シビアアクシデント時のPWR格納容器内 水素濃度計測システムの開発

Development of Instrumentation Systems of Hydrogen Concentration in PWR Primary Containment Vessel in case of Severe Accident

三菱重工業(株)	西敏郎	Toshiro NISHI	Nonmember
三菱重工業(株)	谷川 薫	Kaoru TANIGAWA	Nonmember
三菱重工業(株)	福永 浩一	Koichi FUKUNAGA	Nonmember
三菱重工業(株)	吉次 信	Makoto YOSHITSUGU	Nonmember
三菱重工業(株)	右近 浩幸	Hiroyuki UKON	Nonmember
三菱重工業(株)	池内 武司	Takeshi IKEUCHI	Nonmember

Abstract:

The accident at TEPCO's Fukushima Daiichi nuclear power plant on March 23, 2011 was expanded into severe accident (reactor damage and hydrogen explosion). It led to loss of many instrumentation systems, and became difficult to grasp plant state. The instrumentation systems for the severe accident of the nuclear plant are being developed. In order to prevent the hydrogen explosion, the hydrogen concentration sensor is desired to measure the generated hydrogen in the primary containment vessel, and to detect leaked hydrogen into the reactor building. Although almost sensor could not be adopted by the severe accident's environment, the solid oxide electrolyte type hydrogen sensor was selected for its durability to high temperature and high pressure. In this paper, the developments of the solid oxide electrolyte and the junction of ceramics and metal are described. And the performance test results of the hydrogen sensor under various conditions are presented.

Keywords: Severe Accident, PWR, Primary Containment Vessel, Reactor Building, Hydrogen Concentration, Solid Oxide Electrolyte, Proton Conductor, Nernst Equation

1. まえがき

平成23年3月に東京電力株式会社福島第一原子力発電 所で発生した事故(以下,東電福一事故)では、炉心損 傷、水素爆発という過酷な事故に発展した。その結果、 計測システムの機能の多くを喪失し、プラント状態の把 握が困難となる事態に至った。

原子力発電プラントにおいてシビアアクシデント(過 酷事故)が発生した場合の過酷環境条件下においても、 機能できることを目標としたシビアアクシデント計装シ ステムの研究開発¹⁾を行っており、その一つとして過酷 事故時での水素爆発を未然防止のため、PWR 格納容器内 の水素発生及びアニュラス(原子炉建屋内)への水素の 漏洩を検知することを目的として、格納容器内及びアニ ュラス中の水素濃度を計測できる固体電解質型水素濃度 計の開発を実施しており、その開発状況について述べる。

2. 固体電解質型水素計

既存の水素濃度計として、ガスの熱伝導率の差を利用 した熱伝導式及び触媒による水素の燃焼を利用した接触 燃焼式等があるが、設置環境下としては、常温、常圧で の使用を想定したものが一般的である。本開発で想定す る過酷事故時においては、高温・高圧・高放射線環境下に おいて計測する必要があることから、特に検出部の耐環 境性に問題があり、既存技術の適用は困難である。その ため、原理的に高温の影響を受けない固体電解質型水素 計を選定し、その製作性及び特性試験の評価を行った。

2.1 検出原理

固体電解質型水素濃度計の原理を図1に示す。水素 イオン導電性の固体電解質両端の水素分圧差が起電力と して得られる水素濃淡電池であり、Nemst 式にて定量的 に表す事ができる²⁾。Nemst 式において、温度(実測値) 及びPH₂(2):基準水素濃度が既知であれば、起電力を測 定する事により、サンプルガス中の水素濃度:PH₂(1)を 求める事ができる。また、一般的な分析法では測定濃度

連絡先:西 敏郎、〒851-0392 長崎市深堀町 5-717-1、 三菱重工業株式会社 技術統括本部 長崎研究所 E-mail : toshiro_nishi@mhi.co.jp

の増加に伴い指示値が飽和するという、所謂濃度飽和現象が見られるが、Nemst 式から分かる様に、PH₂(1)の対数が測定起電力に比例することから、測定濃度範囲を広くとる事ができるのが本方式の特徴である。





Fig. 1 Principle of Hydrogen Sensor (Solid Oxide Electrolyte type)

 $\begin{array}{l} E: Electromotive force (V) \\ R: Gas Constant 8.314 (JK^{-1}mol^{-1}) \\ T: Temperature (K) \\ F: Faraday's Constant 96485 (C/mol) \\ PH_2(1): Sample Gas (atm) \\ PH_2(2): Reference Gas (atm) \end{array}$

2.2 水素検出システム構成

固体電解質方式水素濃度計の計測システムは、固体電 解質(セラミックス)と起電力を検出する電極からなるセ ンサ、センサで検出した起電力を信号処理して水素濃度 を出力・表示する変換器、それらを接続するケーブル・コ ネクタ及びセンサ全体を加熱・恒温するヒータ等により 構成される。基準ガス濃度を一定に保つために、実機に おいては固体電解質(セラミックス)と金属の接合を行 う必要がある。システム構成を図2に示す。



Fig. 2 System Flow of Solid Oxide Electrolyte Type Hydrogen Sensor

(l)センサ

測定水素に接触し、封入している既知の基準水素ガス との水素濃度差により生じる起電力を検出する(図1

検出原理参照)。センサを測定雰囲気下に設置し、サ ンプリング装置を必要とせず、格納容器内、及び原子炉 建屋内の開放空気の自然流入で検出可能な仕様とする。 (2)変換器

センサにより得られた起電力信号を増幅・信号処理し、 水素濃度信号を出力・表示する。アンプ部は格納容器外等 の過酷環境下とならない場所に設置し、センサ部と耐環 境性ケーブルで接続する構成とする。

(3)ケーブル・コネクタ

センサと変換器と接続する。格納容器内のセンサに対 しては電気ペネを通して接続する。本研究と同じく SA 計装システムの研究の中で開発・検証が行われる耐環境 性ケーブルが適用される。

(4)ヒータ

2.1 項 検出原理の Nernst 式に示すように、サンプル ガス中の水素濃度を求めるには基準ガス濃度が既知であ る事に加え、検出部の温度が既知である事が必要である。 このためヒータで加熱、恒温制御することにより、検出 部を既知、また一定の温度とする。

2.3 基本仕様及び環境条件

水素計に要求される仕様及び環境条件を以下に示す。

- CV 水素濃度
- 計測レンジ
 0~20%(Dry 換算水素濃度)
- 2) 測定精度
 ±5%FS 程度
- 3) 応答時間
 1分程度
- 環境条件
 SA3b (RV 破損後から過酷事故収束までの格納容器 雰囲気条件)

・圧力:解析による CV 内環境条件として 1.6MPa[gage] ・温度:解析による CV 内環境条件として 300 ℃

② アニュラス水素濃度

CV水素と同様

上記仕様及び環境条件に対して,過酷事故向け水素計の課題は高温・高圧下に於ける耐久性,ガスシール性, 標準ガスの保持方法及びセンサ加熱法に大別される。

3. 実験

3.1 電解質管の作製

水素濃度計のセラミックス(固体電解質)センサの材料組成として、水素イオン導電性と強度に優れる SrZr_{1-x}Yb_xO₃₋₈系を選定し、焼結体によりセンサの構造サ ンプルを製作した。電解質の組成選定にあたり、組成に よる文献ベースでの導電特性の比較³⁾および試作による 電解質の製作性を検討し、導電性は通常レベルであるが 強度的特性に優れた SrZr_{1-x}Yb_xO₃₋₆系を選定した。

上記組成の原料粉末を一般的な有機溶媒系でのスラリ ー法にてスラリー作製を行った後に、仮焼粉作製、成型 及び焼成を経て、電解質管を作製した。尚、電解質管は 耐圧性の観点から試験管状の形状とした。

3.2 固体電解質と金属の接合

センサ部のセラミックと金属の接合については、定期 点検インターバル(約 13 ヶ月)の期間に電解質管内部の 基準がスからの内圧及び過酷事故時の発生圧力に伴う最 大 1.6MPa の外圧が加わる事が考えられる。そのため, 接合部には耐圧性のみならず耐真空リークが要求される。セ ラミックスと金属間の熱膨張係数の大きな違い及び接合剤へ の濡れ性の違いがあることから,接合法を限定せずに, 以下の3種の接合法の検討を行った。①硝子接合+SUS、 ②ろう付け+SUS、③ろう付け+Kovar等の複数の接合サン プル品を製作した。尚、試作にあたり、焼成温度、材料 間の熱膨張係数の整合性及びセラミックスへの応力分布につい ては事前検討を実施している。

3.3 水素濃 度測定装置

製作した水素計センサ部分の詳細を図3に示すが,電 解質管内にカートリッジヒータを挿入し、ヒータの上部 及び側面はそれぞれ断熱及び伝熱促進とする構造である。 その電解質を組み込んだ評価装置のシステムフローを図 4に示す。ガスは純Ar以外にAr中(および空気中)の 水素濃度が100ppm、1000ppm、1%および5%のボンベを 準備した。温度制御は電解質管内ヒータにより、表面温 度を規定して行うが、ガス温度を実機条件に合わせるこ とができる様にマントルヒータを設置している。即ち、 本装置は基準ガス濃度・流量、サンプルガス濃度・流量、 セル温度及びガス温度を独立して制御できる構造として いる。また、安全のため、評価装置全体をアクリルカバ ーで覆い、窒素ガスでパージできる構成である。装置の 外観を図5に示す。 固体電解質の作動温度は高いほど, 計測性能は良くなり、一般的に 500℃ 以上と言われてい るが、温度が高いほど空気中の水素爆発の危険性が増加

するため、極力低温での測定を目標とした。低温にする と、セル抵抗が大きくなるため、入力インピーダンスの 大きなエレクトロメータによる電圧測定とした。





SrZr_{1x}Yb_xO₃₃ Thermocouple(Gas) Electrolyte Thermocouple(Cell)

Fig. 5 Appearance of Hydrogen Sensor for PWR

4. 結果と考察

4.1 固体電解質の特性

過酷事故時の発生圧力に伴い電解質部分には最大 1.6MPaの外圧が加わり、強度特性が重要となるため、原 料粒径、分散剤、バインダおよび離型剤の適正化を行い、 強度の向上を狙った。製作条件の適正化により試作した 電解質管の外観及び圧環強度の測定結果をそれぞれ図 6 及び図7に示す。圧環強度は200MPa程度と十分な材料 強度が得られている。また、過酷事故時の外圧はガス圧で 均一にかかるため、圧環強度は安全側の評価である。得 られた電解質管をセンサ要素部品として接合試験及び以 後の評価試験に供した。

また、次項接合において、電解質管開口部の寸法精 度が悪いと、高温の接合時から室温への温度低下時に割 れが発生する。そのため、特に開口部は真円に近づく様 に注意を払い、作製条件の適正化を行った。



Fig. 6 Optimization of Manufacturing



Fig. 7 Strength of Electrolyte Tubes

4.2 固体電解質と金属の接合部評価

3.2 項で接合を行った①硝子封止+SUS、②ろう付け +SUS、③ろう付け+Kovar 等の3種の接合法に関し、条 件の適正化を行った結果、②ろう付け法に関しては、す べての条件において割れが発生し、接合する事ができな かった。①ガラス接合及び③Kovar 接合ではカラーチェ ックにて亀裂等は見られず、良好な接合性を得た。接合 の評価は、市販の He リークデテクタによる真空リーク 試験及び 2MPa の水圧印加による高圧試験(図8の水圧 試験装置)により行い、結果を表1に纏めた。



Fig. 8 Pressure Test Apparatus

これより、①硝子封止+SUS 及び③ろう付け+Kovar の2 手法が外圧(2MPa)及び真空及びに対する耐リーク性を有 する事が判り、今後の接合法の基準とした。尚、2MPa の外圧試験において、過酷事故時の急激な圧力変動を模 擬し、昇圧及び降圧の時間を10秒以下で実施しても、両 サンプル共に電解質及び接合部に割れ等は見られず、ロ バストな接合である事も判った。今後、ヒートサイクル 及び長期試験にて接合性の最終判断を行う予定である。

Table 1 Junction Test Results

Term	Evaluation	1.Glass Seal	2. Silver Brazing	3. Kovar Junction
Junction	Color Check	0	x	
High Pressure	Hydrostatics Test(2MPa)	Î o		0
Vacuum	He Leakage (1×10 ⁻¹⁰ Pam ³ /s ≒0.03mL/13 months)	0		0

4.3 水素濃度測定試験

作製した固体電解質方式水素濃度計では、Ar 中水 素濃度の測定では 100ppm~5%の広い濃度域での起電力 と対象ガス中の水素濃度の対数が直線関係にあり(図9)、 水素計としての機能を果たしている事が判った。また, 空気中の水素濃度に関しては,起電力と水素濃度の対数 は直線ではないが,濃度変化に対する起電力変化が大き く,空気中においても十分に精度の良い水素計である事 を示している(図10)。また、図10では安全上の観点か ら空気中水素濃度は 1%までの試験しか実施していない が、水素濃度が高濃度になるほど起電力は安定且つ起電 力は小さくなることから、高濃度側での傾きが大きく検 量線の精度が上がることになり、計測しやすくなると予 想される。

両図において、Ar 中と空気中の起電力の範囲が異なる (Ar 中:0~250mV、空気中:1000~1250mV) ことが特 徴である。Ar 中に関しては、基準ガス(5%H2 in Ar) に 対するサンプルガス濃度(Ar 中の水素100ppm~5%)か らNernst式にて計算される起電力は210mV~0mVであり、 Nernst 式通りの挙動を示すことがわかる。

これに対して、空気中の水素の取り扱いに関しては理 論的取り扱いをした例は少ない。岩原ら⁴⁾は、空気中 の水素濃度を水素イオン導電性電解質(BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3.8}) 用いて測定している。清山⁵⁾らは水素イオン導電体の 一種である Nafion 膜を用いて、空気中の水素を測定し ている。また、ジルコニアを用いた燃焼ガス中の水素検 出の報告^{6,7)}もあるが、定量的な考察には至っていない。 これらを俯瞰的にみて、清山らが提唱⁵⁾する混成電位 による起電力増の考え方が今回の空気中水素の起電力 を最も上手く説明できると思われる。





次に固体電解質水素計の応答速度の確認試験を行った。 先ず、純 Ar を流した状態で水素 3000ppm ガス(Ar)を流 した時の起電力の変化を求めた(図11:A)。同様に、純 Ar 流通後に空気中水素 3000ppm に切り替えた時の起電 力の変化を求めた(図11:B)。ガス切り替え直後から起 電力が安定する迄の時間を応答速度とするが、応答速度 は、ガスの置換速度及びセンサそのもの応答速度のどち らか遅い方に依存する。Ar 中水素及び空気中水素共に、 そのガス切り替え後からほぼ 30 秒で飽和値に達してい る事からセンサの応答速度は十分に速い事を示し、実機 で要求される応答速度(1 分以内)を満足しているものと 考える。尚、下図から分かるように純 Ar 流通中に 900mV 程度の起電力が得られているが、これは前述の混成電位 で考察すると、Ar 中の微量酸素(高純度 Ar ボンベでも 数 ppm 程度の酸素が存在)と基準ガス(5%H2 in Ar)と のポテンシャル差に基づく起電力といえる。



次に,耐久性の検討を行った。水素計は13 ケ月 (9500 時間=約1万時間)という長期連続測定を行う必要があ る。水素計を構成する主要部材は固体電解質と電極であ り、耐熱的に問題のある部材は使用していないため、劣 化を誘因する材料はないと考え,400時間レベルでの長 時間連続試験を行ったが、劣化の兆候は見られず安定で あると考えられた(図12)。



過酷事故時に想定される特殊な事象として,放射線照射下での固体電解質式水素計の作動特性の確認試験を実施した。Ar 中水素及び空気中水素を測定状態において,Co60y線を線量約5kGy/Hにて照射on/offした時の作動特性を以下に示す。

Ar 中水素測定時には照射直後の起電力が大きく低下 した後に,20%減程度まで回復して安定し,照射を中止 すると元の値に戻った(図13.A)。これは,電極/固体電 解質界面での酸素空孔あるいはホールの生成にガンマ線 が影響している事が予想される。即ち、酸素空孔、格子 酸素、ホール(正孔)および水素イオン間での平衡がガン マ線により阻害される可能性がある。それに対して,空 気中水素測定に関してはガンマ線照射の影響が小さいこ とから,上記酸素空孔,格子酸素,ホール及びプロトン 間の平衡に空気(酸素)が関与し,それらの生成を安定 化させている事が示唆される(図13.B)。今後,水素濃 度をパラメータとした試験を行うことで,その影響を明 らかにしていく予定である。



Fig. 13 Irradiation Effect on Operating Sensor

5. 結言

過酷事故環境下での水素濃度計測を目的とした固体電 解質型水素濃度計のセンサ部分の試作・評価を行った。 試作したセンサでは、数 100ppm~5%の濃度域での水素 の測定、数 100 時間程度の安定測定を確認している。ま た,実使用環境条件に即した空気中の水素に関しても広 い濃度範囲での水素濃度測定を可能なことを確認できた。 更に測定中にγ線を照射し、その影響に関する貴重なデ ータを取得する事ができた。今後、基準ガス供給器等の 周辺部分も試作品センサに追加し、想定される過酷事故 環境条件を模擬した厳しい条件下での評価を行い、早期 の実機プラントへの適用を目指して開発していく。

なお、本研究は、国内電力11社(北海道電力、東北 電力、東京電力、中部電力、北陸電力、関西電力、中国 電力、四国電力、九州電力、日本原子力発電、電源開発) および国内プラントメーカ3社(日立 GE ニュークリ ア・エナジー、東芝、三菱重工業)の共同研究成果の一 部であり、経済産業省 資源エネルギー庁の発電用原子 炉等安全対策高度化技術開発補助金交付事業として実施 している。

参考文献

- 池内武司、他、"軽水炉型原子力発電プラントのシビ アアクシデント時の計装システムの開発"、保全学会 第10回学術講読会(2013)
- H. Iwahara, et. al., J. Electrochem. Soc., Vol.135, p529 (1991)
- 3) 日本化学会編, "ペロブスカイト関連化合物", 培風館, p69 (1997)
- 4) H. Iwahara, et. al., J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.1, p295(1991)
 - T. Seiyama, et. al., 電気化学, vol.50, No.10, p858(1982)
 - F. Shimizu, et. al., Chemistry Letters, p299(1978)
 - H. Okamoto, et. al., Solid State Ionics, vol.1, p319(1980) (平成 25 年 6 月 21 日)