Ⅳ. 各種環境での電気化学測定 —原子力Ⅰ (原子力プラント環境下における電気化学測定)—

上野文義*

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター

Ⅳ. Electrochemical Measurements in Various Environments —Nuclear Power Plant I (Electrochemical Measurement in Nuclear Power Plant)—

Fumiyoshi Ueno*

Japan Atomic Energy Agency, Sector on Nuclear Science Research, Nuclear Science and Engineering Center

*責任著者 (Corresponding Author) 〒319-1195 那珂郡東海村大字白方 2-4 (2-4 Shirakata, Tokai-Mura, Naka-gun, 319-1195, Japan)
Email: ueno.fumiyoshi@jaea.go.jp

It is important to control the cooling water of light water reactors (boiling water reactor and pressurized water reactor) to suitable quality in order to reduce corrosion of structural materials and generation of radioactive corrosion products. For that purpose, monitoring of water quality using electrochemical measurement method is necessary. In this article, the application of ECP measurement to BWR is mainly focused, I describe the water quality of light water reactors and the necessity of electrochemical measurement.

Key words : light water reactor, boiling water reactor, pressurized water reactor, electrochemical measurement, electrochemical corrosion potential, hydrogen water chemistry, ECP sensor, hydrogen peroxide, dissolved oxygen, dissolved hydrogen, stress corrosion cracking, radiolysis

1. は じ め に

本報では原子力の分野, 特に原子力発電炉の分野における電気化学測定法の適用例を紹介する。

日本で利用されている商業用の原子力発電炉は, 沸騰水型原子炉(BWR: Boiling Water Reactor)および加圧水型原子炉(PWR: Pressurized Water Reactor)の2種類の軽水炉である。2011年3月に発生した東日本大震災の影響ですべての原子力発電炉の運転が停止されたが, 2018年7月12日現在9基の原子炉が再稼働している¹⁾。

軽水炉では, 加圧された冷却水が炉心に装荷された核燃料から生じる核分裂反応熱によって加熱されて蒸気を作り, 蒸気タービンに送られて発電機を回して発電する。タービンを出た蒸気は復水器で水に戻される。炉内は, 主に核燃料からの放射線(中性子線, ガンマ線等)と高温高压水にさらされる環境となる。原子炉の構造材料には, 炭素鋼, オーステナイト系ステンレス鋼, ニッケル基合金等が主に用いられている²⁾。これらの構造材料の腐食によって生じる腐食生成物は, 炉心において中性子照射を受けると放射化し, 冷却水とともに流れて原子炉冷却系の機器・配管に付着・蓄積することにより, プラントの線量率および作業員の被ばく線量を増大させる³⁾。またステンレス鋼やニッケル基合金の応力腐食割れ発生も課題となっている。したがって, 軽水炉の水質を管理し腐食や腐食生成物を抑制することは重要であり, 水質制御とともに電気化学測定法を用いた水質計測が行われている⁴⁾。以下, BWRおよびPWRの水質環境の特徴を述べた後に電気化学測定法の適用例について紹介する。

2. 軽水炉内の水質環境

2.1 BWRの水質環境

BWRは炉心において冷却水を沸騰させて蒸気を発生させ, 直接タービンに送って発電する形式の原子炉である。図1にBWRの概要を示す⁵⁾。復水器により水に戻された冷却水は, 水質調整され加圧された後原子炉压力容器(RPV: Reactor Pressure Vessel)内に供給され, 炉心に装荷された燃料集合体との熱交換により沸騰して蒸気を発生する。この水分を含んだ蒸気は炉心上部の気水分離器や蒸気乾燥器によって乾燥蒸気となり, 主蒸気配管から直接発電用タービンに送られて発電する。タービンを出た蒸気は復水器において海水との熱交換によって冷やされて再び水に戻される²⁾。また炉心の冷却水流量を調整するための再循環系も有しており, 炉心の出力を調整する役割も持つ⁴⁾。

図1 BWRプラントの冷却システム概要⁵⁾

構成材料としては、RPVには内面をステンレス鋼またはニッケル基合金で内張りされた低合金鋼が用いられる。再循環系配管、ポンプ等はオーステナイト系ステンレス鋼で、その他の炉内構造物はステンレス鋼またはニッケル基合金で製作されている。炉外の配管は炭素鋼が用いられている。核燃料を収めた燃料被覆管にはジルコニウム合金(ジルカロイ-2)が用いられている^{2),3)}。

BWRでは、材料の腐食を抑制することにより、構造物の健全性の確保、放射性の腐食生成物の低減を目的に水質管理が実施されている。BWRは高純度脱気水を使用しているため導電率が低く、約8MPaに加圧されており、炉内温度は沸点である288℃で一定である²⁾。冷却水の水質管理の制限値は、以下のとおりである^{4),6)}。

導電率(25℃)：<1μS/cm

塩化物イオン：<0.1ppm

pH(25℃)：5.6-8.6

これらの基準値はプロセスモニタ計器による連続監視または定期的なサンプリング分析により確認されている。

原子炉の炉心は強い中性子線及びガンマ線の照射環境であり、冷却水が炉心を通過する際に水が放射線を受けて分解する化学反応(ラジオリシス)が生じる。放射線が水分子にエネルギーを与えると約 10^{-16} 秒程度の短時間のうちにイオン化または励起が生じるが、水分子の振動や回転のエネルギーの作用により解離反応や水和が生じるほか拡散によって安定かつ均一な状態へ反応が進む。約 10^{-6} 秒経過後には、水分子はラジカル生成物(水和電子 e^-_{aq} 、OHラジカル、Hラジカル)及び分子生成物(H_2 、 H_2O_2)などからなるプライマリー生成物となり全体が均一化する^{4),7)}。プライマリー生成物が生成した時の水の分解量(プライマリー収量)はG値で表示され、100eVの放射線エネルギー吸収量当たりの生成又は消滅した化学種の個数と定義されている。BWRでは、冷却水が炉心で沸騰するため、水中のガス成分が気相に移行する。そのため、炉心で放射線照射を受けた冷却水中の酸素や過酸化水素の濃度が上昇し、冷却水は酸性性雰囲気となり、応力腐食割れ(SCC：Stress Corrosion Cracking)発生の主要因と考えられている。そのため、近年ではSCCの予防保全対策として、水素注入(HWC：Hydrogen Water Chemistry)が適用されている。これは、炉心への冷却水給水時に水素を添加し、炉内での水の放射線分解により生じた酸素や過酸化水素の酸化性化学種に対し、水素との再結合反応を促進することにより、酸化性化学種の濃度を低下させ、腐食環境を改善するものである^{6),8)}。後述するようにHWCの有効性の実証においては、電気

化学測定法を用いて得られる原子炉内の腐食電位(ECP：Electrochemical Corrosion Potential)が重要な知見となっている。

BWRの代表的な水質をPWRと比較して表1に示す²⁾。

2.2 PWRの水質環境

PWRは、炉心において冷却水を加熱する一次冷却系と、蒸気発生器を介してこの一次冷却系から熱を受け取って蒸気を作り、タービンに送って発電する二次冷却系を有する形式の原子炉である。図2にPWRの概要を示す⁵⁾。一次冷却水は、表1に示す通り加圧器によって沸騰しないように加圧制御され、ポンプによってRPVと蒸気発生器の間を循環している。炉心において燃料集合体との熱交換により加熱され、蒸気発生器に送られる。その一部は浄化のため原子炉浄化系を通る。二次冷却水は、一次冷却水よりも低い圧力で加圧されており、蒸気発生器において熱交換することにより蒸気を発生し、タービンに送られて発電した後、復水器において海水との熱交換によって冷やされて再び水に戻される。浄化系にて不純物を除去された後で加圧昇温されて蒸気発生器に送られる³⁾。

構成材料としては、RPVには内面をステンレス鋼で内張りされた高張力鋼が用いられる。一次冷却系配管はステンレス鋼、蒸気発生器は伝熱管がニッケル基合金であり胴部等はステンレス鋼が用いられている。二次冷却系の配管等には主に炭素鋼が用いられているほか、復水器等の熱交換器は銅合金またはチタン合金が用いられている。核燃料を収めた燃料被覆管は、BWR用よりも若干組成を変えて水素吸収脆化特性を改良したジルコニウム合金(ジルカロイ-4)が用いられている^{4),9)}。

PWRの一次冷却系は、非沸騰の高温高圧閉ループであるため、水質は安定しており、薬品による水質調整が

図2 PWRプラントの冷却系統概要⁵⁾

表1 BWRおよびPWRの水質の例²⁾

BWR	PWR	
	一次冷却水	二次冷却水
高純度水 温度：288℃、圧力：約8MPa pH：5.6-8.6(at 25℃) DO：200ppb(HWCの場合<10ppb) DH：20ppb(HWCの場合：50ppb) 導電率：<0.1μS/cm(at 25℃)	高純度水 温度：<340℃、圧力：約17MPa pH at 25℃：4.2-10.5 B(50-1100ppm)-Li(0.2-2.2ppm) DO：<5ppb DH：2-3ppm 導電率：1-40 μS/cm(at 25℃)	低DO還元水質 (AVT(NH ₄ OH、N ₂ H ₄ 処理)水質) 温度：<290℃、圧力：約7.5MPa pH：8.8-9.3(at 25℃) DO：<5ppb 導電率：2-6 μS/cm

容易である。この系では、BWRと同様に構造材料の腐食抑制による健全性の確保、放射性腐食生成物の低減による被ばく低減に加え、炉心反応度抑制を目的とした水質管理が実施されている⁴⁾。

炉心の反応度抑制のため中性子吸収材として、ホウ酸が50～1100 ppm添加されている²⁾。しかしホウ酸による冷却水の酸性化を調整するため水酸化リチウムが0.2～2.2 ppm添加されている^{2),9)}。さらに水素を2～3 ppm添加し、炉内での水の放射線分解により生じた酸素や過酸化水素と水素との再結合反応を促進することにより、腐食環境を改善が図られている^{2),3)}。加えて不純物としての塩化物イオン及びフッ化物イオンの濃度が管理されている。一次冷却水の水質管理の制限値は、以下のとおりである^{3),9),10)}。

導電率(25℃)：1～40 μ S/cm

塩化物イオン：<0.15 ppm

フッ化物イオン：<0.15 ppm

pH(25℃)：4.2～10.5

溶存酸素：<0.1 ppm

溶存水素：15～50 cm^3/kg

一次冷却水中には、クラッドや構成材料から溶出した腐食生成物が含まれ、その主な元素はFe, Ni, Coである。PWRの一次系は還元性が保持されているため、Crの溶出は少ない点がBWRと異なる。特にNiとCoは炉心で中性子照射を受けて放射化され、それぞれ⁵⁸Co、⁶⁰Coとなって、炉外に移行し配管等に付着して放射線源となる⁴⁾。これら放射性腐食生成物の低減対策としては、材料のNiやCo含有量の低減や代替材料の適用、亜鉛注入による付着量の低減^{4),9)}が検討されている。

PWRの二次冷却系は、一次冷却系と蒸気発生器で隔離されているため冷却水に放射性物質が含まれない。そのため、系統への不純物の持ち込み防止と腐食抑制を目的に水質が管理されている⁴⁾。不純物の持ち込み防止としては、冷却海水の漏れ等の対策として復水脱塩装置の設置や脱気器による溶存酸素の除去が行われている。機器・配管の腐食抑制対策としては、還元性雰囲気とするためアンモニアとヒドラジンを使用する揮発性薬品処理

(AVT：All Volatile Treatment)が行われている^{4),9)}。

PWRの一次冷却水と二次冷却水の代表的な水質を表1に示す。

3. 電気化学測定法の適用例

軽水炉冷却水の水化学パラメータは、pH、導電率、溶存酸素濃度、溶存水素濃度のほか金属イオン濃度等が測定されて管理されている。このうち、pH、導電率、溶存酸素濃度等は、冷却系に設置された装置によって直接測定するインライン測定が行われている。金属イオン濃度等は、サンプリングラインより採取した水を化学分析するオフライン測定が行われている。ただし、常温常圧まで減温減圧しなければならないため、一部の不安定な化学種は減温減圧の過程での分解や反応により濃度が変化し、本来のプラントの値とは異なる値を示す可能性がある。最適な水質管理のためには、高温高压のままインライン測定することが望まれるが、高温高压水中のpH、導電率、溶存酸素濃度、溶存水素濃度等の測定方法については多くの研究が行われている状況である¹¹⁾。

前述のようにBWRでは、SCCの防止を目的としたHWCが行われている。HWCによる効果を示す指標として腐食電位を用い、冷却水中の溶存酸素濃度だけでなく、過酸化水素等も含めた酸化性化学種の寄与が総合的に評価されている。BWRの運転条件では、腐食電位を標準水素電極電位(SHE)換算で、 $-230 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ 以下に低減するHWC条件とすることでSCC(実際には粒界応力腐食割れ(IGSCC))の発生を抑制できるとされている^{4),12)}。この考えに基づき、国内では一部のBWRにおいてHWCの効果を確認するために腐食電位測定が行われた¹³⁾。表2にその例を示す^{13)～17)}。測定位置は、炉内のほか、冷却水系の部位にて行われている。

BWRプラントにおける腐食電位測定では、測定値の精度の確保や、種々の温度及び水質条件での測定を可能にするため、白金(Pt)電極、銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極、イットリア部分安定化ジルコニア(YSZ)隔膜型電極など複数種類の参照電極を近接した位置に装荷して実施

表2 軽水炉での電気化学測定法の適用例^{13)～17)}

プラント	測定位置	参照電極	状況
東京電力 福島第一3号	局所出力領域モニタ(炉内) オートクレーブ(原子炉冷却材浄化系)	Ag/AgCl電極、Pt電極 Ag/AgCl電極、YSZ(Cu/CuO ₂)電極	廃止措置中
東京電力 福島第一5号	下部ドレインライン オートクレーブ(ドレインライン)	Ag/AgCl電極 Ag/AgCl電極	廃止措置中
日本原電 敦賀1号	局所出力領域モニタ(炉内) 下部ドレインライン オートクレーブ(原子炉冷却材浄化系)	Ag/AgCl電極、Pt電極 Ag/AgCl電極、Pt電極 Ag/AgCl電極	廃止措置中
日本原電 東海2号	下部ドレインライン	Ag/AgCl電極、Pt電極 YSZ(Fe/Fe ₃ O ₄)電極	運転停止中
中国電力 島根1号	下部ドレインライン	Ag/AgCl電極	廃止措置中
東京電力 柏崎刈羽7号	下部ドレインライン	Ag/AgCl電極	運転停止中

される¹⁸⁾。この時、内部参照電極型が用いられることが多いとされている¹⁸⁾。

図3にはBWRプラントの腐食電位測定为例として、配管の腐食電位を直接測定する装置の例を示す¹⁸⁾。図に示すように、評価対象の配管にT字管等の配管部材を設置し参照電極を装荷する。配管内部に作用極を設置しない代わりに、配管にクランプを取り付けて配管内面の電位を取得することとし、配管とクランプの間で接触不良等による起電力の誤差発生を防止した構造とする。設置後、配管に冷却材を導いて測定を行う¹⁸⁾。

以下、軽水炉で使用されている腐食電位測定用の参照電極について述べる。

3.1 Ag/AgCl 電極

Ag/AgCl 電極は最も幅広く利用されている電極であり、BWRでの適用例も多い。高温高压水の電位を測定する場合、電極を高温高压水中に設置する内部参照電極と、配管等の外部に設置した容器内に電極を設置し液絡管を用いて配管等の内部と連絡させて測定する外部参照電極に分類される⁴⁾。また、外部参照電極は、電極部を常圧下に設置する液流出型と高压下に設置する圧力平衡型とに分けられる。いずれも電解液にはKCl溶液が用いられる。図4にこれらの概念図を示す¹¹⁾。内部参照電極は、高温高压水中での電位を直接測定するため、熱力学的な対応がよくSHE基準の電位への変換が容易であるが、電極筐体が破損しやすく他の電極に比較して耐久性に劣る。一方外部参照電極は、高温にさらされないことや試験中にKCl溶液の補充ができるなどにより長期間の使用が可能であるが、液絡部分の温度差、濃度差、圧力差に起因する誤差を考慮する必要がある。

Ag/AgCl 電極の電極反応及び電極電位のNernstの式はそれぞれ式(1)及び(2)で示される。

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log[\text{Cl}^-] \quad (2)$$

ここで、 $E_{\text{Ag/AgCl}}$ は電極電位、 E_0 は標準電極電位、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $[\text{Cl}^-]$ は塩化物イオン濃度である。式(2)からAg/AgCl電極の

電位は温度や塩化物イオン濃度で決まり、pHに依存しないことがわかる。また高温下での測定を行うために、標準電極電位 E_0 の絶対温度 T に対する温度依存性として、実験に基づく経験式が式(3)のように示されている¹⁹⁾。

$$E_0 = 0.2376 - 5.378 \times 10^{-4}(T - 273) + 2.373 \times 10^{-6}(T - 273)^2 \quad (3)$$

外部参照電極を用いる場合、SHE基準の電位に変換する方法として、温度とKCl溶液の濃度の依存性について検討された例がある²⁰⁾。すなわち、室温($t' = 25^\circ\text{C}$)に置かれたAg/AgCl電極の測定値 E_{obs} とすると、測定部の温度 T' ($^\circ\text{C}$)と t' の差 $\Delta T = T' - t'$ ($^\circ\text{C}$)に対し、例えばKCl溶液の濃度が0.1 Mの場合には、SHE基準の電位 E_{SHE} は、実験に基づく経験式として式(4)が示されている²⁰⁾。

図4 高温高压水用Ag/AgCl型参照電極の概念図¹¹⁾
(日本原子力学会より転載許諾を得て掲載。図中の「照合電極」は本稿では「参照電極」と表記を統一している)

図3 配管の腐食電位測定システムの例¹⁸⁾

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + 0.2866 - 1.00 \times 10^{-3} \Delta T + 1.745 \times 10^{-7} \Delta T^2 - 3.03 \times 10^{-9} \Delta T^3 \quad (4)$$

ただし $25^\circ\text{C} \leq T' \leq 275^\circ\text{C}$ である。

図5には圧力平衡型外部参照電極と内部参照電極の例を示す²¹⁾。

3.2 Pt 電極

Pt 電極は電極電位を直接 SHE 基準で記述することが可能であり、標準水素電極として用いられる。軽水炉では、特に溶存水素濃度が高く、過酸化水素が低減された HWC 環境の BWR や PWR 一次冷却系において使用されることが多い²²⁾。標準水素電極電位は、水素分圧が単位フガシティー（水素が理想気体の場合は 1 気圧）、水素イオンの活量が 1 の場合に与えられる。

標準水素電極の電極反応及び電極電位の Nernst の式はそれぞれ式(5)及び(6)で示される。

$$E_{\text{SHE}} = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log f_{\text{H}_2} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (6)$$

$E_0 = 0$, f_{H_2} : フガシティー

図6に Pt 電極の例を示す²³⁾。

3.3 YSZ 隔膜型電極

YSZ(イットリア部分安定化ジルコニア)隔膜型電極は、すべて固体で構成され、酸素交換膜にイットリア部分安定化ジルコニア(YSZ)管を用い、内部に参照物質として金属/金属酸化物を封入し電極とするものである。YSZ は酸素を伝導する性質を有し、内部の参照物質と外部の試験溶液間を酸素伝導により電気的に導通する。参照物質/YSZ の界面と、YSZ/溶液の界面の反応はそれぞれ式(7)及び(8)で示される²⁴⁾。

ここで、 O_0 は酸素原子、 V_0 は酸素イオン空孔を示す。

図5 Ag/AgCl 電極の例²¹⁾

(a) 圧力平衡型外部参照電極, (b) 内部参照電極

式(7)及び(8)から、全体の反応式は式(9)で表される。

また式(9)の反応の電極電位 E は式(10)で示される。

$$E = E_{\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y}^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (10)$$

$E_{\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y}^0$ は標準電極電位、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の活量である。なお $E_{\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y}^0$ は式(9)に関わる全ての化学種が活量 1 の時の SHE 基準の標準電極電位であり、 M_xO_y の標準生成自由エネルギーから計算できる¹¹⁾。

表2に示した実機適用例では、参照物質として Cu/Cu₂O、Fe/Fe₃O₄ が用いられた。これらの反応式は式(11)及び(12)で示される。

図7に YSZ 電極の例を示す²¹⁾。YSZ 電極は、式(10)かわわかるように pH の影響を受けるが、酸化還元反応や水質変化に対して影響を受けず電位が安定する^{25), 26)}。また YSZ の温度特性により約 200°C 以上で安定に動作す

図6 Pt 電極の例²³⁾

(The Minerals, Metals & Materials Society より転載許諾を得て掲載)

図7 YSZ 電極の例²²⁾

(Electrochemical Society より転載許諾を得て掲載)

る^{10), 25)}。YSZ 管と熱膨張率が近い金属管(Kovar 等)を接合して用いる場合(図 8²³⁾)は、接合部(ろう付け部)が腐食する可能性がある。また参照物質の寿命のばらつきが大きく予測しにくいという欠点がある。

3.4 実機での測定例

図 9 に実機の BWR において HWC を行い、注入した水素濃度と腐食電位の関係を測定した例を示す¹⁷⁾。図 9 では、4 基の BWR にて行われた結果がプロットされている。図 9 には、3 基の従来型の BWR(“plant A~C”)と改良型沸騰水型原子炉(ABWR: Advanced Boiling Water Reactor)である柏崎刈羽原子力発電所 7 号機のデータが“K-7(ABWR)”として示されている。測定方法の概要は表 2 に示した通りである。1 ppm 程度まで水素を注入することにより、前述した通り腐食電位は約 $-0.4 \text{ V}_{\text{SHE}}$ まで低減することがわかる。

図 8 金属管と接続した YSZ 電極の例²³⁾
(The Minerals, Metals & Materials Society より転載許諾を得て掲載)

4. 原子力プラントにおける電気化学測定の課題

軽水炉における腐食電位測定は、水素注入などの水化学制御による腐食環境緩和の有効性を確認するために有効な手法である。ただし、原子力プラントの安全性を少しでも損なわないことが適用の最優先条件である。例えば参照電極の破損による冷却水の漏えいや、冷却系内でルースパーツの発生源となることを避けねばならない。高温高压水中で使用する参照電極の耐久性を確保するには、使用する材料の選定とそれらを接合する技術が重要である。特に原子炉の内部を測定することは現状においても技術的に非常に困難であり、商用発電炉の炉内への適用例は少ない。これは、原子炉内の高線量の放射線(主に中性子線及びガンマ線)に耐久性のある構成材料がほぼ金属材料に限られ、有機系材料はもとよりセラミックスの使用も比較的線量の低い箇所に限定されるためである。さらに、炉内での測定データの信頼性については、水の放射線分解(ラジオリシス)及び電極構成材料への照射影響が基準電位及びその安定性に与える影響の詳細な検討が必要である。これらの原子力プラントに特有の課題については、これまで国内外の試験研究炉で各種電極の照射試験が行われた経緯がある。国内では、日本原子力研究開発機構の材料試験炉(JMTR: Japan Material Test Reactor)において、鉄酸化物を内包した YSZ 隔膜型電極を用いて高温高压水ループ中にて照射試験を実施し、電極材料の接合部やデータ解析上の課題が明らかとなった²⁷⁾(現在, JMTR は廃炉予定となっている)。また、国外においてはノルウェーのハルデン炉(HBWR: Halden Boiling Water Reactor)^{28)~30)}、ベルギーの BR2 炉(BR2: Belgian Reactor-2)^{31), 32)}及びスウェーデンの材料試験炉 R2³²⁾において高温水中照射試験の実績がある。これらの照射試験による電気化学測定(主に腐食電位測定)データの解析及び発電炉へのフィードバックのためには、ラジオリシス計算コード及びプラントモデル化計算コードを結合させた腐食電位解析コードによる解析結果との比較検証も重要な課題である¹⁴⁾。原子力プラントでは、電気化学測定が

図 9 実機 BWR の水素注入による下部ドレインラインの腐食電位の変化¹⁷⁾
(日本機械学会より転載許諾を得て掲載)

実施可能な箇所が限定されることから、計算シミュレーションと測定結果の照合による測定精度の向上がさらなる課題といえる。

5. お わ り に

本報では特に原子力発電炉の分野における電気化学測定法の適用例と課題について紹介した。軽水炉構造材料の腐食を抑制し健全性を維持すること及び放射性腐食生成物の発生を抑制し被ばく低減を図ることは重要であるので、今後も水質をモニタリングするための電気化学測定技術に関する研究を推進することが必要であるとともに、腐食電位解析コードを用いて解析技術の高度化が必要である。福島第一原発事故以降では、格納容器内部や循環冷却水配管等の構造材料の腐食評価を目的とした研究において、放射線照射環境下での電気化学測定が積極的に行われている。また、再処理機器材料の腐食研究においても、放射性物質を含む溶液中の電気化学測定を行っている。これらの成果は逐次本学会誌等に報告されているが、放射線による電気化学測定への影響については未解明の課題が多く残されている。原子力施設特有の高温高压水環境や放射線環境等の特殊な環境へ電気化学測定やプラント内の腐食環境の計算解析技術開発を進め、これらの環境における機器・構造物の健全性を確保していくことは今後も重要な課題である。

参 考 文 献

- 1) 資源エネルギー庁 HP, 「日本の原子力発電所の状況」, <http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/001/pdf/001_02_001.pdf> [Accessed August 15, 2018]
- 2) M. Yamamoto, et al., *IAEA-Review* 2012-007, Japan Atomic Energy Agency (2012).
- 3) S. Uchida, *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **51**[2] pp.106-111 (2009).
- 4) Atomic Energy Society of Japan Edited, *Handbook of Water Chemistry of Nuclear Reactor System*, Corona Publishing Co., Ltd. (2000).
- 5) M. Yamamoto and T. Sato, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, p.193 (2014).
- 6) S. Suzuki, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, p.753 (1999).
- 7) Y. Katsumura, *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **51**[6] pp.490-494 (2009).
- 8) 原子力安全推進協会, BWR 予防保全工法ガイドライン [水素注入による環境改善効果の評価方法] 第2版, (2017).
- 9) H. Takamatsu, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, p.763 (1999).
- 10) 原子力ハンドブック, オーム社, (2007).
- 11) N. Hara, *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **51**[7] pp.557-562 (2009).
- 12) 原子力安全推進協会, BWR 予防保全工法ガイドライン [水素注入による環境改善効果の評価方法] 第2版, (2017).
- 13) IAEA-TECDOC-1307 (2002).
- 14) IAEA-TECDOC-1505 (2006).
- 15) The Japan Atomic Power Company HP<<http://www.japc.co.jp>> [Accessed August 19, 2018]
- 16) The Chugoku Electric Power Co., Inc. HP<http://www.energia.co.jp/atom_haishi/index.html> [Accessed August 19, 2018]
- 17) S. Murai, et al., Proc. 7th Int. Conf. on Nuclear Engineering, Apr. 19-23, Tokyo, No. ICONE-7305 (2017).
- 18) M. Tachibana, *Zairyo-to-Kankyo*, **66**, p.289 (2017).
- 19) R. S. Greeley, et al., *J. Phys. Chem.*, **64**[5] pp.652-657 (1960).
- 20) D. D. Macdonald, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, pp.908-911 (1979).
- 21) T. Sunaba, et al., *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, p.70 (2007).
- 22) L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, **129**[7] pp.1445-1449 (1982).
- 23) S. Hettiarachchi, Proc. 12th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors —, TMS, p.3 (2005).
- 24) W. Zhang, *J. Appl. Electrochem.*, **33**[11] pp.1025-1033 (2003).
- 25) L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, **127**[10] pp.2122-2130 (1980).
- 26) L. W. Niedrach, *Analytical Chemistry*, **55**[14] pp.2426-2427 (1983).
- 27) T. Tsukada, et al., Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, EPRI (2004).
- 28) P. Bennett and T. Karlsen, Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors —, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, ANS, pp.1037-1048 (2003).
- 29) P. Bennett and T. Karlsen, European Federation of Corrosion Publication Number 56, Corrosion monitoring in nuclear systems: research and applications, Ed. by S. Ritter and A. Molander, p.171, Maney Pub. (2010).
- 30) S. Solstad and R. V. Nieuwenhove, *Nucl. Technol.*, **173**[1] pp.78-85 (2011).
- 31) R. W. Bosch, et al., *J. Nucl. Mater.*, **360**, pp.304-314 (2007).
- 32) R. W. Bosch, et al., European Federation of Corrosion Publication Number 49, Electrochemistry in light water reactors, Reference electrodes, measurement, corrosion and tribocorrosion issues, Ed. by R. W. Bosch, et al., pp.43-72, Woodhead Pub. Limited (2007).

(2018 年 9 月 12 日受理)

要 旨

軽水炉(沸騰水型原子炉および加圧水型原子炉)の安全性・信頼性確保のために、冷却水を適切な水質に管理し、構造材料の腐食や放射性腐食生成物の生成を抑制することは重要である。そのために、電気化学測定法を用いた水質のモニタリングが必要となっている。本稿では、BWR への腐食電位測定の適用について主に取り上げ、軽水炉の水質と電気化学測定の必要性について解説する。

キーワード 軽水炉, 沸騰水型原子炉, 加圧水型原子炉, 電気化学測定, 腐食電位, 水素注入, 参照電極, 過酸化水素, 溶存酸素, 溶存水素, 応力腐食割れ, ラジオリシス