

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6146713号

(P6146713)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int. Cl.		F I			
GO 1 N	27/409	(2006.01)	GO 1 N	27/409	1 0 0
G 2 1 C	17/02	(2006.01)	G 2 1 C	17/02	F
GO 1 N	27/416	(2006.01)	GO 1 N	27/416	3 7 1 G

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-184855 (P2013-184855)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成25年9月6日(2013.9.6)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2015-52502 (P2015-52502A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43) 公開日	平成27年3月19日(2015.3.19)		1
審査請求日	平成28年6月7日(2016.6.7)	(73) 特許権者	000183945
			助川電気工業株式会社
			茨城県日立市滑川本町3丁目19番5号
		(74) 代理人	100074631
			弁理士 高田 幸彦
		(72) 発明者	大塚 紀彰
			茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
			独立行政法人日本原
			子力研究開発機構 大洗研究開発センター
			内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属筐体と、該金属筐体に連通して取り付けられた袋管状のプロトン導電性セラミックス管と、該プロトン導電性セラミックス管の内外壁面に設けられた2つの電極と、これらの電極に接続されたMIケーブルを備え、前記プロトン導電性セラミックス管の内外の水素ガス分圧の相違によって前記電極間に生ずる起電力の大きさから水素ガスの濃度を測定する水素濃度計において、前記金属筐体内部に水素を吸蔵する合金を取付け、前記金属筐体に侵入する水素を吸蔵するようにしたことを特徴とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の水素濃度計において、前記金属筐体に連通させて、水素排出用枝管を取り付け、該水素排出用枝管に水素透過金属を接合し、該水素透過金属をヒータによって加熱することで前記金属筐体の内部に侵入した水素を大気中に放出させることを特徴とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の水素濃度計において、前記水素を吸蔵する合金が、チタニウム系合金のポーラス状の焼結体であることを特徴とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の水素濃度計において、前記金属筐体と前記MIケーブルの金属表

面にAuコーティングが施されていることを特徴とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の水素濃度計において、前記金属筐体の外部への、前記MIケーブルのリード材が、Cu-Ni合金から成ることを特徴とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子炉内等の施設の高放射線環境下において、環境中の水素濃度の測定を可能とするプロトン導電性セラミックスを用いた水素濃度計に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

環境中の水素濃度を測定するための計測機器は、被測定ガスの熱伝導率の違いを利用した熱伝導型のもの、被測定ガスの濃度差に応じた起電力を発生させるプロトン導電体セラミックスを利用した固体電解質型など、多くの種類がある。本発明は固体電解質型のガスセンサに関するものである。固体電解質型センサの内、本発明に係る発明として、これまで、例えば特許文献 1、2 や、非特許文献 1 に記載された発明が知られている。

【0003】

特許文献 1 には低温かつガス流量の変化が激しい環境下においても、被測定ガスを安定して測定可能な固体電解質型水素濃度計が開示されている。また、特許文献 2 には、固体電解質型水素濃度計の気密性、特にプロトン導電体セラミックスと電極リードを絶縁しながら気密性を確保する発明が開示されている。さらに、非特許文献 1 には、高温環境下における試験結果(雰囲気温度 600 ~ 800)及び 線照射下における試験結果が示され、固体電解質型水素濃度計が高温かつ 線照射環境下でも水素濃度測定が可能であることが示されている。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 08-240560 号公報 3

【特許文献 2】特許第 4,274,662 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】H.Sagawa, H.Kawamura, K.Miura, R.Oyamada, "Development of Sweep Gas Sensor with Proton Conduction", Fusion Technology, 28, (1995)1073-1077,

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

原子炉内等の施設において水素濃度は重要な計測パラメータの一つであり、そのため高放射線環境下において水素濃度を長期間測定可能な測定機器の開発が強く望まれている。しかし、高放射線環境下に曝された計測機器は、測定精度の低下等の経時変化が発生するため長期間に亘って使用することができなかった。この課題については、先の述べた文献においても、何らの示唆もされていない。 4

【0007】

本発明の目的は、核融合炉用水素同位体測定用センサを応用し、例えば、材料照射試験に使用される試験研究炉、軽水炉や高速炉などの各原子力発電所の高放射線環境下においても長期間測定精度を保持でき、水素濃度を安定的に測定可能な炉内外センサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

具体的には、本発明の観点の一つにかかるプロトン導電性セラミックスを用いた固体電解質型水素濃度計は金属筐体、袋管状のプロトン導電性セラミックス、プロトン導電性セラミックスの内外壁面に設けられた2つの電極と各電極に接続されたM Iケーブルから成る。固体電解質型水素濃度計は、前記プロトン導電性セラミックスの内外の水素ガス分圧の相違によって前記電極間に生ずる起電力を測定することで、水素濃度を測定する。一方で、従来の水素濃度計は、高放射線環境下において長期使用した場合、水素濃度計内部へ侵入した水素によって、起電力の低下等の経時変化が問題視されている。そこで、本発明の固体電解質型水素濃度計は、金属筐体内部に水素吸蔵合金を取付け、金属筐体に侵入する水素を水素吸蔵合金に閉じ込める構成を有することで、侵入水素による経年変化の防止を図っている。

10

【0009】

さらに他の観点として、本発明の水素濃度計は、Auコートを施した金属筐体に水素排出用枝管を取り付け、さらに該水素排出用枝管に水素透過金属を接合し、該水素透過金属を加熱することによって、水素透過率を更に上げ、前記金属筐体の内部に侵入した水素を大気中に放出させる構成を有する。上述のような構成を有することで、水素吸蔵合金が吸蔵しきれない侵入水素を大気中に放出することができるようになる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の水素濃度計においては、金属筐体に水素吸蔵合金を含むため、長期間にわたって侵入水素の影響を取り除くことができ、過酷な高放射線環境下で使用される水素濃度計の測定精度をより長く保持することができる。また、金属筐体に水素排出用枝管を取付けることで、水素吸蔵合金が吸蔵しきれない侵入水素を大気中に放出できるようになるので、例えば1週間以上の、長期間にわたって水素濃度計の測定精度を保持することが期待できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の原理説明図。

【図2】本発明にかかる水素濃度計の全体構成図。

【図3】水素吸蔵合金を備えた本発明にかかる水素濃度計の全体構成図。

【図4】水素排出用枝管を備えた本発明にかかる水素濃度計の概略説明図。

30

【図5】本発明で採用する水素吸蔵合金と水素排出用枝管の効果の説明図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

実施の形態について説明する前に、本発明の基本原則について、図1を参照して簡単に説明する。本発明では固体電解質を用いていることで、雰囲気ガス中の水素濃度を検出している。固体電解質とは、イオンがその内外部を移動できる物質であることから固体電解質はイオン導電体と呼ばれている。イオン化したガス等元素が固体電解質内を移動すると、固体電解質内外部のイオン濃度差によって起電力Eを生じる。金属や半導体は主に電子の移動によって電流が流れるのに対して、固体電解質は主としてイオンの移動によって電流が流れるものである。水素を測定する場合には、プロトン導電体と区分される固体電解質を用いる。図1において、 $P_{H_2(1)}$ はアノード側の水素分圧を示し、 $P_{H_2(2)}$ はカソード側水素分圧を示す。

40

【0013】

図1に示されるように、プロトン導電体10(図2のプロトン導電性セラミックに対応)を挟んで、左右の水素濃度が異なるとプロトン導電体10に起電力が生じる。この起電力を電極11a,11b(図2のポラスPt電極に対応)によって取り出し、測定する。以下に示すネルンストの式(1)により、片側の基準水素濃度(図2の袋管状のプロトン導電性セラミック管の内部水素濃度に対応)が既知であれば、水素濃度差による起電力Eを測定することでもう一つの方の濃度(検出すべき外部水素濃度)も分かる。

【0014】

50

$$E = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{H_2(1)}}{P_{H_2(2)}} \quad (1)$$

F : ファラデー定数
 R : 気体定数
 T : 温度 K
 $P_{H_2(1)}$: アノード側水素分圧
 $P_{H_2(2)}$: カソード側水素分圧

【 0 0 1 5 】

10

次に、図 1 の原理を応用した本発明の実施の形態について図 2 を参照して詳細に説明する。図 2 は、本発明に係る水素濃度計 2 0 の基本構造の全体構成図を示している。図 2 においては、説明の都合上、後述される水素吸蔵合金や、水素排出用枝管は示していない。この水素濃度計 2 0 は、原子炉内等の高放射線環境下でも測定可能な照射環境中のガス濃度を測定できるようにするため全ての構成材を無機質とし、そのセンサ 2 1 の材料にイオン導電性セラミックス(以降、プロトン導電性セラミックスという)を用いている。

【 0 0 1 6 】

水素を測定するプロトン導電性セラミックス 2 1 は、ある温度以上にしないと水素導電性を示さないため、加熱する必要がある。また、水素濃度計 2 0 の内外における水素濃度差によって、雰囲気中の水素が内側に侵入することを防ぐため、プロトン導電性セラミックス 2 1 と金属筐体 2 7 は口ウ接して内部を密閉している。プロトン導電性セラミックス 2 1 の内側には、基準物質 2 2 を充填している。基準物質 2 2 は結晶水を持った無機材の粉末と、接触抵抗を下げるための導電性セラミックス粉末を 1 : 9 の割合で混合(図示せず)したものである。また、内部構成部品としては、ポーラス Pt 電極 2 3、プロトン導電性セラミックス 2 1 と基準物質 2 2 を加熱するためのセラミックヒータ 2 5、基準物質 2 2 とセラミックヒータ 2 5 を固定するための絶縁体(図示せず)、温度制御用のシース熱電対 3 2、起電力を出力するための M I ケーブル 2 8 から構成されている。

20

【 0 0 1 7 】

プロトン導電性セラミックス 2 1 としては、高強度でイオン導電性が安定している $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ 等の固体電解質を使用している。金属筐体 2 7 のプロトン導電性セラミックス近傍部分には、一般的にセラミックスとの口ウ接合が可能な Ni 基合金(42 アロイやコパール等の封着金属)が使用されている。セラミックヒータ 2 5 は、基準物質 2 2 を絶縁しながら加熱できる小型のもので、絶縁体としてアルミナ等のセラミックスを使用している。セラミック端子 3 2 は、セラミックスと Ni 基合金を口ウ接したものである。

30

【 0 0 1 8 】

内部基準物質 2 2 は、結晶水を持つ $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の粉末に $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CrO}_3$ 等の導電性セラミックスの粉末を 1 : 9 の割合で混合したものであり、ポーラス Pt 電極 2 3 はイオン導電体セラミックスの外側と内側の一部に円周状に Pt ペーストを焼結したものであり、ポーラス構造を有する。そのポーラス Pt 電極 2 3 には、Pt リード線 2 6 が取り付けられる。以上に述べた主な構成部品の概要及び特徴は以下のとおりである。

40

【 0 0 1 9 】

(1) プロトン導電性セラミックス: 水素濃度計のセンサ材料として、耐熱性を有し、水素にだけ反応する水素イオン導電体セラミックスの内、酸素を含む大気でも安定かつ水素導電性に優れたプロトン導電性ペロブスカイト型酸化物(例えば、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ や $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$) に着目し、「水素のみに応答」、「高温でも使用可能」、「導電率は低い」、「高強度で安定して使用可能」等の観点から、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ を選定。

(2) 基準物質: 結晶水を持つ $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の粉末と $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CrO}_3$ 等の導電性セラミックスの粉末を適正混合した粉末を選定。

(3) ヒータ及び熱電対: プロトン導電性セラミックス内部に装荷し、一定温度に制御可能

50

(4)内外電極：プロトン導電体セラミックスの内外側にはPtペーストを焼結することで、プロトン導電性セラミックスの起電力測定用の電極を設けている。内外の電極はポーラス状であり、各電極にはPtリード線が取付けられている。

(5)リード線：金属筐体内部のリード線(セラミックヒータ、熱電対及び内外電極)には、耐放射線性を有するMIケーブルを使用。

【0020】

以下、本発明の水素濃度計の各部の構成及び新たに追加した機能について、さらに図2を参照すると共に、必要に応じて図3、図4を参照して説明する。

(1)水素濃度計の構成材料

【0021】

選定した $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ のプロトン導電体と基準物質22を用いた水素濃度計20の製作を行った。プロトン導電性セラミックス21がネルンストの式で表されるプロトン導電性を示すには500以上に加熱する必要があり、更に起電力は温度により変化することから、雰囲気中の水素濃度を連続的に安定して測定するために、プロトン導電体セラミックス中心に小型セラミックヒータ25を設置して加熱温度を制御した。また、構造材は水素による還元反応を極力少なくするため、金属材料をできるだけ使用しないものとした。さらに、電極は化学的な安定性に優れた材料とし、水素濃度を一定にするために基準物質を封入する方式とすること等の対策を講じることとした。

【0022】

プロトン導電性セラミックスを一定温度にするために、小型セラミックヒータ(発熱体をアルミナセラミックスで覆ったもの)を採用し、ヒータ制御用のシース型熱電対はヒータ外表面に取り付ける内蔵方式とした。

【0023】

電極は、導電性及び化学的安定性が良好、かつプロトン導電性セラミックスへの接着性の良いものを選定した。また、起電力の出力は、電極とプロトン導電体の接着性と電極からプロトン導電性セラミックスへのガス透過性に影響されることから、電極の構造はPtペーストを塗布・焼付け、セラミックス内外表面に多孔質(ポーラス)状のPt膜電極23を成形する方法を採用した。また、Pt膜電極23の設置範囲は、水素濃度計20の均一・高温部に塗布し、その長さはヒータ発熱長の中で均熱部の長さとした。

【0024】

プロトン導電性セラミックスとNi基合金の封着金属との接合については、耐熱温度を考慮すると一般的な銀ロウではなく、金ロウ、Niロウ、パラジウム(Pd)ロウが選定されるが、NiはH₂に還元されやすい。また、脆性材であるセラミックに対して応力緩和に結びつく展性に富んだロウ材に限定すると、金ロウもしくはPdロウが良好である。しかし、Pdは水素を非常に透過しやすく検出側の水素を透過させてしまうので、プロトン導電性セラミックス検出側と基準電極側に水素濃度差が生まれにくい。従って、水素濃度計のロウ材としては、金ロウが優れていると判断した。また、金ロウ中にAgやZn、Sn、Pdが含有されていた場合、低融点化や水素透過性をもたらし、一方で金含有量が多い方が化学的に安定するため、可能な限り金以外を含有しない金ロウが望ましい。一方、Ni基合金の封着金属については、水素と還元しないように、還元しにくい材料の表面処理が必要である。

(2)水素濃度計20の基本構造

【0025】

水素濃度計用プロトン導電性セラミックスの破損とセンサ繋ぎリード側からの水素ガス流入の防止も考えて、センサの繋ぎリードを含む金属筐体内部は密閉構造とすることが望ましい。また、Ptリードやヒータリードとの繋ぎリードは、耐放射線性や耐熱性に優れたMIケーブルとした。センサと繋ぎリード間の密閉性の確保や耐放射線性、耐熱性、絶縁を考え、セラミック端子を利用した。MIケーブル28及びセラミック端子のリード材29は、熱起電力防止と耐熱性の観点から、Cu-Ni合金を使用する。さらに、センサと繋ぎリード間の密閉構造部には、酸化防止の為、不活性ガスを封入した。

(3)水素透過防止対策

10

20

3

4

50

【0026】

水素濃度計用プロトン導電性セラミックス並びに金属筐体の密閉構造部を金ロウや溶接を使用することでヘリウムリークが無い非常に気密性の高い構造とした。しかし、金属は温度が高くなればなるほど水素を透過するため、高温環境下では水素濃度計内部の水素濃度が増加し、最終的には基準物質による平衡状態が破たん。長時間高温雰囲気で使用できるようにするためには、水素濃度計内部へ水素ガスの透過を防止し、長期間の間、高精度で測定可能となる対策を講じなければならない。水素透過防止対策の一つとしては、Ni基合金表面にAu等のコーティングを施すことで水素の透過を防止し、さらに二つ目として一定間隔で密閉構造内部をガス置換する構造を付加することにより、透過した水素を排出する構造を与え、三つ目として密閉構造内部に水素吸蔵合金を装荷し、長期間の使用においても測定精度の低下が発生しにくい構造とした。

【0027】

図3に水素吸蔵合金35を装荷した水素濃度計20を示す。Auコートした金属筐体27(図2、図4参照)内に、水素吸蔵合金35を装荷し、金属筐体内にある水素を低減させるようにした。水素吸蔵合金の種類については、金属筐体の温度により選定した。例えば、金属筐体の温度が室温付近である場合は、常温で水素を吸蔵するジルコニウム系水素吸蔵合金(Zr-Ni, Zr-Co, Zr-Fe-Oなど)、金属筐体の温度が高温である場合は、チタニウム系水素吸蔵合金(Ti, Ti-Feなど)を選定する。水素吸蔵合金の性状は、金属筐体内でバラバラにならない様に粉末では無く水素の吸蔵特性から、ポラス状の焼結体がよい。水素吸蔵合金の装荷重量は、選定した水素吸蔵合金により決定していくが、装荷時には、不活性ガス雰囲気にて、活性化処理を行う必要がある。

【0028】

図4に水素排出枝管36を設けた水素濃度計20を示す。照射環境(放射線場)下で水素を含まないアルゴンや空気等を金属筐体に枝管を接続して流し込む場合、金属筐体内部に導入したガスが放射化することになる。このため、放射化したガスの排出にあたっては、配管等への吸着防止、減衰タンクに放射性ガスを溜め、放射能の減衰、放出時の希釈など、様々な後処理工程を追加し、管理する必要がある。これでは装置が大がかりになり、保守・管理も大掛かりになる。

【0029】

一方、金属筐体に水素排出用枝管36を接続し、その一部を水素が無い大気に曝しその部分に水素透過性の良い純NiやPd合金の枝管部37を接続し、その部分にヒータ38を巻きつけて、温度を上げ、水素透過率を上げることによって、水素ガスのみを大気側に排出する様にした。Pd合金には水素透過によって変形しないようにAg等が入った合金が良い。図4では、水素排出用枝管36をT字型に取り付けているが、取り付け装置に合わせて自由に曲げて良い。

【0030】

上述のような水素排出用枝管36に水素透過部分を設置することが困難な場合は、プロトン導電性セラミックス内外の濃度差で生じる起電力と逆の電圧をかける。測定時と逆の電圧を印加した場合、プロトン導電体セラミックスはセンサ内部の水素を外部に放出されるため、余分な水素を洗浄することができる。またこの場合においても断続的な測定も可能である。

【0031】

最後に、図5を参照し、本発明で採用する水素吸蔵合金と水素排出用枝管の効果について説明する。図5のグラフは、基準物質側をHeで真空置換して、密閉状態にした当初の構造で、水素濃度10,000ppmで、センサ温度700(水素濃度計の内部温度)電気炉温度400(水素濃度計の外部温度)で、5日間(120時間)の出力変化を測定した結果を示している。グラフ101は従来型水素濃度計の出力変化率を示し、グラフ102は水素排出用枝管を備えた水素濃度計の出力変化率を示し、グラフ103は金属筐体内に水素吸蔵合金を備えた水素濃度計の出力変化率を示している。これらのグラフからわかるように、従来型水素濃度計の場合、約1日足らずで出力が70%程度まで低下し、その後も低下し続け

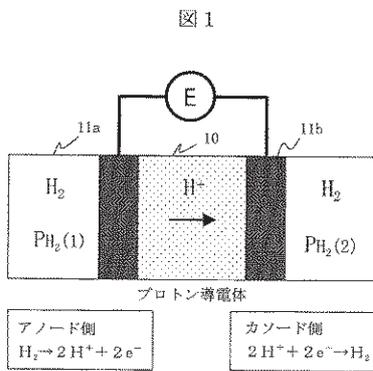
るのに対して、水素吸蔵合金や水素排出用枝管を備えた改良型水素濃度計では、5日経過した時点でも出力が90%以上保持されている。

【符号の説明】

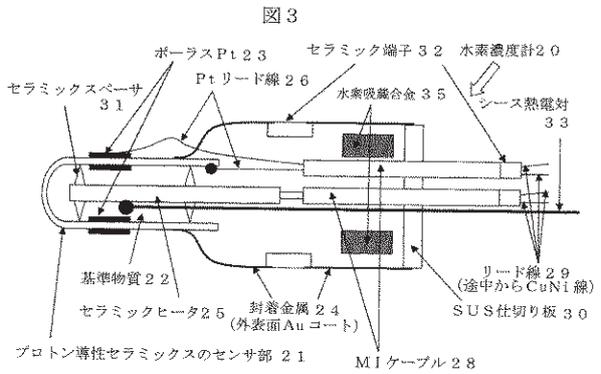
【0032】

- 20...水素濃度計
- 21...プロトン導電性セラミックスのセンサ
- 22...基準物質
- 23...ポーラスPt電極
- 27...金属筐体
- 28...MIケーブル
- 35...水素吸蔵合金
- 36...水素排出用枝管
- 37...Pd合金枝管部
- 38...ヒータ

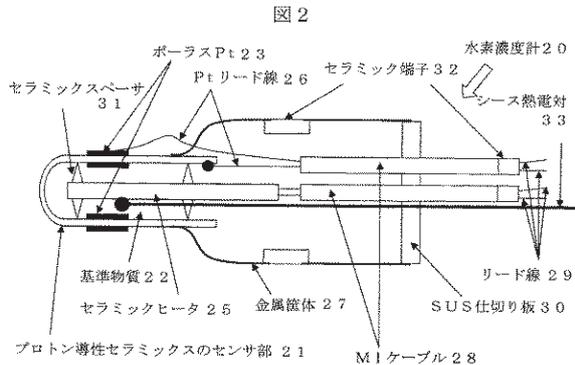
【図1】



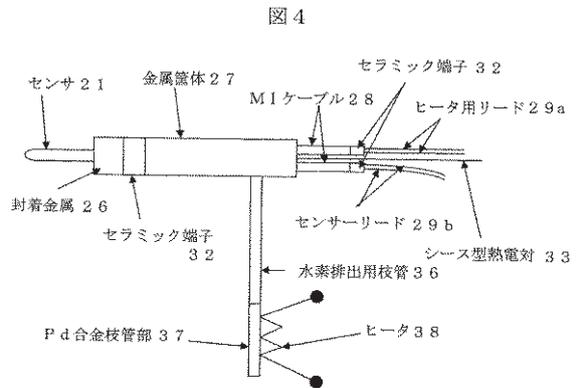
【図3】



【図2】

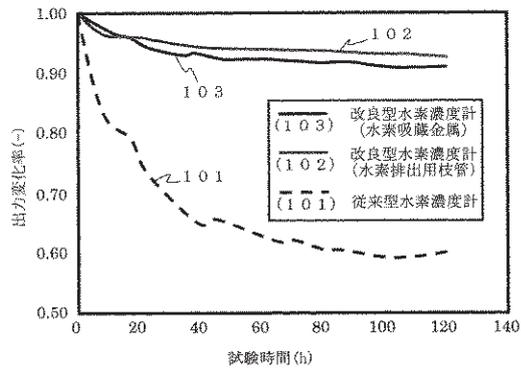


【図4】



【図 5】

図 5



フロントページの続き

- (72)発明者 武内 伴照
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内 独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 土谷 邦彦
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内 独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 河村 弘
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内 独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 三浦 邦明
茨城県日立市滑川本町3丁目19番5号 助川電気工業株式会社内
- (72)発明者 山村 千明
茨城県高萩市上手綱3333番地23号 助川電気工業株式会社内

審査官 櫃本 研太郎

- (56)参考文献 特開2001-051088(JP,A)
特開2003-344347(JP,A)
特開平10-282047(JP,A)
米国特許出願公開第2009/309603(US,A1)
特開昭59-219429(JP,A)
特開昭62-299663(JP,A)

(58)調査した分野(IntCl, DB名)

G01N 27/406 - 27/419
G21C 17/02