_{cable} の両端が同電位となるため、電流を流す駆動力がなくなり、内部導体と外部導体との間での電気回路の形成を妨げることができる。よって、 R_{cable} 、 C_{cable} に起因する2種の誤差(式(3)、式(4))を低減できる。ガード係数 A_{guard} (通常 $10^4 \sim 10^{19}$) に応じて、 R_{cable} による指示値のずれを低減する効果(式(9))と、 C_{cable} による指示値遅延時間を短縮する効果(式(10))が得られる。

$$V_M = V_S \left(\frac{A_{\text{guard}} R_{\text{cable}}}{A_{\text{guard}} R_{\text{cable}} + R_S} \right) \quad (9)$$

$$V_M = V_S \left(1 - e^{-t A_{\text{guard}} / R_S C_{\text{cable}}} \right) \quad (10)$$

ガードドライブ適用による誤差の低減効果を確認するため、 R_{cable} による指示値のずれを式(3)、式(9)で求め、ガードドライブあり/なしで比較した。 R_{cable} を $1 \sim 1000 \text{ M}\Omega$ とし、 $V_S = 1 \text{ V}$ を入力した場合の V_M を計算した。 R_{cable} は、ケーブルが長いほど小さくなる。絶縁体にポリエチレンを使用した高品質の同軸ケーブルの R_{cable} は、1 m あたり約 $0.31 \text{ T}\Omega$ である¹⁹⁾。ケーブル長は、ECP センサと電位差計の設置位置や、プラントのレイアウトごとに異なるが、実プラントを想定して仮定した。BWR の原子炉建屋の幅は、ABWR が最大で、57 m である²⁹⁾。原子炉格納容器(PCV)内の原子炉近傍に ECP センサを設置し、PCV 外の建屋内に計測器を設置して測定することを考える。ECP センサと電位差計の直線距離を建屋全幅の $1/2$ と仮定し、さらに、ケーブルの敷設経路の全長を直線距離の $2 \sim 3$ 倍と仮定すれば、全長 $60 \sim 90 \text{ m}$ となる。そこでケーブル長を 90 m と仮定し、式(8)により同軸ケーブルの R_{cable} を求めると、 $R_{\text{cable}} = 3.4 \text{ G}\Omega$ となる。ここでは、さらに絶縁が劣化して $R_{\text{cable}} = 10 \text{ M}\Omega$ 程度にまで低下し、かつ高温純水中 ECP 測定の最大ソース抵抗として、4.1 で算出した $R_S = 740 \text{ M}\Omega \approx 1 \text{ G}\Omega$ の系を想定した。

Fig. 20 Framework diagram of a guard drive.

R_{cable} に起因する誤差へのガードドライブの効果の計算結果を Fig. 21 に示す。点線がガードドライブなし、実線が $A_{\text{guard}} = 10^4$ のガードドライブありの場合である。ソース抵抗 R_S が高くなるほど V_M と V_S との差が大きくなることから分かる。また、同じ R_S では R_{cable} が小さい場合に V_M と V_S との差が大きくなる。一例として、 $R_{\text{cable}} = 10 \text{ M}\Omega$ 、 $R_S = 1 \text{ G}\Omega$ の系のとき、ガードドライブなしでは、分圧により $V_S = 1 \text{ V}$ の大半が R_S にかかるため指示値 V_M は約 0.01 V (誤差 99%) となる。一方、ガードドライブを使用した場合は 0.99 V を指示し、誤差を 1% (0.01 V) に低減できる。

ただし、ケーブル長が 1~2 m 程度である実験室系の場合、ケーブルや端子の絶縁性が健全であれば、誤差は 1% 以下となり、 R_{cable} に起因する誤差は無視できる。したがって、ガードドライブは不可欠ではない。測定対象回路の R_{cable} を把握した上で、ガードドライブ採用可否を判定する必要がある。

静電容量 C_{cable} による指示値遅延時間を式(4)、式(10)で求め、ガードドライブあり／なしで比較した結果を Fig. 22 に示す。汎用同軸ケーブルの代表的な C_{cable} として $C_{\text{cable}} = 85 \text{ nF} \cdot \text{km}^{-1}$ とおき、ケーブル長は先の仮定より 90 m と仮定した。ガードドライブの適用により、時定数が短縮されるため、ms オーダーで真値を指示ようになる。先に計算した液絡管内の抵抗は $740 \text{ M}\Omega$ であった。この場合、ガードなしでは最長で約 50 s を要すると評価される。ECP の測定は、ソース電圧の急峻な変化を捉える必要のない分単位の測定である。このため、常に電極を接続したままの方法である場合は問題ない。しかし、疑似差動式接続で、複数の電極をスキャナ

Fig. 21 The effect of the guard drive on measurement error which arise from by R_{cable} .

Fig. 22 The effect of the guard drive on indication delaying which arise from by C_{cable} .

で切り替えて測定する場合には、ガードドライブが有効であることが分かった。

ただし、ケーブル長が 1~2 m である実験室系の場合、ガードなしでも遅延時間は約 1 s 程度であり、適切な積分時間を設定することで、 C_{cable} に起因する指示値遅延は無視でき得る。したがってガードドライブは不可欠ではない。測定対象回路の C_{cable} を把握した上で、ガードドライブ採用可否を判定する必要がある。

なお、プリアンプ出力を装備している電位差計では、ガードとして使用できる。ただし、測定値に応じた電圧が印可されるため、レンジの設定には注意する必要がある。

4.5 接地方法に起因する誤差低減

適切な接地方法の模式図を Fig. 23 に示す。多重アース形成を回避するために、一点接地とする必要がある。測定系・非測定系全体を、低インピーダンス位置の 1 箇所のみで、低抵抗の太い短い線を用いて接地する。このとき、スター型接続とする。たとえば接地容器内で電位を測定する場合は、アースを容器に接続した接続点から電位差計などの各機器のアースに接続する。これにより循環電流が発生せず、予期しない電圧降下を防止できる。このとき、各機器のリアパネルのアース端子とコンセントのアース端子が電氣的に接続されているモデルの場合は、どちらか一方のみを接続し、他方は開放しておく必要がある。

実プラントの配管などの電位測定において、電位測定用の電極を新たに装荷せず、参照電極のみを装荷して配管の ECP を直接測定する場合は、接地された実プラント材料が測定対象となる。そのような場合は、Fig. 5 に示したように、機器のアースを実プラント材料から取る回路構成とすることが必要となる。

Fig. 23 Pattern diagram of one point grounding¹⁹⁾.

6. 結 言

SCC 進展速度評価の一指標として用いる ECP の測定誤差を低減するために、ECP 測定系に対して一般電気回路向けの高感度測定法を適用した。接地金属容器内における高温純水中 ECP 測定を対象として、主に電氣的観点から、課題とその対策を検討した。ECP 測定の誤差低減のために有効な対策を以下に示す。

- ・機器選定の観点では、高い液抵抗に起因する分圧による誤差を低減するために、入力インピーダンス $1 \text{ T}\Omega$ 以上の電位差計を使用することが必要である。
- ・接地容器内での測定に起因する誤差を低減する観点で

は、アースラインを通じたコモンモードノイズ低減のため、差動型の電位差計を用いるか、または、被測定系のインピーダンスの高い側を電位差計の High 端子に、低いほうを Low 端子に接続する必要がある。

- ・シングルエンド型電位差計を用いた場合でも、High 端子側にスキナを接続して疑似差動式接続とすることで、各電極を GND から絶縁できるため、接地容器内での測定に起因する誤差を低減できる。
- ・ケーブルが長距離にわたる場合や、その絶縁性が低い場合、ガードドライブを使用することにより、ケーブルの絶縁抵抗と静電容量の影響を無視できるため、誤差低減と指示値安定時間短縮に有効である。
- ・接地方法の観点では、測定系全体を一点で接地して多重アースを回避することで循環電流を回避できるため、グラントループによる誤差を低減できる。

参 考 文 献

- 1) S. Suzuki, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, p.753 (1999).
- 2) R. L. Cowan, M. E. Indig, J. N. Kass, R. J. Raw and L. L. Sundberg, Proc. 4th Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, London, BNES, p.29 (1986).
- 3) Codes for Nuclear Power Generation Facilities - Rules on Fitness-for-Service for Nuclear Power Plants, JSME, JSME S NA1-2012 (2012).
- 4) Y. Wada, A. Watanabe, M. Tachibana, N. Uetake, S. Uchida and K. Ishigure, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, p.901 (2000).
- 5) M.E. Indig and A.R. McIlree, *Corrosion*, **35**, p.288 (1979).
- 6) N. Ichikawa, Y. Hemmi and J. Takagi, Proc. 6th Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth, BNES, p.127 (1992).
- 7) J. Takagi, N. Ichikawa and Y. Hemmi, Proc. Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo, JAIF, p.517 (1988).
- 8) M. Tachibana, K. Ishida, Y. Wada, M. Aizawa and M. Fuse, *J. Nucl. Sci. and Technol.*, **46** [2] p.132 (2009).
- 9) E.E. Stansbury and R.A. Buckanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International (2000).
- 10) D. T. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts Jr., *Electrochemistry for chemists, 2nd Edition*, Maruzen (2003).
- 11) A. Fujishima, M. Aizawa and T. Inoue, *Electrochemical measurement method*, Gihodo-syuppan (1984).
- 12) *Q&A on Metallic Corrosion Electrochemistry (Jpn.)*, JSCE (2002).
- 13) H. Nakauchi, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **22**, p.415 (1973).
- 14) Y. Yamamoto, C. Kato, T. Sato, J. Nakano, H. Ugachi, T. Tsukada, Y. Kaji, S. Tsujikawa, S. Hattori, T. Yoshii, T. Kudo, R. Nemoto and M. Akashi, *JAEA-Review 2012-007* (2012).
- 15) *Standard Guide for Electrode Potential Measurement*, ASTM G215-16, American Society for Testing and Materials (2016).
- 16) *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*, ASTM G3-14, American Society for Testing and Materials (2014).
- 17) *Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*, ISO 17475 : 2005, International Organization for Standardization (2005).
- 18) *Boiler feed water and boiler water - Testing methods*, JIS B 8224:2016 appendix D, Japan Standards Association (2016).
- 19) *Low level measurements handbook, 6th Edition*, KEITHLEY (2004).
- 20) K. Ishida, I. Tamura, S. Ogawa, H. Abe, T. Mishiro, H. Morioka, T. Kawakami, N. Ohta, N. Usui, M. Yamazaki, M. Fuse, M. Tachibana and Y. Wada, Proc. Int. Conf. on Water Chem. of Nuclear Reactor Systems, Berlin, Paper No. L04-3 (2008).
- 21) D.D. Macdonald, A.C. Scott and P. Wentrccek, *J. Electrochem. Soc.* **126**, p.1618 (1979).
- 22) T. Sunaba, T. Fujii and K. Tachibana, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, p.70 (2007).
- 23) K. Tachibana, *Corrosion Engineering*, **34**, p.308 (1985).
- 24) Y. Wada, K. Ishida, M. Tachibana, M. Aizawa and M. Fuse, *J. Nucl. Sci. and Technol.*, **44**, p.1448 (2007).
- 25) Y. J. Kim, *Corrosion*, **61**, p.889 (2005).
- 26) T. Tsukada, Y. Miwa, H. Ugachi, Y. Matsui, Y. Itabashi, N. Nagata and K. Douzaki, Proc. Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, California, p.2200. (2004).
- 27) *JSME Steam Tables based on IAPWS-IF97*, JSME (1999).
- 28) A.L. Horvath, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions*, Ellis Horwood Ltd. (1985).
- 29) *Overview of Light Water Nuclear Power Stations (Revised edition)*, Nuclear Safety Research Association Ed., p.348 (1992).

(Manuscript received April 7, 2017;
in final form June 12, 2017)

要 旨

BWR 炉水温度条件の純水中における ECP 測定法に、一般電気回路を対象とした高感度測定法を適用し、測定に関わる課題を明確化し、その対策を述べた。

キーワード 腐食電位, 沸騰水型原子炉, 高温水, 純水