

JAERI-Tech
96-015



燃料棒内酸素センシング技術の開発
— 酸素センサーの特性試験 —

1996年3月

齋藤順市・星屋泰二・桜井文雄・酒井陽之

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ㈱原子力資料サービス

燃料棒内酸素センシング技術の開発

—酸素センサーの特性試験—

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部

斎藤 順市・星屋 泰二・桜井 文雄

酒井 陽之

(1996年2月28日受理)

材料試験炉部では、軽水炉等で照射された高燃焼度燃料について、その諸特性をJMTRで再照射しながら把握していくことを目的とした、新しい照射技術の開発を継続して行っている。

本報告は、これらの照射技術開発の一環として進められている燃料棒内酸素センシング技術の開発のうち、固体電解質である安定化ジルコニアを用いた酸素センサーの特性試験についてまとめたものである。

試験では、参照電極として、Ni/NiO、Cr/Cr₂O₃及びFe/FeOの粉末を用い、酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命等について評価した。その結果、最も安定した起電力を長時間示す安定化ジルコニアセンサーの参照極は、Ni/NiO極であることを明らかにした。

技術開発の最終目的は、出力急昇時の燃料棒内酸素ポテンシャルの変化を測定することである。

Development of Oxygen Sensing Technology in an Irradiated Fuel Rod
— Characteristic Test of Oxygen Sensor —

Junichi SAITO, Taiji HOSHIYA
Fumio SAKURAI, Haruyuki SAKAI

Department of JMTR
Oarai Research Establishment
Japan Atomic-Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received February 28, 1996)

At the Department of JMTR (Japan Materials Test Reactor), the re-instrumentation technologies to a high burnup fuel rod irradiated in an LWR have been developed to study irradiation behavior of the fuel during power transient. It has been progressed developing a chemical sensor as one of the re-instrumentation technologies.

This report summarizes the results of characteristic tests of an oxygen sensor made of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) as a solid electrolyte.

Several kinds of experiments were carried out to evaluate the electromotive force (emf) performance, stability and lifetime of the oxygen sensor with Ni/NiO, Cr/Cr₂O₃ and Fe/FeO, respectively as a reference electrode. From the experimental data, it is suggested that the reference electrode of Ni/NiO reveals the most appropriate characteristic of the sensor to measure the partial oxygen pressure in a fuel rod.

It is the final goal of this development to clarify the change of oxygen chemical potential in a fuel rod during power transient.

Keywords : JMTR, Re-instrumentation Technology, Oxygen Sensor, Yttria Stabilized Zirconia, Solid Electrolyte, Electromotive Force, Reference Electrode

目 次

1. はじめに	1
2. 酸素センサー	2
2.1 酸素センサーの選択	2
2.2 EMF法	3
3. 特性試験	7
3.1 酸素センサー仕様	7
3.2 試験方法	8
4. 試験結果	10
4.1 ジルカロイ容器内ヘリウムガス中の酸素分圧測定	10
4.2 アルミナ質容器内Fe/FeO極の測定	12
4.3 ジルカロイ容器内Fe/FeO極の測定	13
5. 考 察	16
6. ま と め	17
謝 辞	17
参考文献	18
付録1 酸素センサー	34
付録2 X線回折チャート	39

Contents

1. Introduction	1
2. Oxygen Sensor	2
2.1 Selection of Oxygen Sensor	2
2.2 Method of Electromotive Force Measurement	3
3. Materials and Methods	7
3.1 Specification of Oxygen Sensor	7
3.2 Experimental Methods	8
4. Results	10
4.1 Emf of Oxygen Partial Pressure in Helium Gas in a Zircaloy Tube	10
4.2 Emf of Fe/FeO in a Alumina Tube	12
4.3 Emf of Fe/FeO in a Zircaloy Tube	13
5. Discussion	16
6. Conclusions	17
Acknowledgments	17
References	18
Appendix 1 Oxygen Sensors	34
Appendix 2 Charts of X-ray Diffraction of Reference Electrode	39

1. はじめに

軽水炉燃料の安全性研究の一環として、高燃焼度燃料出力急昇時のPCI破損メカニズムの解明が重要なテーマとなっており、軽水炉で照射した高燃焼度燃料の出力急昇試験をJMTRで行う予定である。JMTRでは、本試験に先立って照射済燃料棒にFPガス圧力計、中心温度測定用熱電対及び酸素センサーを再計装する技術開発を進めている。本技術開発は、出力急昇時の燃料ふるまいをその場で計測することによって、軽水炉用燃料棒のPCI破損メカニズム解明に大きく寄与する。

FPガス圧力計の再計装に関しては、FPガスを燃料棒内に閉じ込めた状態で、かつ燃料ペレットに振動を与えないでFPガス圧力計を照射済燃料棒に計装する技術を世界で初めて開発し、実用化に成功している。

燃料中心温度計（熱電対）再計装に関しては、ペレットのクラックの状態やペレット内FP分布を保持したまま、照射済燃料ペレットに中心孔を加工し、熱電対を計装する技術を開発し、ホットラボで用いる遠隔操作型燃料ペレット中心孔加工装置を製作した。

また、FPガス圧力計と燃料中心温度計を1本の燃料棒に二重に計装する機器の炉内確証試験を終了した。本技術の開発により、出力急昇時の燃料棒中心温度及びFPガス圧力の情報が同時に得られ、軽水炉用燃料棒出力急昇時のFPガス放出挙動が明らかになる。

燃料棒のPCI破損には燃料棒内の化学的ふるまい（PCCI）も重要な因子である。そこで、出力急昇時の燃料棒内酸素ポテンシャルを測定するための酸素センサーの開発及び同センサーを照射済燃料棒に再計装する技術開発に着手した。

本報告は、これらの照射技術開発の一環として進められている酸素センサーの開発のうち、酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命についてまとめたものである。

2. 酸素センサー

2. 1 酸素センサーの選択

現在、酸素センサーは様々なものが提案されている^{1)~4)}。環境中の酸素濃度を測定する検出方法は、測定を行う環境条件によって異なる。本項では、様々な酸素センサーの中から、燃料棒内での使用を考慮にいれ、本設計仕様に適した酸素センサーを選択した。

本設計仕様に適した酸素センサーとしては、

- 1) 検出に検出子以外の物質と酸素の反応を必要としない。
- 2) 検出にガスフローを必要としない。
- 3) 高温での使用が可能である。

が必要条件として考えられる。

上記条件をもとにセンサーの選択を行った。

条件1)の場合、照射中の試料燃料に異物を混入させることは良策ではない。また、異物を外部から試料燃料へ導くことはシステムを複雑化させる。よって、このような方法で検出するセンサー(例：フレイムロッド法*1)は候補から除外した。

条件2)の場合、測定目的の酸素は主に酸化物として存在しており、この酸素を測定環境及びセンサー内において、ある流速で流すことは不可能である。よって、検出に検出酸素の流れが必要であるセンサー(例：酸素の常磁性を利用したセンサー*2)は候補から除外した。

条件3)の場合、本設計の酸素センサーの使用温度は、照射中の燃料棒内の酸素濃度の変化を測定するため900℃前後に達すると考えられる。よって、高温において、構成材料が破損してしまう様なセンサー(例：ガルバニ電池式酸素センサー*3)は候補から除外した。

以上の選択の結果、候補として、起電力法(EMF法)を選択した。

-
- * 1 測定環境雰囲気中で可燃ガスを燃焼させ、その火炎中に高電圧のかかった2本の電極を入れ、流れる電流の変化から雰囲気中の酸素の過不足を測定するセンサー。測定精度は悪い(付録1参照)。
 - * 2 酸素が常磁性体であることを利用したセンサー(付録1参照)。
 - * 3 溶解液中に溶け込んだ酸素イオンの電気化学反応(電池反応)を利用したセンサー(付録1参照)。

2.2 EMF法

2.2.1 固体電解質^{5)~9)}

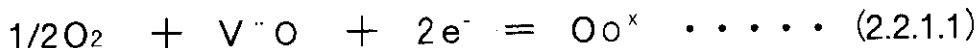
固体中の電気伝導度は通常は、電子または正孔によってまかなわれ、金属あるいは半導体となる。ところが、イオンの移動によって伝導がまかなわれる場合がある。この固体を固体電解質という。

イオンの移動により伝導がまかなわれるのであるから、固体電解質はイオン結晶であり、共有結合化合物や分子結晶は固体電解質とはならない。イオン結晶が固体電解質になるには、次の2つの条件が必要である。

- 1) 伝導電子、正孔などの電子的なキャリアの濃度が小さいこと。
- 2) イオン性の格子欠陥濃度が大きいこと。

2)において、図2.2.1に示す様に、イオン結晶が完全結晶である場合(a)、イオンが格子点を離れて移動することは難しい。しかしながら、(b)のように結晶内に空格子点($V''A$)や格子間イオン($A''i$)が存在する場合、イオンは動くことが可能となる。

格子欠陥の生成とその濃度における要因は種々ある。酸素センサーに用いられる安定化ジルコニアの場合、非化学的量的組成による格子欠陥の生成がその主要な要因となっている。これは、イオン結晶においては陰陽両イオンの組成比が雰囲気依存し、非化学量的組成をとることによっている。ここで、安定化ジルコニアは、酸素が脱けて空格子点を作るため、次の平衡が成立する。



この例の様に、イオン性格子欠陥のみならず正孔の生成が伴う(電子の生成が伴う結晶もある)。固体電解質は多少なりとも雰囲気依存する電子伝導性を持つ。即ち、固体電解質における伝導度 σ はイオン伝導度と電子伝導度の合計であり、雰囲気により、電気伝導度の構成要素は変化すると言える。ここでは、イオン伝導度が全伝導度の99%以上を占めるものをイオン伝導体、それ以下のものを混合伝導体と呼ぶことにする。

図2.2.2に代表的な固体電解質(イオン伝導体)の伝導度を示す。

酸素イオン電導体としては、ジルコニア固溶体(安定化ジルコニア)、トリア固溶体、セリア固溶体、酸化ビスマス固溶体、ペロブスカイト型酸化物などがある。これら酸素イオン固体電解質を用いて酸素センサーを作製する場合、センサーの仕様にあった性格の固体電解質を選ぶ必要がある。

V_A : Aのvacancyを意味する。

A_i : interstitial位置のAを意味する。

" : 本来、+2の電荷の存在すべき位置の電荷が0になり、相対的に-2の電荷を持つことを示す。

" : 本来、-2の電荷の存在すべき位置の電荷が0になり、相対的に+2の電荷を持つことを示す。

x : 相対電荷が0であることを示す。

本設計の仕様を考えた場合、使用する酸素イオン固体電解質には、以下に示す条件が必要になる。

- 1) 高温での使用に耐え得る。
- 2) 高温でもセンサーとして安定である。
- 3) 酸素イオン導電体としてのみ存在出来る。

1) の条件は融点を考慮したものである。本設計の酸素センサーは照射燃料中の測定であり、測定中にセンサーが溶けるということは避けねばならない最重要条件であり、安全を考えた場合、照射燃料温度よりも出来るだけ高い融点を持つ材料を選ぶ必要がある。この条件を考慮に入れた場合、融点の低い(860℃前後)酸化ビスマス固溶体は使用が難しい。

2) の条件は、熱膨張を考慮したものである。本設計のセンサーは、使用条件から、その大きさは限られたものであり、この場合、材料の熱膨張は大きな問題となってくる。つまり、出来るだけ熱膨張係数の小さいものを選ぶ必要がある。この条件を考慮に入れた場合、熱膨張の大きいトリア固溶体 ($>9.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、セリア固溶体 ($>11.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) は使用が難しい。

3) の条件は、得られた信号の解析を考慮に入れたものである。測定で得られる値の精度を考えた場合、目的要素以外の条件により得られる測定値が変化することは、避けるべき条件である。こうすることによりセンサーが単純化でき、センサーの単純化によってデータ解析の容易化、センサーの小型化を成すことが出来る。この条件を考慮に入れた場合、p型半導性、プロトン導電性を持つペロブスカイト型酸化物の使用は難しい。

以上のことから、本設計では、安定化ジルコニアをセンサー用酸素イオン導電体を候補と考えることとする。ただし、候補と外した材料であっても、除外理由を解決出来るならば、センサー材料として使用出来ると考えられる。

2. 2. 2 感ガス機構

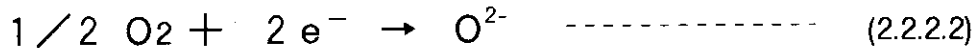
EMF法における感ガス機構について、現在実用化されているジルコニア酸素センサーを例に説明する(図2.2.3)。

固体電解質がセンサーとして良い応答を示すためには、固体電解質が良いイオン伝導性を示す温度にする必要がある。図2.2.2からも分かるように、固体電解質は高温で高いイオン伝導性を示す。ジルコニアは約600℃以上で良いイオン伝導性を示す。この状態で、ジルコニアで区切った2つのセル(各セルのジルコニア壁面が電極となる)に酸素分圧が異なったガスを流す。すると、両電極間にネルンストの式による起電力が生じる。

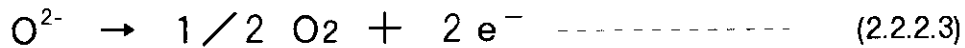
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_{2ref}}} \quad \text{-----} \quad (2.2.2.1)$$

E : 起電力
 T : 絶対温度
 P_{O_2} : 酸素分圧 (試料極)
 R : 気体定数
 F : ファラデー定数
 $P_{O_{2ref}}$: 酸素分圧 (標準極)

このとき、高濃度側電極では還元反応



低濃度側電極では酸化反応



が起こる。こうして、両電極間に酸素分圧の差により起電力Eが生じ、この電位差を測定することで酸素濃度の検知が出来る。

2. 2. 3 酸素センサー

本設計ではEMF法の酸素センサーの候補として、安定化ジルコニア (例：イットリア安定化ジルコニア (Ytria Stabilized Zirconia : YSZ)) による酸素センサーを考える。この型の酸素センサーは取扱いが簡単でかつ応答性にすぐれているので、現在鉄鋼産業など工業的に広く利用されている。EMF法酸素センサーの概念図を図2.2.4に示す。

1) 安定化ジルコニア^{10) ~16)}

ジルコニア (ZrO_2) は、ジルコニウム-酸素系の固体において、ただ1つの形態であり、融点が2710℃の高融点化合物の優れた耐熱材料である。しかしながら、純粋なジルコニアは、常温では単斜晶系、1175℃で正方晶系、2350℃で立方晶系へと相変態する。このため、純粋のままでは結晶構造変化による体積変化 (単斜晶系→正方晶系において約9%) が著しいので実用には適さない。ここで、ジルコニアに2~3価の金属酸化物 (Y_2O_3 , CaO , MgO) を固溶添加すると、立方晶系の CaF_2 型 (ホタル石型) 固溶体となり、融点まで安定となる。YSZの状態図を図2.2.5に示す¹⁷⁾。この様にして、作製したものを安定化ジルコニアと呼ぶ。

安定化ジルコニアは、図2.2.6に示すホタル石型の結晶構造をとっている。純粋なジルコニアにおいてOイオンは単純な立方格子を形成しており、その体心位置をZrが占めた状態になっている。これに金属酸化物を固溶させると、Y, Ca, Mg等の陽イオンはZrの位置に入る。YSZを例にとると、2個の Y^{3+} イオンは2個の Zr^{4+} イオンの格子点を占める。同時に、 O^{2-} イオンは4個の格子点に対して3個が占められ、その結果、空格子

点が1個導入される。この空格子点が1個導入されることによって酸素イオン O^{2-} は容易に動き得るものとなり、高いイオン導電性を示すことになる。

イオン導電性は空格子点の濃度により左右される。上記の過程で空格子点が導かれるならば、イオン伝導度は金属酸化物のドーピング量に比例するはずである。しかし実際の関係は、この様に単純ではなく、ドーピング量が増え、空格子点が増大すると、空格子点の複合体の形成等が起こるために、イオン導電性は減少する。このため、イオン導電性はドーピング量に対して凸の関係を持つことになる。YSZにおいては、 Y_2O_3 ドーピング量が8 mol%前後の時にイオン導電性は極大を示す(図2.2.7)。

安定化ジルコニアは、現在、主にCaOを固溶したCSZ、 Y_2O_3 を固溶したYSZ、MgOを固溶したMSZが、酸素センサー材料として用いられている。

安定化ジルコニアを酸素センサーとして使用する場合、共晶温度が大きな問題となってくる。

図2.2.5で見られるように安定化ジルコニアはある温度において共晶点が存在している。酸素イオン導電体として使用される相は立方晶ジルコニアであり、この相以外の相が析出することは、センサーとしての性能を落とすことを意味する(ただし、通常安定化ジルコニアでは、熱膨張を抑えるために熱膨張係数の小さい正方晶ジルコニアを析出させている)。このことを考慮すると、共晶温度の高いMSZ(1400℃前後)、CSZ(800℃前後)の使用は難しい。

よって、本設計では共晶点が低く、酸素イオン電導度の高い立方晶ジルコニアが安定に得られるYSZをセンサー材料の候補として考えることとする。

2) 参照電極^{3) 10) 17)}

EMF法において環境の酸素分圧を測定する場合には、酸素分圧が既知の参照(標準)極が必要となる。通常、一端を封じた安定化ジルコニア管の内側に酸素分圧の既知なガス等を通して参照極として使用している。しかしながら、この方式では、センサーを通す穴として大きな穴が必要となる。また、ガスを使用した場合、管が何らかの理由で破損した場合、ガスが環境へ流入してしまう。そこで本研究では、基準極に金属/金属酸化物を利用した封じ型センサーについて考える。

金属/金属酸化物による酸素参照電極の酸素分圧は、温度から熱力学データより求めることが出来る。よって、金属/金属酸化物は、使用温度内で1つの平衡状態が決定できることが望ましいが、中間酸化物が存在しても使用温度内では分解等を起こし中間酸化物の存在考慮しなくとも熱力学計算に影響がないならば使用は可能である。材料としては、Cr/Cr₂O₃、Mo/MoO₂、Ni/NiO、Pb/PbO等が用いられている。

酸素センサーの固体電解質表面で起こる酸化還元反応は可逆反応であるが、実際は微量な電流が流れる電池として機能するために、不可逆反応となる。このために酸素の生成、消費が生じる。よって、参照電極としては、この酸素消費・生成に対する緩和能力が必要となる。

3 特性試験

燃料棒内の酸素ポテンシャルの変化を測定するため、適切な酸素センサーを試作することを目的として、酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命などについて評価した。センサーに使用する固体電解質、参照極、リード線などについて検討を行った。

3.1 酸素センサー仕様

1) 固体電解質：

センサーに使用する固体電解質は、8 mol% Y_2O_3 で安定化したジルコニアを用いること、外径約 3~4 mm、長さ 50 mm 程度にすることが要求されている。

外径 ϕ 3.6 mm、内径 ϕ 2.2 mm、長さ 32 mm (株ニッカトー製) の丸底形状のジルコニアルツボを使用した。

2) 参照極：

センサーの参照極には、固体参照極として長時間安定な酸素分圧を保持する Ni/NiO 、 Fe/FeO 、および Cr/Cr_2O_3 など固体金属とその酸化物の混合粉末がよく使用されている。例えば Ni/NiO は、工業用酸素センサーとしては一例しか使用されていないが、研究室規模の実験では不活性雰囲気下で長時間の連続測定によく使用されている。

Fe/FeO は、銅中の酸素量を測定する連続用酸素センサーに、また、 Cr/Cr_2O_3 は、溶鋼中の酸素を測定する消耗型酸素センサーにそれぞれ使用されている。

これら参照極例のうち、 Fe/FeO の示す酸素分圧が燃料棒内の予想される酸素分圧 ($P_{O_2} = 10^{15} \sim 10^{22}$ atm at 800°C) に近いことから、模擬燃料として Fe/FeO を測定(検出側)極に使用して Ni/NiO および Cr/Cr_2O_3 を参照極に選択し、つぎに示すようなセルを構成した。

セル	参照極側	／	固体電解質	／	測定極側
[I]	(+), $Ni \cdot NiO$	／	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	／	O_2 (in He), (-)
[II]	(+), $Cr \cdot Cr_2O_3$	／	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	／	O_2 (in He), (-)
[III]	(+), $Ni \cdot NiO$	／	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	／	$Fe \cdot FeO$, (-)
[IV]	(+), $Cr \cdot Cr_2O_3$	／	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	／	$Fe \cdot FeO$, (-)

3) リード線：

酸素分圧測定には、温度を同時に測定することが不可欠であり、温度計を内蔵する

必要がある。温度計にシース熱電対を利用すれば、温度測定のほか金属被覆部（シース）をリード線として使用することが可能である。

参照極側のリード線は、シースが参照極試料と反応しないだろうと考えられるPt-10%RhシースR型熱電対を使用した。測定極側リード線は、熱起電力が無視できるPt-10%Rh線を使用し、ジルコニアルツボにPtペーストを焼付けPt-10%Rh線を結んだ。

3. 2 試験方法

1) セルの構成ならびに試験条件：

セルの構成は、図3.2.1に示すようにジルコニアルツボの内側に参照極として金属・金属酸化物の混合粉末試料を入れ、ジルコニアルツボの外側に測定極として、ガス雰囲気（セルⅠ，Ⅱ）、および燃料を想定したFe/FeO粉末を圧粉焼結したペレット（セルⅢ，Ⅳ）を組んだ。Fe/FeOペレットに穴を掘りジルコニアルツボを差し込むようにした。

酸素センサーを用いて燃料棒内の酸素分圧を測定する場合、燃料棒の被覆管であるジルカロイが、酸素ゲッターとして作用することが予想され、参照極および測定極試料が示す酸素分圧や、雰囲気中の酸素分圧などに何らかの影響を与え、センサー性能に影響することが考えられる。このことについて検討するため、燃料棒を想定して、セルⅠ～Ⅳをジルカロイ容器内に収納し、セルⅠ，Ⅱはヘリウムガス中の酸素分圧を、セルⅢ，Ⅳは模擬燃料Fe/FeO極の酸素分圧の測定を行った。また、比較実験としてセルⅢ，Ⅳをアルミナ質容器内に収納して、ジルカロイの影響のない条件でも測定を行った。

両条件で各セルが示す起電力値からセンサー性能を評価し、また測定終了後、各セルのNi/NiO, Fe/FeO, Cr/Cr₂O₃ 極試料の二相共存をX線回折で調べ、ジルカロイがセンサーに与える影響を調べた。

2) 参照極、測定極試料作成：

参照極試料の作成は、金属粉末（M=Ni / 99%, Cr / 98%）とその酸化物粉末（MO=NiO/試薬特級, Cr₂O₃ / 試薬特級）をモル比M:MO = 1 : 1に秤量混合し、アルミナ質ルツボに入れヘリウムガス雰囲気中で1000℃、20時間熱処理を行った。

熱処理後、X線回折でMMOの二相共存を調べた。Ni/NiO試料は共存を確認することができたが、Cr/Cr₂O₃試料はCrの存在が確認できず、Crが酸化していたので熱処理を行わずに試料とした。（X線チャート番号； Ni/NiO：XN1, Cr/Cr₂O₃：XC1）

測定極試料は、Fe粉末（95%電解鉄粉）とFeO粉末（Fe₂O₃化学試薬FeO含量62.3%）をモル比1 : 1に秤量混合し、アルミナ質ルツボに入れヘリウムガス雰囲気中で1000℃、

20時間の熱処理を行った。

熱処理後X線回析で二相共存を確認した (X線; X F 1)。Fe /FeO試料は、再び粉末化処理してペレット状にプレス圧粉した。センサーを差し込むペレットは $\phi 7 \times 10$ mmの、他ペレットは $\phi 7 \times 5$ mmの各寸法に仕上げ、アルミナ質ルツボに入れヘリウムガス雰囲気中で 1000°C 、3時間焼結させた。センサーを差し込むペレットは、内径 $\phi 3.8$ mm 深さ約5 mm の穴をドリルであけ、穴底とセンサーとの隙間にFe /FeO 粉末を敷き、接触性を良くした。

3) センサー組立:

センサーの組立は、図3.2.2に示すように、まずジルコニアルツボの外側に測定極側リードになるPtペーストを所定の寸法に塗布し、空気中で 1200°C 約3時間焼付けた。

ジルコニアルツボ内側の参照極側は、試料をルツボ底から約3 mm程充填し、参照極リード線になるシース熱電対を装入して再び試料をルツボ底から約5 mmまで充填した。さらに参照極表面上側にアルミナ粉末をルツボ上端口近くまで充填し、アルミナ質セメントで覆い固めた。

測定極側リード線は、予めPt -10%Rhリード線に溶接したPt-10%Rh板をジルコニアルツボに焼付けたペースト部分に巻き付けた。

このように参照極試料、熱電対、リード線を内蔵したジルコニアルツボに、図3.2.2に示すようなアルミナ質保護管を取り付けアルミナ質セメントで固定した。このアルミナ質保護管のもう一方端からシース熱電対、リード線を引出し短時間硬化型エポキシ樹脂を用いてシール封じを施した。

4) 試験装置:

試験装置図を図3.2.3に示す。センサーは、次のように試験装置へ取付けた。

ジルカロイ容器内ヘリウムガスの酸素分圧を測定する場合には、センサーをジルカロイ容器 (O.D. $\phi 9.5 \times$ I.D. $\phi 7.8 \times 410$ mm) に装入し真空用チューブ継手を用いて取り付けた。Fe /FeO極の酸素分圧を測定する場合には、ジルカロイ容器内にFe /FeOペレットを装入し積み重ね、最上部の穴をあけたペレットにセンサーを差込み同様に取り付けた。これらをアルミナ質反応管へセンサー部分およびペレットが炉の均熱帯箇所に位置するよう装入し反応管キャップに取り付け固定した。

反応管内、ジルカロイ容器内、およびセンサー保護管内の3つの系内をヘリウムガス置換ができるよう、反応管フランジ、ジルカロイ容器真空用チューブ継手、センサー保護管およびその真空用チューブ継手に真空引き口を設けた。

センサーを試験装置へ取り付けた後、系内をロータリー真空ポンプで真空引きした。系内にヘリウムガスを流し入れ、ヘリウムガス置換を2回行った。

ヘリウムガス置換や各極試料の熱処理には、市販の高純度ヘリウムガスを使用し

た。置換後すぐ昇温して温度が一定になった後真空コックを閉じ系内を封じた。

起電力測定は、まず1000℃の温度に昇温した後、700℃、1200℃と温度を変え、ハイブリットレコーダー（横河電機HR2300型）を用いて行った。

5) 電極試料のX線分析

2) 項の試料作成に示した熱処理後の試料および測定終了後の各極試料をX線回折装置により金属と金属酸化物の二相共存の状態を分析した。その結果は、添付資料AのX線回折チャートに示す。

4. 試験結果

4. 1 ジルカロイ容器内ヘリウムガス中の酸素分圧測定

ジルカロイ容器内で酸素分圧を測定する場合、ジルカロイが酸素ゲッターとして作用し、容器内雰囲気中の酸素分圧を低下させ、Ni/NiO, Cr/Cr₂O₃の参照極が還元されセンサーになんらかの影響を及ぼすことが予想される。このような酸素ゲッター作用の影響をセンサーが示す起電力(EMF)の変化をもとに調べた。

センサー仕様に示すセルI, IIとFe/FeO極を参照極に用いたセルV仕様のセンサーをジルカロイ容器内に構成し、1000℃の温度で容器内ヘリウムガスの酸素分圧を測定した。

セルI (+), Glass Shield, Ni・NiO / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルII (+), Cr・Cr₂O₃ / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルV (+), Glass Shield, Fe・FeO / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルI, Vは、予想される酸素ゲッター作用から参照極を守るために、図4.1.1に示すようにガラスシールを施した。

各センサーが示した起電力から計算した酸素分圧の変化を図4.1.2に示す。

各センサーが示した起電力より求めた酸素分圧は、温度が一定になった直後(測定出発点)に $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm 前後で大体一致した。そして時間経過とともにセルI, Vは、ジルカロイの酸素ゲッター作用によって酸素分圧が低下する方向に対応する変化を示した。しかし、セルIIは、低下とは逆方向の変化(※(1))を示し矛盾する結果になった。

セルI, Vは、予想される例えばジルカロイの主材質であるジルコニウムと酸素の熱力学データから計算した酸素分圧 $P_{O_2} = 10^{-34}$ atm (at 1000℃) 程の低い酸素分圧域ま

た。置換後すぐ昇温して温度が一定になった後真空コックを閉じ系内を封じた。

起電力測定は、まず1000℃の温度に昇温した後、700℃、1200℃と温度を変え、ハイブリットレコーダー（横河電機HR2300型）を用いて行った。

5) 電極試料のX線分析

2) 項の試料作成に示した熱処理後の試料および測定終了後の各極試料をX線回折装置により金属と金属酸化物の二相共存の状態を分析した。その結果は、添付資料AのX線回折チャートに示す。

4. 試験結果

4. 1 ジルカロイ容器内ヘリウムガス中の酸素分圧測定

ジルカロイ容器内で酸素分圧を測定する場合、ジルカロイが酸素ゲッターとして作用し、容器内雰囲気中の酸素分圧を低下させ、Ni/NiO, Cr/Cr₂O₃の参照極が還元されセンサーになんらかの影響を及ぼすことが予想される。このような酸素ゲッター作用の影響をセンサーが示す起電力(EMF)の変化をもとに調べた。

センサー仕様に示すセルI, IIとFe/FeO極を参照極に用いたセルV仕様のセンサーをジルカロイ容器内に構成し、1000℃の温度で容器内ヘリウムガスの酸素分圧を測定した。

セルI (+), Glass Shield, Ni・NiO / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルII (+), Cr・Cr₂O₃ / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルV (+), Glass Shield, Fe・FeO / ZrO₂ (+Y₂O₃) / O₂ (in He), (-)

セルI, Vは、予想される酸素ゲッター作用から参照極を守るために、図4.1.1に示すようにガラスシールを施した。

各センサーが示した起電力から計算した酸素分圧の変化を図4.1.2に示す。

各センサーが示した起電力より求めた酸素分圧は、温度が一定になった直後(測定出発点)に $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm 前後で大体一致した。そして時間経過とともにセルI, Vは、ジルカロイの酸素ゲッター作用によって酸素分圧が低下する方向に対応する変化を示した。しかし、セルIIは、低下とは逆方向の変化(※(1))を示し矛盾する結果になった。

セルI, Vは、予想される例えばジルカロイの主材質であるジルコニウムと酸素の熱力学データから計算した酸素分圧 $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm (at 1000℃) 程の低い酸素分圧域ま

での変化は示さなかった(※(2))。また、低下する時間変化も一致せずつぎのような変化を示した。

(セルI) : 温度が一定になった直後に酸素分圧が低下する変化を示したが(※(3))、低下する方向から逆方向に転じ、ある酸素分圧を保持する変化を繰り返した。

温度が一定になってから約95時間後に低下する方向から逆方向に進む変化を示した。(※(4))

(セルV) : 温度が一定になった直後からきれいな低下を示した。ある酸素分圧に達したところでこれまでの変化に対応しないまったく違った起電力を示した(※(5))。

セルIに比べ短時間で機能しなくなった。

このような変化を示した原因として次のようなことが考えられる。

(1) 参照極側から酸素が漏れ、酸素ゲッター作用とバランスした酸素分圧を示した。

(2) 参照極がジルコニア界面で還元され、参照極の酸素分圧を示さなくなった。

測定を終了した後センサーを分解した結果、セルIのNi/NiO極は、極全体が金属Niになり還元されていることを確認した(X線回折チャート; XN2)。セルVのFe/FeO極は、起電力の変化から見て還元によりジルコニア界面に金属Fe層を形成したと考えられるが、ジルコニア界面部のX線分析は困難であるため、金属Fe層は顕著に確認できなかった(X線回折チャート; XF2)。

参照極を酸素ゲッターから守るためガラスシール材としてソフトガラスを使用した。一方セルIIは、X線分析した結果金属Crの存在は確認できず酸化して金属酸化物Cr₂O₃一相になっていた(X線回折チャート; XC2)。

以上のことから、次のようなことが明らかになった。

- (1) ジルカロイの酸素ゲッター作用によって、容器内雰囲気酸素分圧が低下することが確認できた。
- (2) 容器内雰囲気酸素分圧の低下は、参照極側から酸素の漏れを引き起こし、参照極が還元されるなどセンサーに影響が現れた。
- (3) セルIのNi/NiO極は、徐々に還元されながらも約95時間Ni/NiO共存の酸素分圧を保持した。
- (4) セルIIのCr/Cr₂O₃極は、温度が一定した直後の酸素分圧下では短時間で酸化して、Cr/Cr₂O₃共存の酸素分圧を示さなかった。
- (5) セルVのFe/FeO極は、Ni/NiO極に比べ還元され難いが、ジルコニア界面で金属Fe層を形成しFe/Fe共存の酸素分圧を短時間で示さなくなった。

4. 2 アルミナ質容器内 Fe/FeO 極の測定

セルⅢ、Ⅳ仕様のセンサーをアルミナ質容器内に構成し、ジルカロイの影響を受けない条件で、センサー性能を確認するため試験を行った。この試験では、試験装置の構造上 Fe/FeO ペレットが使用できないため、Fe/FeO 粉末をアルミナ質ルツボに充填しセンサーを差し込んだ状態で行った。

表4.2.1にセンサーが示した起電力とその値から計算した酸素分圧を示す。また、セル各極試料の標準成生自由エネルギー (R. A. Rapp 値) を参照し求めた計算値を併記した。

表4.2.1 セルⅢ、Ⅳの起電力測定結果 (アルミナ質容器内)

セルⅢ (+), Ni·NiO / ZrO₂ (+Y₂O₃) / Fe·FeO, (-)

セルⅣ (+), Cr·Cr₂O₃ / ZrO₂ (+Y₂O₃) / Fe·FeO, (-)

セル		1000°C		700°C		1200°C	
		E/mV	logP _{O2}	E/mV	logP _{O2}	E/mV	logP _{O2}
Ⅲ	ハ°-スト有	267.0	-14.6	平衡せず		平衡せず	
		264.7	-14.6				
	ハ°-スト無	283.8	-14.8	219.7	-20.8	平衡せず	
		283.8	-14.8				
	計算値	287.4	-14.84	255.8	-21.50	308.5	-11.91
Ⅳ	測定値	-92.9	-20.3	-69.9	-23.2		
				(900°C)			
	計算値	-438.9	-14.84	-449.3	-16.68	-419.5	-11.91
				(900°C)	(900°C)		

セルⅢの測定結果について、表4.2.1中のペースト有の欄に示した値は、ジルコニアルツボにPtペーストを焼き付けたセンサーの測定値である。

センサーが示した起電力は、1000°Cで計算値より約20mV低い平衡した起電力を示し、きれいな再現性も示した。しかし、700°C、1200°Cでは、平衡する起電力を示さなかった。

計算値より低い値を示した原因として、PtペーストとFe/FeO極の金属Feが反応してPt-Fe合金を作り、Pt-Fe·FeO共存の酸素分圧に対応する起電力を示し、誤差が生じたものと考えられる。

この結果から、図4.2.1に示すようにセンサー仕様とは異なるがPtペーストを使用せずFe/FeO極側リード線をジルコニア界面から離れた状態で測定を行った。

このセンサーが示した起電力は、表4.2.1のペースト無欄に示すように1000°Cで計算値より約3 mV低いが大體一致した値を示し、良好な再現性も示した。しかし、700°Cでは計算値より約34 mV低い値を示し、1200°Cでは計算値に近い値を一旦示すが平衡することなく低下した。

測定終了後センサーを分解した結果、ジルコニアがFe/FeO極によって侵食されていることが観察された。X線分析によりNi/NiO極(X線回折チャート; XN 3, XN 4), Fe/FeO極の2相共存を確認した(X線回折チャート; XF 3, XF 4)。

セルⅣの測定においては、1000°C, 900°Cの温度で測定を行ったが、センサーが示した起電力は計算値と大きく違い再現性を示すこともなかった。

この測定でもCr/Cr₂O₃極は、セルⅡの測定結果と同様に金属Crが短時間に酸化して機能しなくなった。

以上の結果から次のことが明らかになった。

- (1) セルⅢは、1000°Cの温度で最も良い値を示す。
- (2) Fe/FeO極は、700°Cの温度に対応する酸素分圧を示しにくい。
- (3) 8mol%Y₂O₃で安定化したジルコニ固体電解質は、1200°Cの温度でFe/FeO極に侵食され固体電解質の機能を失う。
- (4) Cr/Cr₂O₃極は、長時間一定の酸素分圧を示す参照極には適さない。

4. 3 ジルカロイ容器内Fe/FeO極の測定

センサー仕様に示すセルⅢ, Ⅳのうち、セルⅢはアルミナ質容器内の試験結果、即ち、Cr/Cr₂O₃極は長時間一定の酸素分圧を示す参照極には適さないことから中止し、セルⅢ仕様のセンサーをジルカロイ容器内に構成し、次に示す試験を行った。

- (1) 各測定温度での起電力測定
- (2) 一定の温度で長時間保持した寿命試験

4. 3. 1 各測定温度での起電力測定

この試験では、ジルコニアルツボにPtペーストを焼き付けた本来の仕様のセンサーで行った。

表4.3.1にセンサーが示した起電力とその値から計算した酸素分圧を示し、アルミナ質容器内で測定した実測値を併記した。

表4.3.1 セルⅢの起電力測定結果 (ジルカロイ容器内)

セルⅢ (＋), $\text{Ni} \cdot \text{NiO} / \text{ZrO}_2 (+\text{Y}_2\text{O}_3) / \text{Fe} \cdot \text{FeO}$, (－) Ⅲ

セル		1000°C		800°C		1200°C	
		E/mV	logP _{O₂}	E/mV	logP _{O₂}	E/mV	logP _{O₂}
Ⅲ	ジルカロイ容器	241.8	-14.12	平衡せず			
	アルミナ質容器	267.0	-14.52	平衡せず		平衡せず	

センサーは、1000°Cの温度でアルミナ質容器内で同仕様のセンサーが示した値より約25mV低い起電力を示し一致せず、また平衡を示すまでに要する時間も一致しなかった。起電力は、温度が一定しているにもかかわらず時間経過とともに大きくシフトする変化が表れた。その後温度を変えてもセンサーは温度の変化に対応しない起電力を示すことになった。

起電力の挙動は、酸素分圧が低下する方向に対応しており、ジルカロイの酸素ゲッター作用が測定を開始して早い時期から測定に影響を及ぼし、時間的に各温度の起電力測定ができないことが判った。

4. 3. 2 一定の温度で長時間保持した寿命試験

これまでのセルⅢ仕様のセンサーは、次のような結果が得られている。

- (1) 1000°Cで最も良い起電力を示す。
- (2) Ptペーストが起電力に誤差を生じさせる他、応答性が悪くなる。

このことを踏まえ図4.3.1に示すようにアルミナ質容器内で行ったようにPtペーストを使用しないセルⅢ仕様のセンサーをジルカロイ容器内に構成し、温度を1000°Cに長時間保持してセンサーが示す起電力の安定性およびセンサー寿命を調べた。この試験は、2回行い再現性も確かめた。

その結果を図4.3.2に起電力の時間変化として示す。

センサーは、次のような再現性を示した。

- (1) 温度が一定になった直後に、計算値と一致した起電力を示した。(※(1))
- (2) 時間経過とともにジルカロイの酸素ゲッター作用により酸素分圧が低下する方向に対応する起電力を示した。
- (3) 温度が一定して(測定出発点)から約40時間を限度に計算値より約15~25mVの大きい値の範囲で平衡した起電力を示した。

このような起電力変化を示したのは、次のようなことが考えられる。

センサーは、温度が一定になった直後にNi/NiO, Fe/FeO両極の酸素分圧に対応する起電力を示した。容器内雰囲気中の酸素分圧は、時間経過とともに酸素ゲッター作用によって低下し、ある酸素分圧になったところでジルコニアルツボ内側のNi/NiO極から酸素が漏れ酸素ゲッター作用とバランスした酸素分圧になったと考えられる。一方Fe/FeO極は、ジルコニアとの接触不足も考えられ、雰囲気中の酸素分圧の低下によりジルコニア界面のFeOが還元して金属Feの層が形成されFeとFeO共存の酸素分圧を示さなくなった。センサーは、Fe層とジルコニア界面で雰囲気中の酸素分圧に対する起電力を示したと考えられる。漏れた酸素は金属Feと反応してFe・FeOの酸素分圧に対応する起電力を間欠的に示した。

このような条件下でセンサーは、温度が一定して(測定出発点)から約40時間は大体一致した起電力と変化を示したが、これ以後次のような変化を示した。

(RUN 1) : 起電力は、ある値の範囲内で一定した振れを示し平衡を保った。

(測定は、約140時間で中止した)

(RUN 2) : 先に述べた考えに対応しない不明な起電力変化を示した。

(測定は、約160時間で不能になった)

測定終了後センサーを分解した結果、Ni/NiO極はRUN 1ではジルコニア界面で還元され金属Ni層が形成し(X線回折チャート; XN 6)、RUN 2では極全体が金属Niになっていた(X線回折チャート; XN 7)ことが確認された。Fe/FeOペレットは還元され金属Feになっていた(X線回折チャート; XF 7)ことが確認された。

以上の結果から次のようなことが明らかにされた。

- (1) センサーは、被測定酸素分圧に対応する安定した起電力を示し、約40時間は健全に機能した。
- (2) Ni/NiO極は、ジルコニア界面で徐々に還元されながらもNi/NiO共存の酸素分圧を約40時間保持した。試験結果4.1 項のガラスシールした場合(約95時間)に比べ短い時間で機能しなくなった。
- (3) センサーは、Fe/FeOペレットとジルコニア界面とのジルカロイの影響を受けないよう密着させる必要がある。

5. 考 察

セルI～V仕様のセンサーを、ジルカロイ容器内およびジルカロイの影響を受けないアルミナ質容器内で特性試験を行った結果から、次のようなことが明らかになった。

3つの参照極候補のうち、最も安定した起電力を長時間示したセンサーの参照極は、Ni/NiO極であることが確認された。

Ni/NiO極を参照極に用いたセンサーは、測定極に模擬燃料としてFe/FeO極を用いた試験で次の結果を得た。

アルミナ質容器内では、1000℃の温度で計算値と大体一致する安定な起電力を示した。

700℃の温度で低い起電力を示したのは以前の研究結果からFe/FeO極に問題があったのであり、1200℃の温度で起電力が低下したのは、8 mol% Y₂O₃で安定化したジルコニア固体電解質がFe/FeO極によって侵食された結果によるものと考えられる。

Ni/NiO極は、ジルコニアとの反応も認められず700～1200℃の温度範囲で健全に機能するものと考えられる。

ジルカロイ容器内では、1000℃の温度で長時間保持した場合、次のようなジルカロイの影響を受けながら約40時間機能することが確認された。ジルカロイは、酸素ゲッターとして作用し、短時間に容器内雰囲気酸素分圧を低下させた。そして酸素分圧の低下は、参照極側から酸素の漏れを起こした。Ni/NiO極は徐々に還元されNi/NiO共存の酸素分圧を保持できなくなり機能しなくなった。一方、測定側のFe/FeOペレット極は、センサーとの接触不足も考えられ、酸素ゲッター作用がジルコニア界面に及んで還元され金属Fe層を形成しFeとFeO共存の酸素分圧を示さなくなった。センサーは、Fe/FeO極の酸素分圧に対応する起電力を温度が一定した直後に一時示したが連続して示すことなく、還元されたFe層との界面で酸素ゲッター作用と参照極からの酸素の漏れとバランスした雰囲気酸素分圧に対する起電力を示したと考えられる。

ジルカロイ容器内でヘリウムガス雰囲気酸素分圧を測定した試験では、次の結果を得た。

参照極にNi/NiO極を用いたセンサーは、先に述べたジルカロイの影響を受けながらも約95時間機能した。しかしセンサーは、参照極の保護にガラスシールを施したが酸素が漏れ予想される酸素分圧まで示すことはなかった。

一方、Fe/FeO極を用いたセンサーは、Ni/NiO極に比べ短時間で機能しなくなった。Cr/Cr₂O₃極を用いたセンサーは、酸素ゲッター作用による酸素分圧の低下を予想して低い酸素分圧下で有利と考えられたが、温度が一定した直後の酸素分圧下では、短時間に酸化して酸化物Cr₂O₃一相となり機能せず、連続測定用センサーとして適さないことが確認された。

リード線は、ジルコニアアルツボ外側にリード線として焼き付けたPtペーストがFe/FeO極と反応して起電力に誤差を生じさせた以外、参照極側リード線に用いた

Pt-10%Rhシース熱電対は、Ni/NiO極との反応は認められず、健全であることを確認した。

酸素センサーを用いて燃料の酸素分圧を測定するには、図5.1に示すように、より長時間の連続測定を行うために、参照極の容量を増し、保護する優れたシール材を必要とする。また、より正確な測定を行うために、センサーを測定極と密着させジルコニア界面にジルカロイの影響を受けないようにする必要があり、今後検討する課題を残した。

6. まとめ

燃料棒内の酸素ポテンシャルの変化を測定するため、適切な酸素センサーを開発することを目的として、安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命等について評価し、以下のような知見を得た。

- (1) Ni/NiO、Fe/FeO及びCr/Cr₂O₃の3つの参照極候補のうち最も安定した起電力を長時間示したものは、Ni/NiO極である。
- (2) Ni/NiO極は700～1200℃の温度範囲で健全に機能する。
- (3) Pt-10%Rh線は電極リード線として有効である。

今後、本特性試験で得られた結果を有効に活用し、燃料棒内の酸素ポテンシャル測定用酸素センサーの開発を進める計画である。

謝 辞

本報告書の作成にあたり適切な指導を賜りました近藤育朗材料試験炉部次長に深く感謝致します。また、本技術開発に際し、多大な協力と助言を戴いた新保利定材料試験炉部長及び原子力総合研修センターの安藤弘栄氏に感謝致します。

Pt-10%Rhシース熱電対は、Ni/NiO極との反応は認められず、健全であることを確認した。

酸素センサーを用いて燃料の酸素分圧を測定するには、図5.1に示すように、より長時間の連続測定を行うために、参照極の容量を増し、保護する優れたシール材を必要とする。また、より正確な測定を行うために、センサーを測定極と密着させジルコニア界面にジルカロイの影響を受けないようにする必要があり、今後検討する課題を残した。

6. まとめ

燃料棒内の酸素ポテンシャルの変化を測定するため、適切な酸素センサーを開発することを目的として、安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命等について評価し、以下のような知見を得た。

- (1) Ni/NiO、Fe/FeO及びCr/Cr₂O₃の3つの参照極候補のうち最も安定した起電力を長時間示したものは、Ni/NiO極である。
- (2) Ni/NiO極は700～1200℃の温度範囲で健全に機能する。
- (3) Pt-10%Rh線は電極リード線として有効である。

今後、本特性試験で得られた結果を有効に活用し、燃料棒内の酸素ポテンシャル測定用酸素センサーの開発を進める計画である。

謝 辞

本報告書の作成にあたり適切な指導を賜りました近藤育朗材料試験炉部次長に深く感謝致します。また、本技術開発に際し、多大な協力と助言を戴いた新保利定材料試験炉部長及び原子力総合研修センターの安藤弘栄氏に感謝致します。

Pt-10%Rhシース熱電対は、Ni/NiO極との反応は認められず、健全であることを確認した。

酸素センサーを用いて燃料の酸素分圧を測定するには、図5.1に示すように、より長時間の連続測定を行うために、参照極の容量を増し、保護する優れたシール材を必要とする。また、より正確な測定を行うために、センサーを測定極と密着させジルコニア界面にジルカロイの影響を受けないようにする必要があり、今後検討する課題を残した。

6. まとめ

燃料棒内の酸素ポテンシャルの変化を測定するため、適切な酸素センサーを開発することを目的として、安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーが示す起電力性能とその安定性、センサー寿命等について評価し、以下のような知見を得た。

- (1) Ni/NiO、Fe/FeO及びCr/Cr₂O₃の3つの参照極候補のうち最も安定した起電力を長時間示したものは、Ni/NiO極である。
- (2) Ni/NiO極は700~1200°Cの温度範囲で健全に機能する。
- (3) Pt-10%Rh線は電極リード線として有効である。

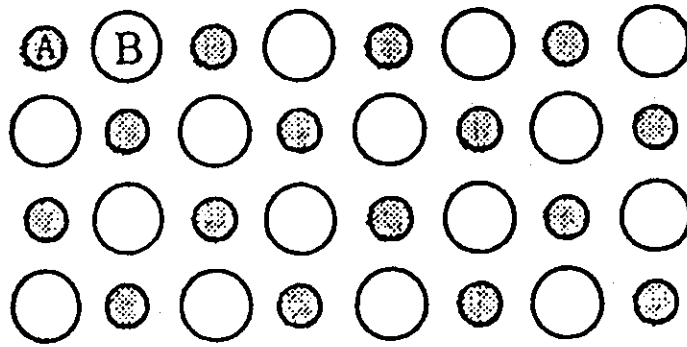
今後、本特性試験で得られた結果を有効に活用し、燃料棒内の酸素ポテンシャル測定用酸素センサーの開発を進める計画である。

謝 辞

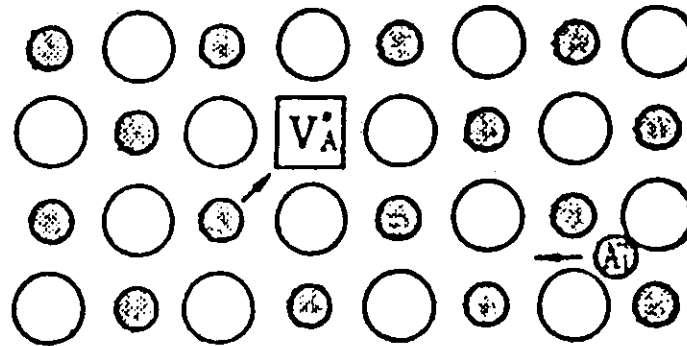
本報告書の作成にあたり適切な指導を賜りました近藤育朗材料試験炉部次長に深く感謝致します。また、本技術開発に際し、多大な協力と助言を戴いた新保利定材料試験炉部長及び原子力総合研修センターの安藤弘栄氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 清山哲朗, 三浦則雄: センサ技術, 13, 18, 1984.
- 2) 白鳥昌之: 表面化学, 10, 925, 1989.
- 3) 清山哲朗ら: 化学センサー その基礎と応用 (講談社), 1981.
- 4) 片岡照栄ら: センサハンドブック (培風館), 1986.
- 5) 清山哲朗: 化学センサ (共立出版), 1985.
- 6) 工藤徹一, 笛木和雄: 固体アイオニクス (講談社), 1986.
- 7) 近藤重雄: エネルギー資源, 8, 509, 1987.
- 8) 山添 昇: 電気化学, 55, 200, 1987.
- 9) 田中武彦: 応用物理, 49, 956, 1980.
- 10) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67, 1899, 1981.
- 11) K. Naito: Solid State Ionics 1, 509, 1980.
- 12) K. Naito, T. Tsuchi, Y. Asakura: J. Nucl. Sci. Tech. 12, 314, 1975
- 13) K. Naito, T. Tsuchi, S. Watanabe, H. Sakai: Solid State Ionics 3/4, 635, 1981.
- 14) D. Yuan, F. A. Kroger: J. Electrochem. Soc. 116, 594, 1969.
- 15) H. Yanagida, R. J. Brook, F. A. Kroger: J. Electrochem. Soc. 117, 593, 1970.
- 16) V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray: J. Am. Ceram. Soc. 61, 17, 1978.
- 17) 中村 一, 中島義夫, 森谷尚玄: 鉄と鋼, S253, 1981.



(a) 完全結晶のモデル



(b) 不完全結晶のモデル

図2.2.1 2次元結晶モデル
(清山哲朗ら：化学センサー その基礎と応用（講談社），
1981.)

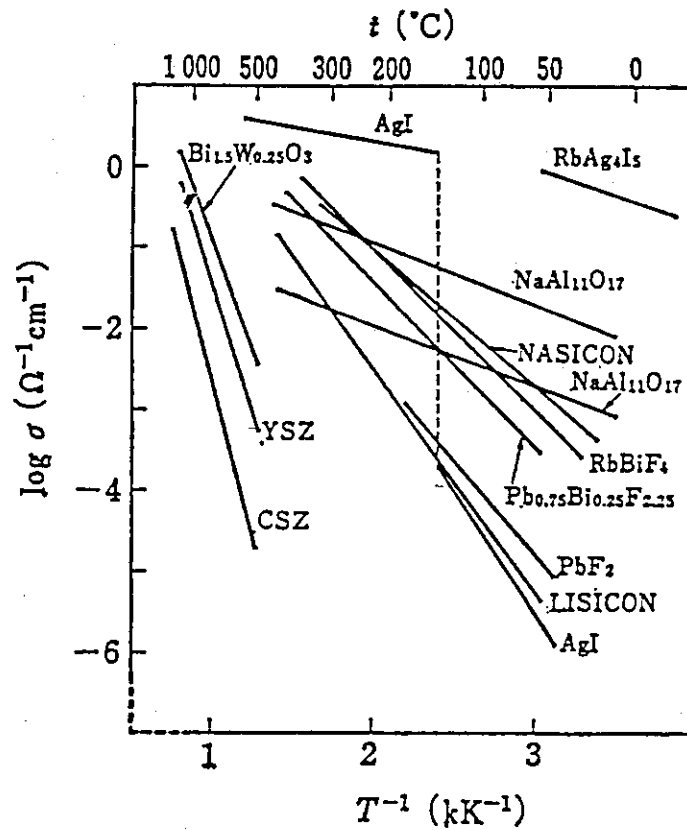


図2.2.2 代表的な固体電解質の伝導度

CSZ : Calcia Stabilized Zirconia

YSZ : Yttria Stabilized Zirconia

NASICON : Na-super ionic Conductor $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$

LISICON : Lithium ionic Conductor $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_3)_4$

(清山哲朗ら：化学センサー その基礎と応用 (講談社), 1981.)

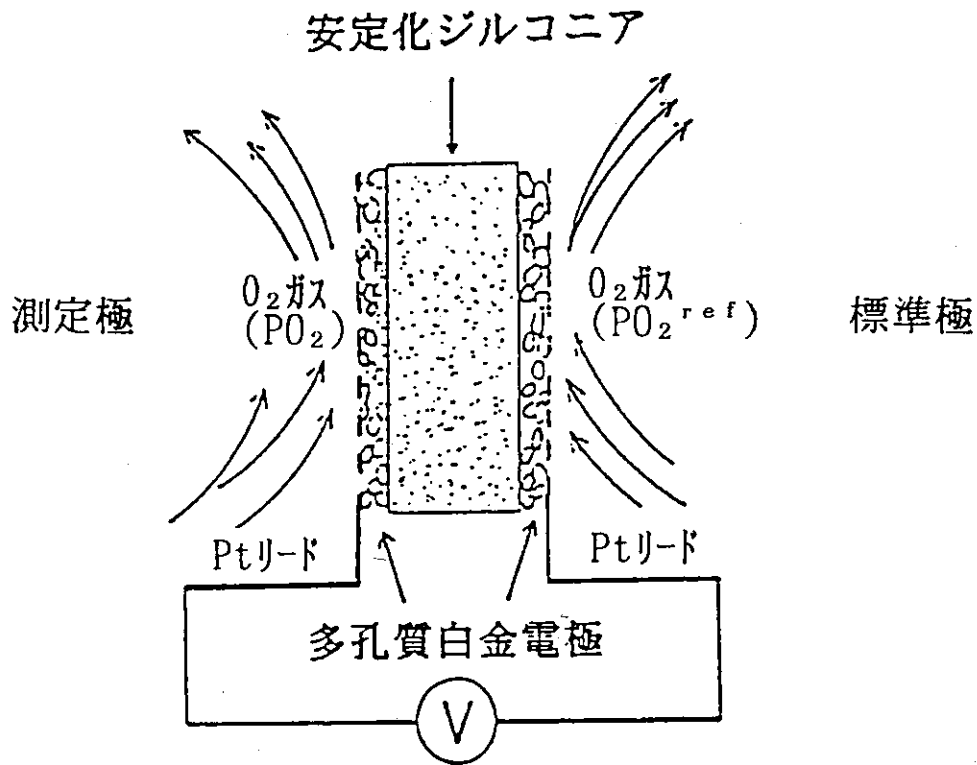


図2.2.3 安定化ジルコニア酸素センサーの基本構成図
(近藤重雄: エネルギー資源, 8, 509, 1987.)

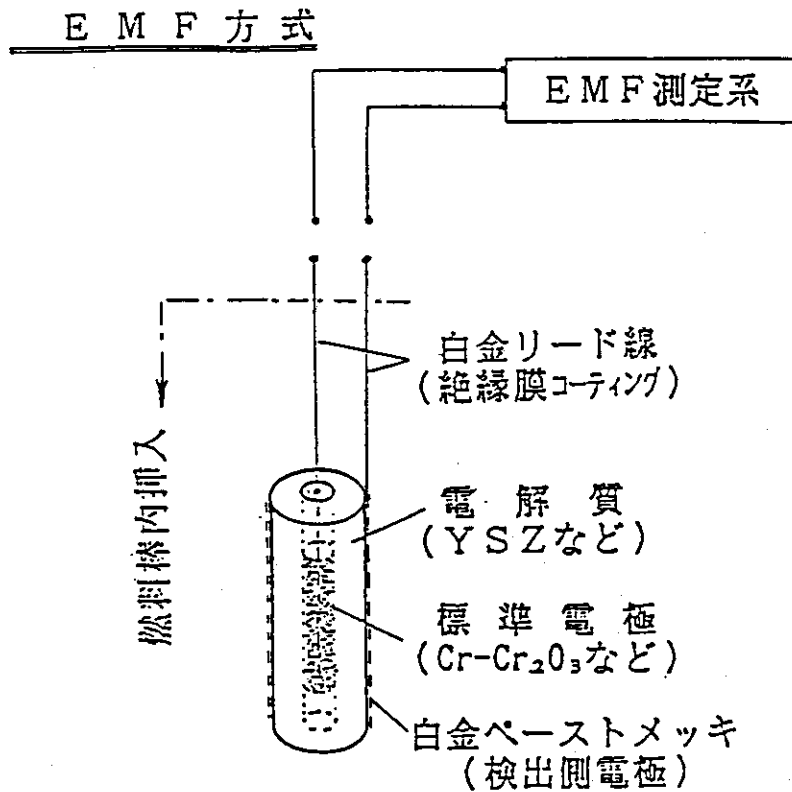


図2.2.4 EMF法酸素センサーの構成概念図

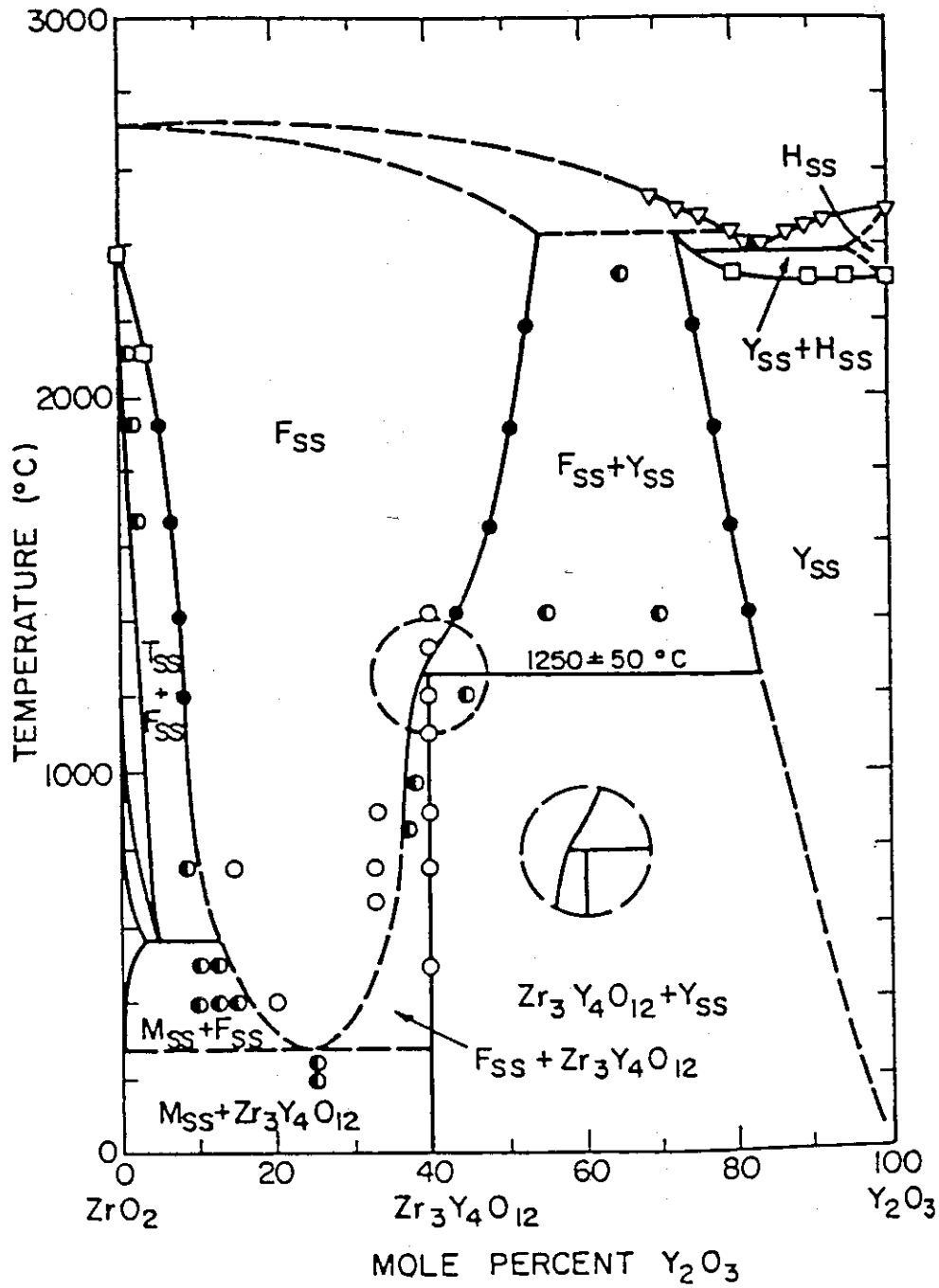


図2.2.5 ZrO_2 - Y_2O_3 系の相図

M_{ss} : Monoclinic-type Solution 単斜晶系型ジルコニア

F_{ss} : Fluorite-type Solution ホタル石 (正方晶系) 型ジルコニア

T_{ss} : Tetragonal-type Solution 正方晶系型ジルコニア

H_{ss} : Hexagonal-type Solution 六方晶系型ジルコニア

Y_{ss} : Yttria solid Solution イットリア

(V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray: J. Am. Ceram. Soc. 61, 17, 1978.)

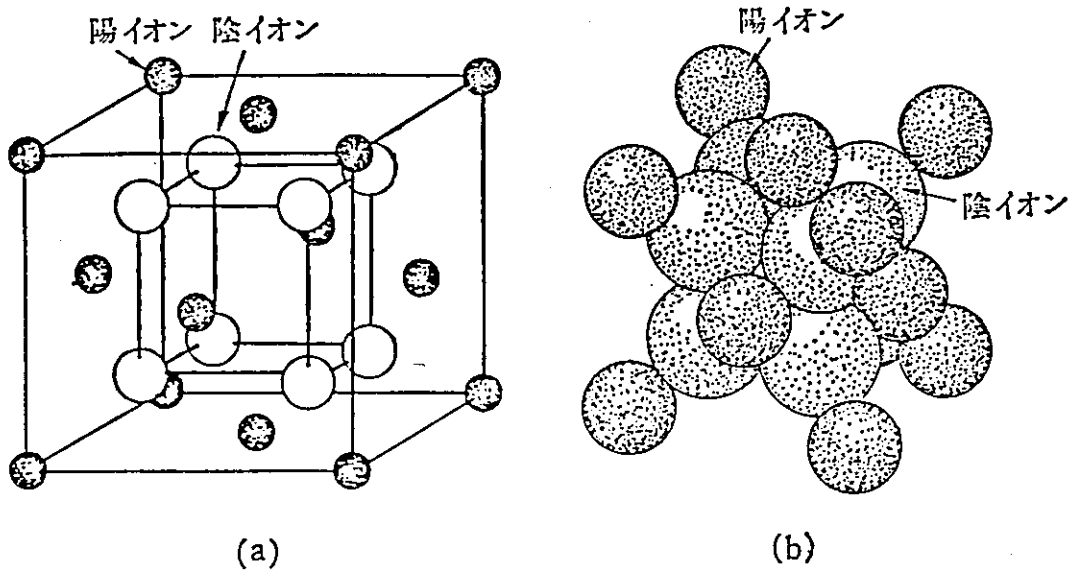


図2.2.6 ホタル石型構造
(a) 単位格子 (b) パッキングモデル図
(工藤徹一, 笹木和雄: 固体イオニクス (講談社), 1986.)

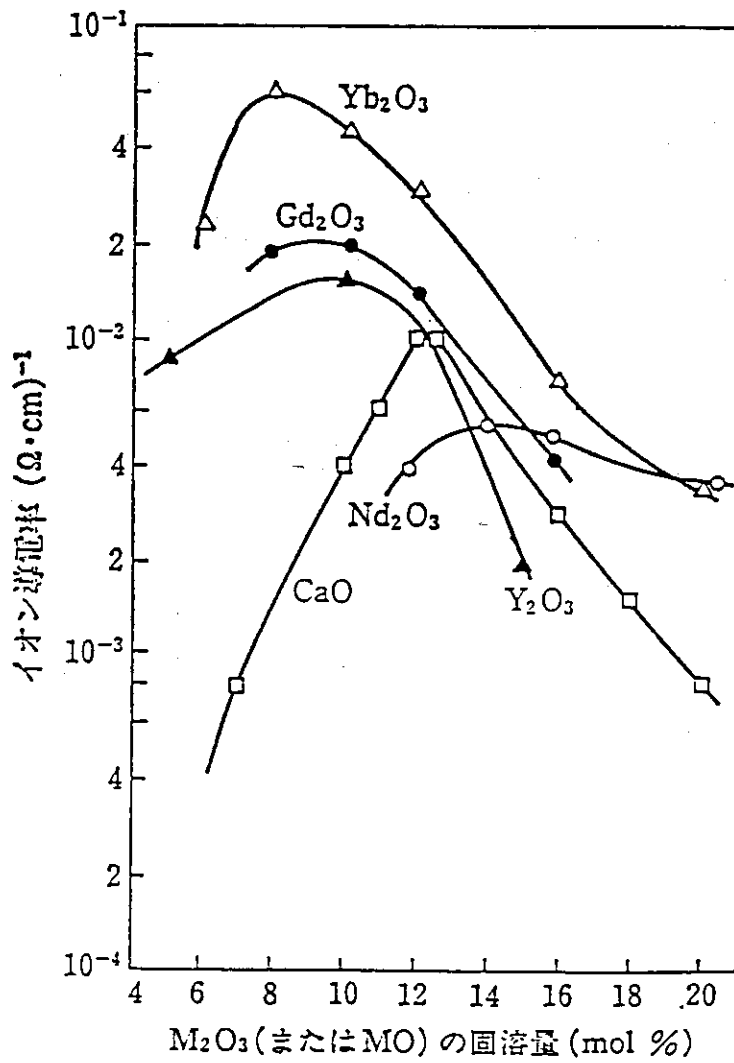
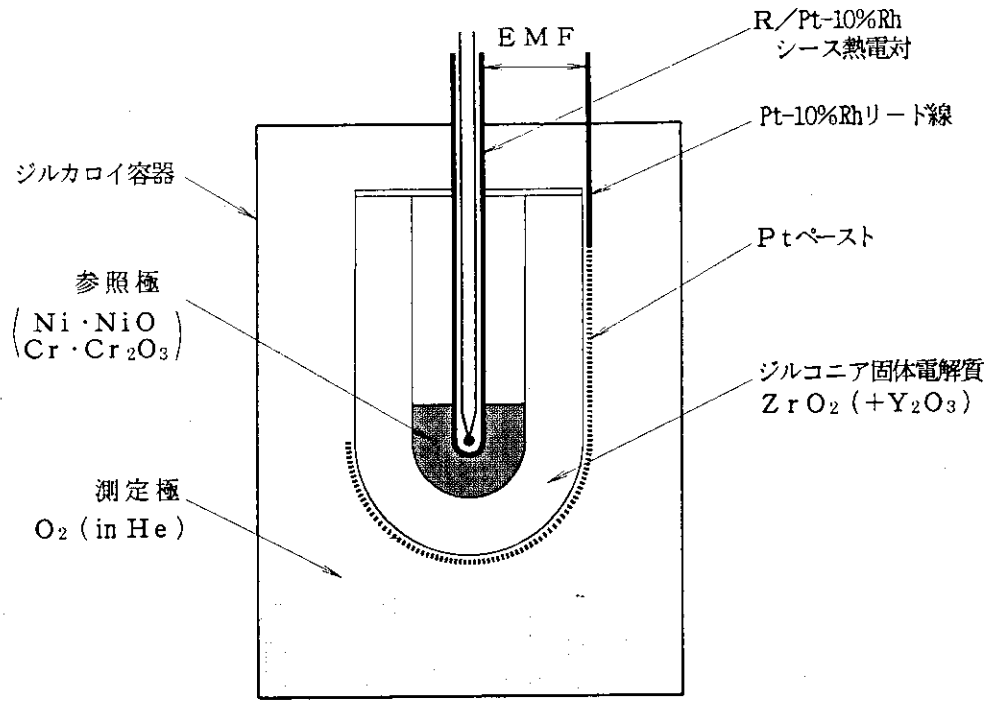
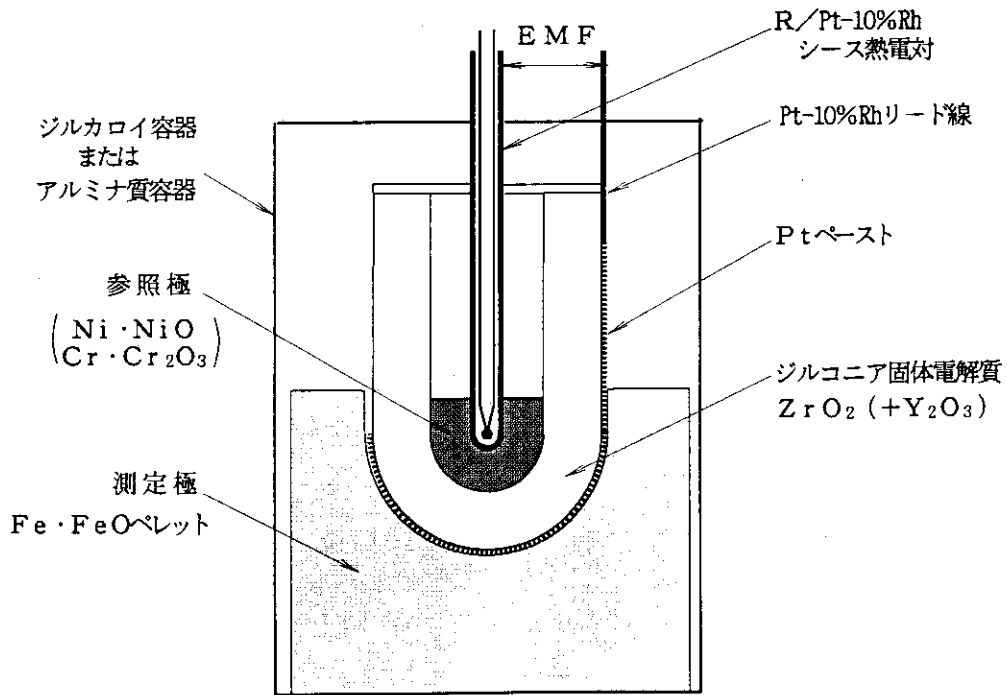


図2.2.7 $ZrO_2-M_2O_3$ 系固体電解質のイオン導電率とゲスト固溶量の関係 (800 °C)
 (工藤徹一, 笛木和雄: 固体アイオニクス (講談社), 1986.)



セル I, II



セル III, IV

図3.2.1 センサー概念

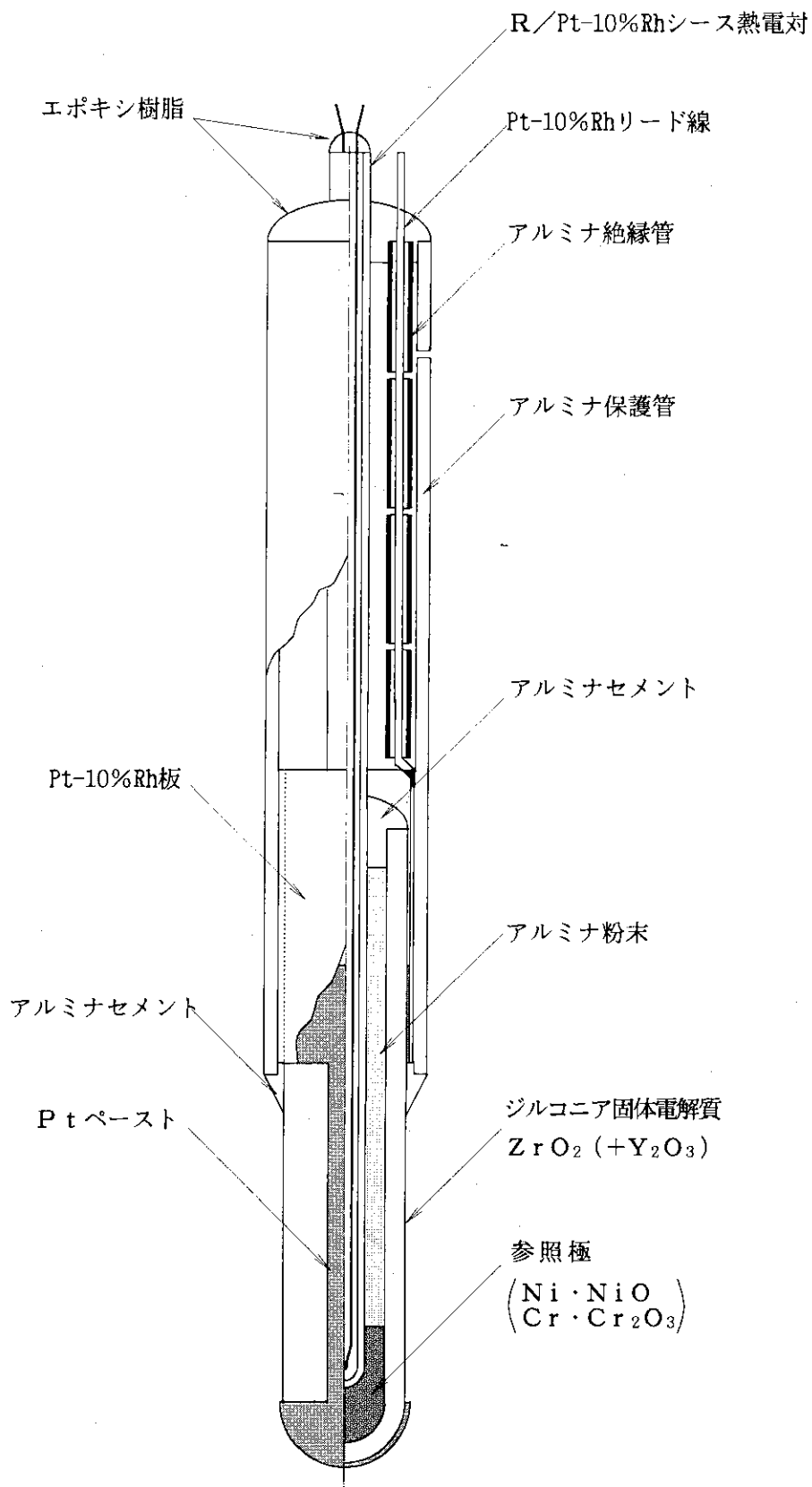


図3.2.2 センサー構成

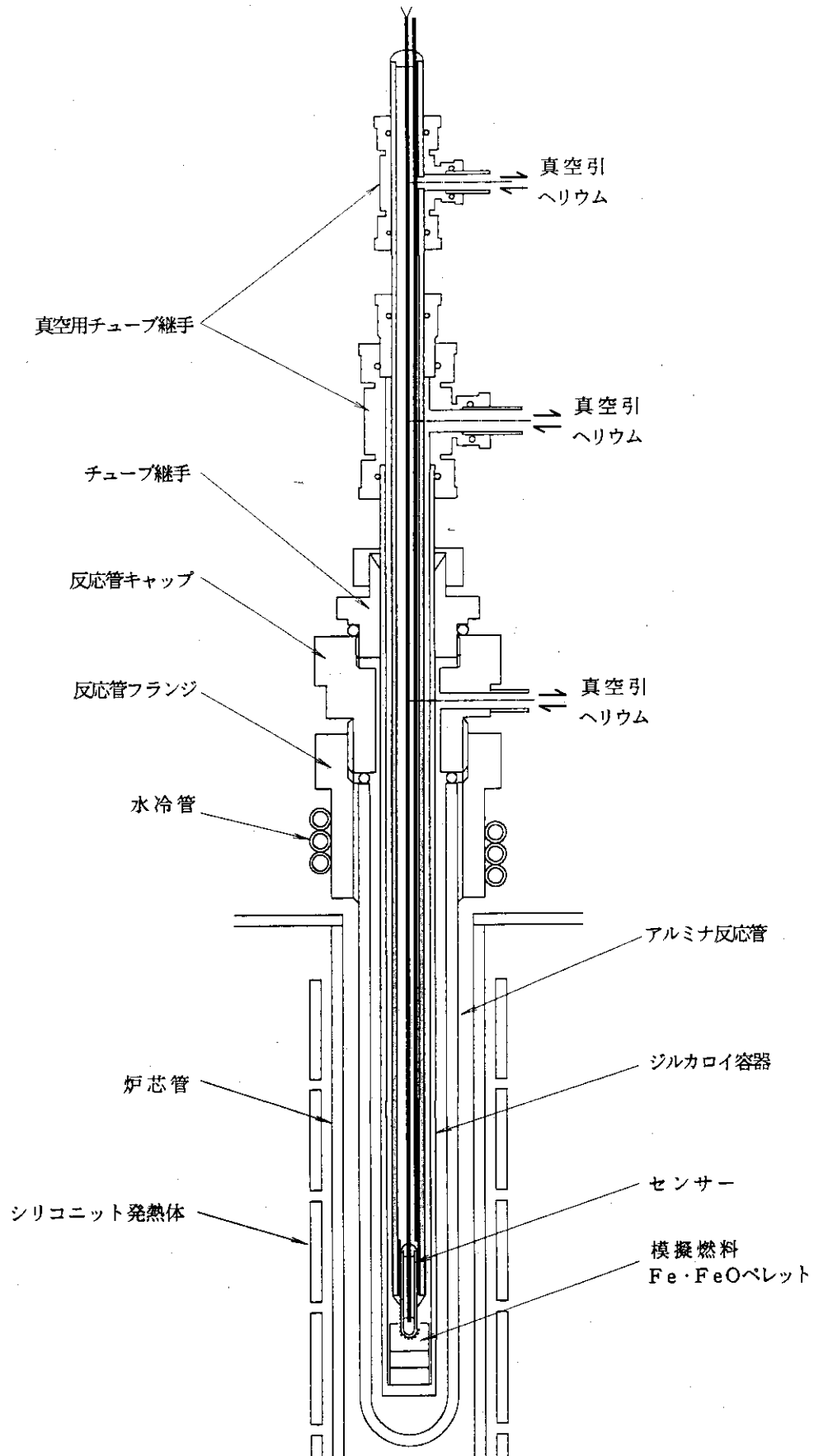


図3.2.3 試験装置図

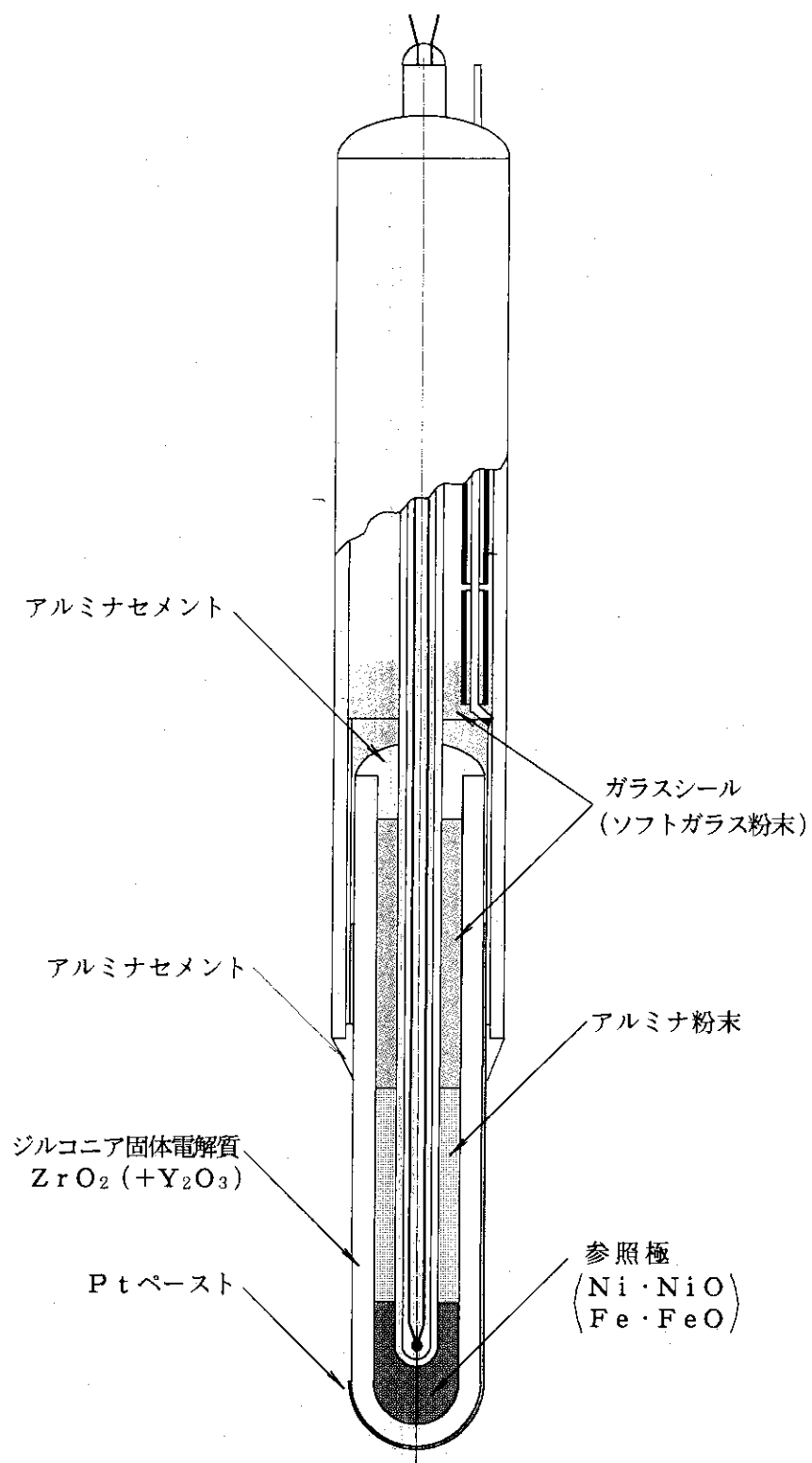


図4.1.1 ガラスシールしたセンサー構成

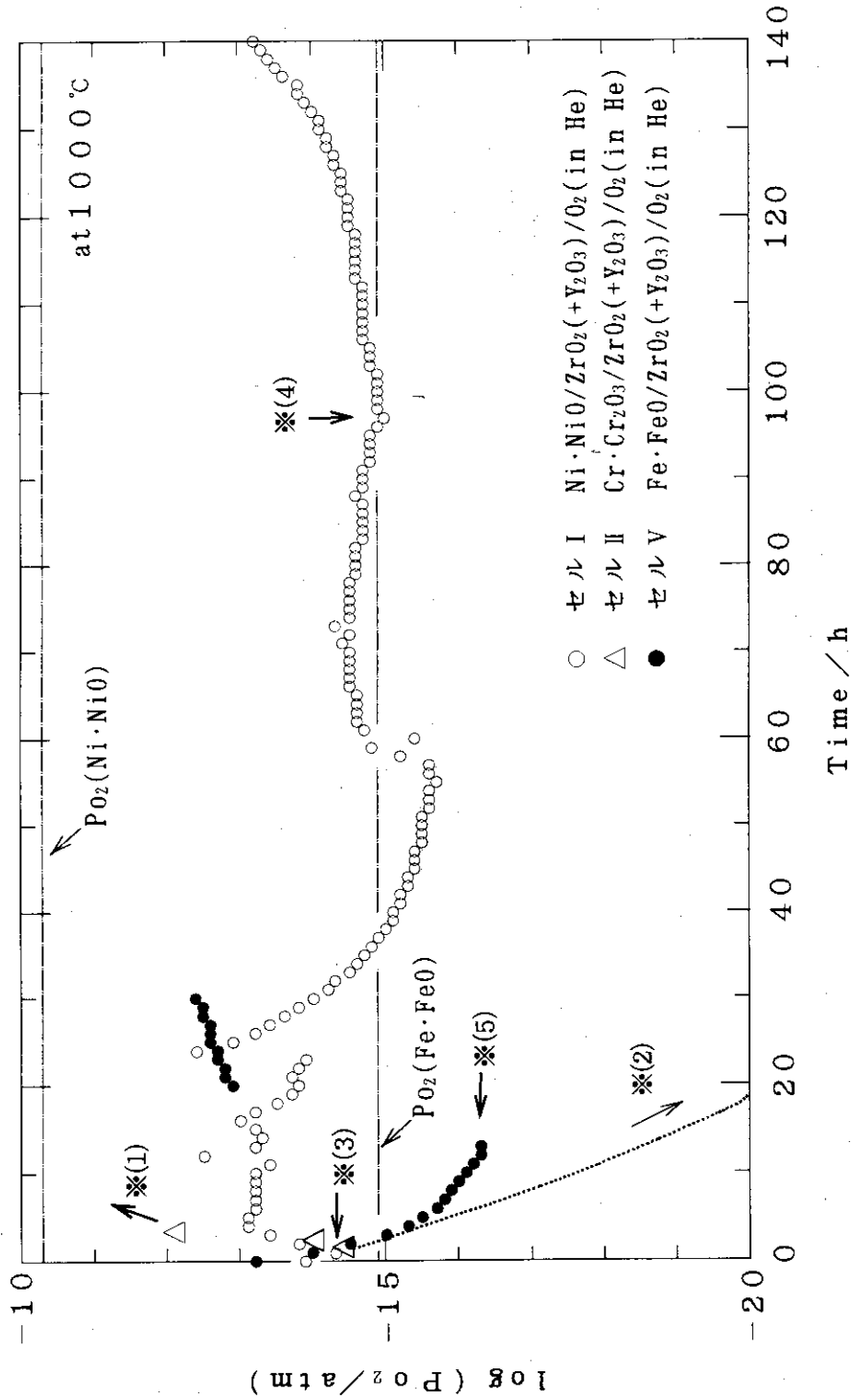


図 4.1.2 ジルカロイ容器へリウムガス中の酸素分圧測定結果

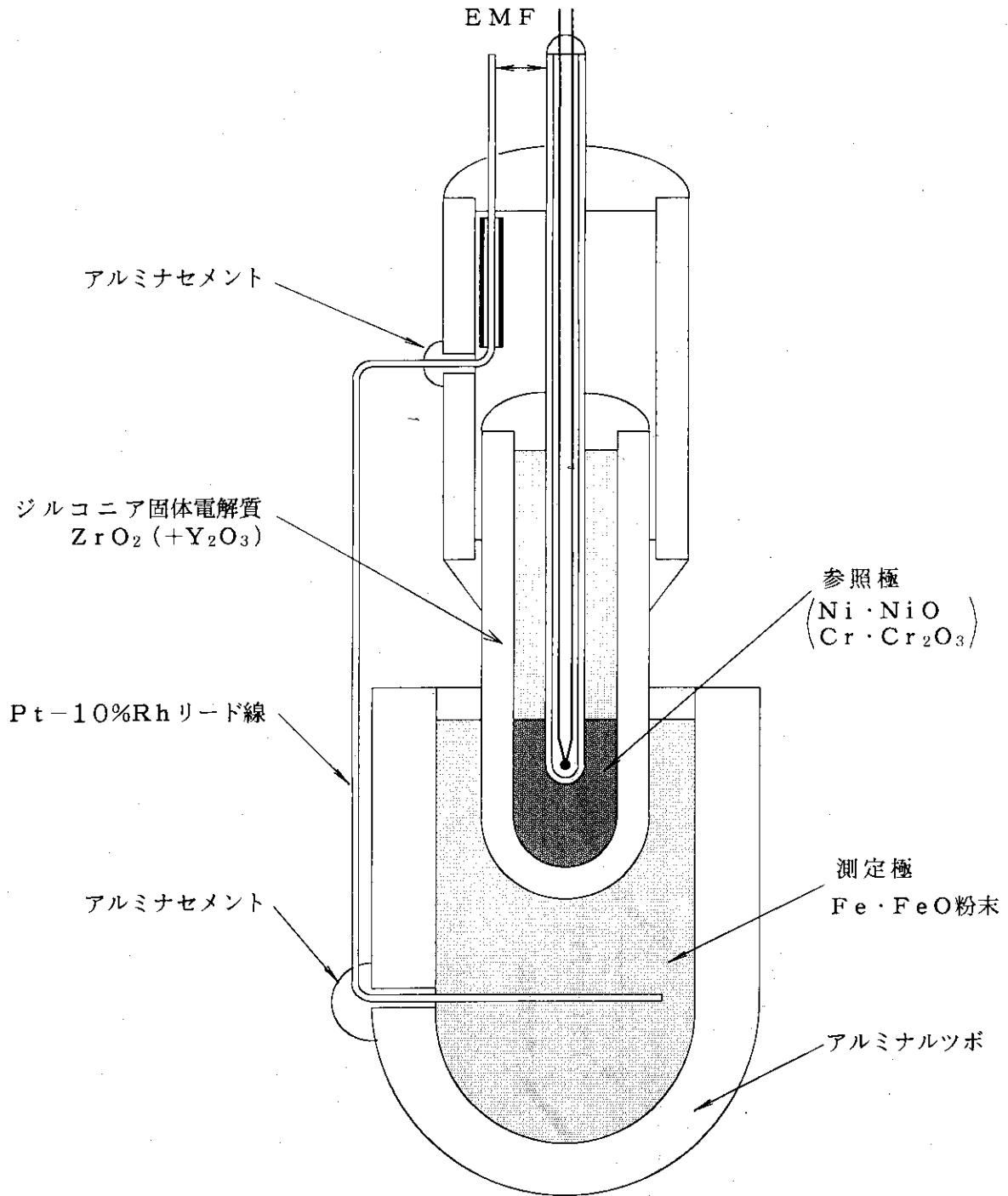


図4.2.1 Ptペーストを使用しないセルⅢの構成 (アルミナ質容器内)

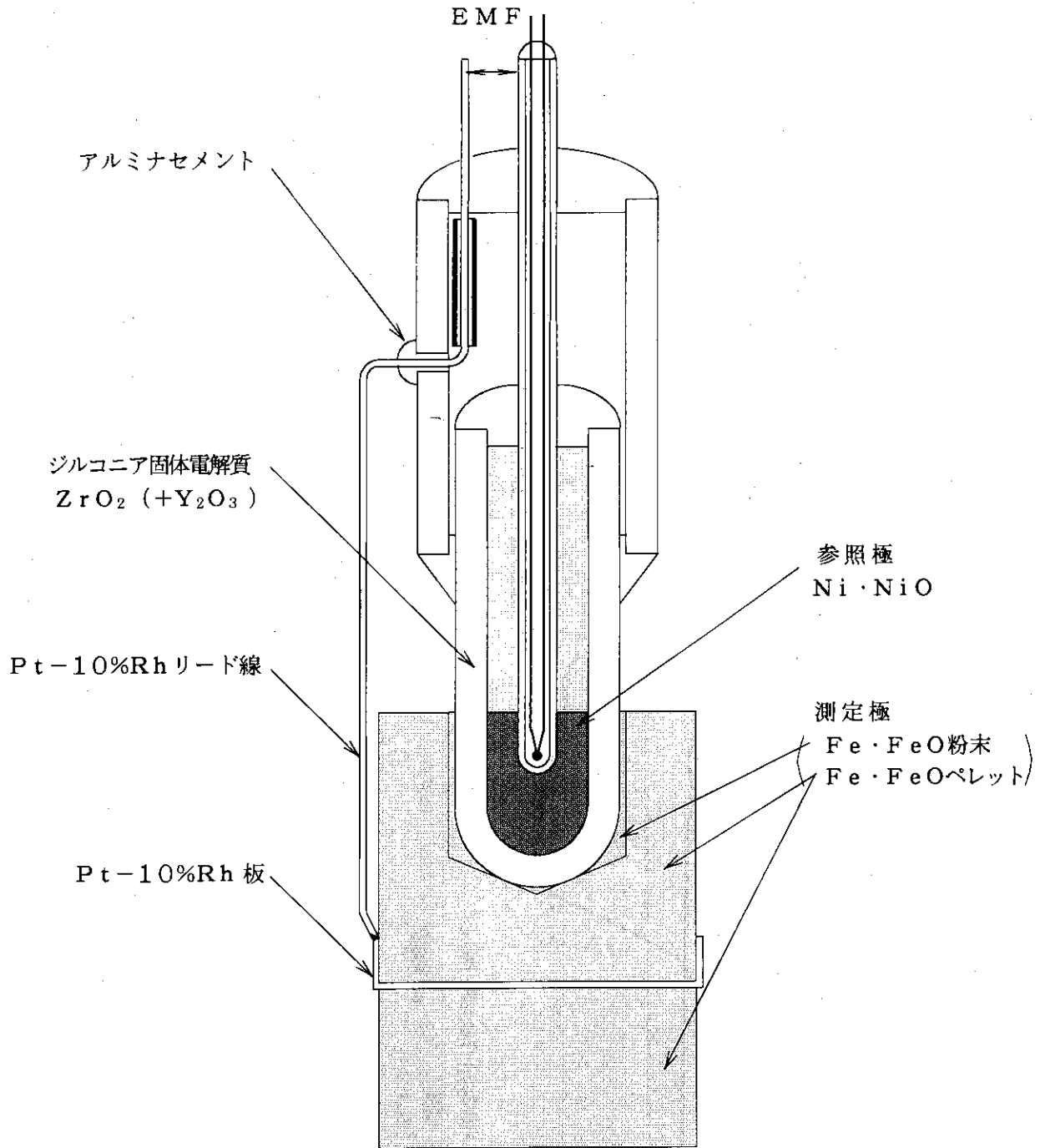


図4.3.1 Ptペーストを使用しないセルⅢの構成 (ジルカロイ容器内)

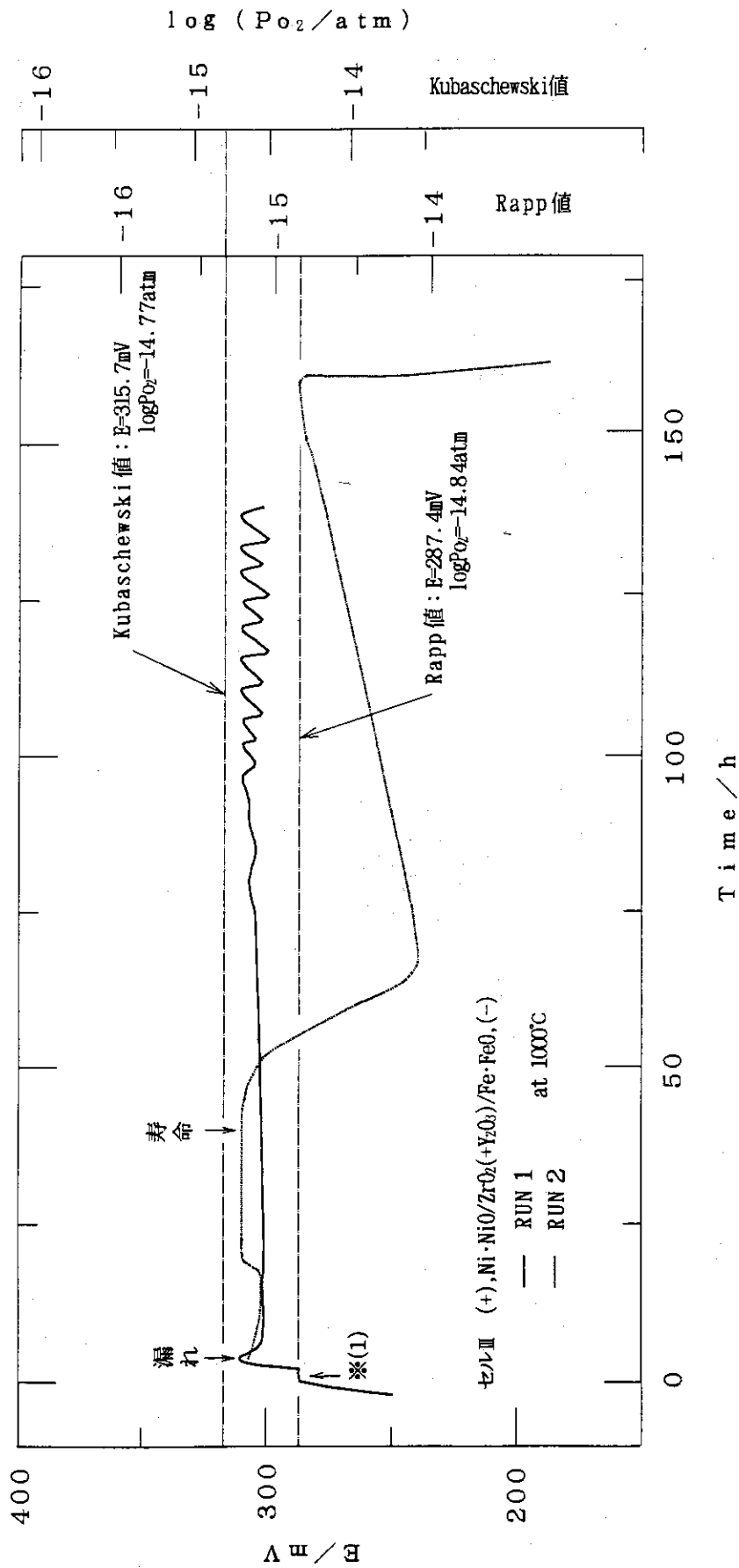


図 4.3.2 セルⅢ仕様センサーの連続測定結果 (°C)

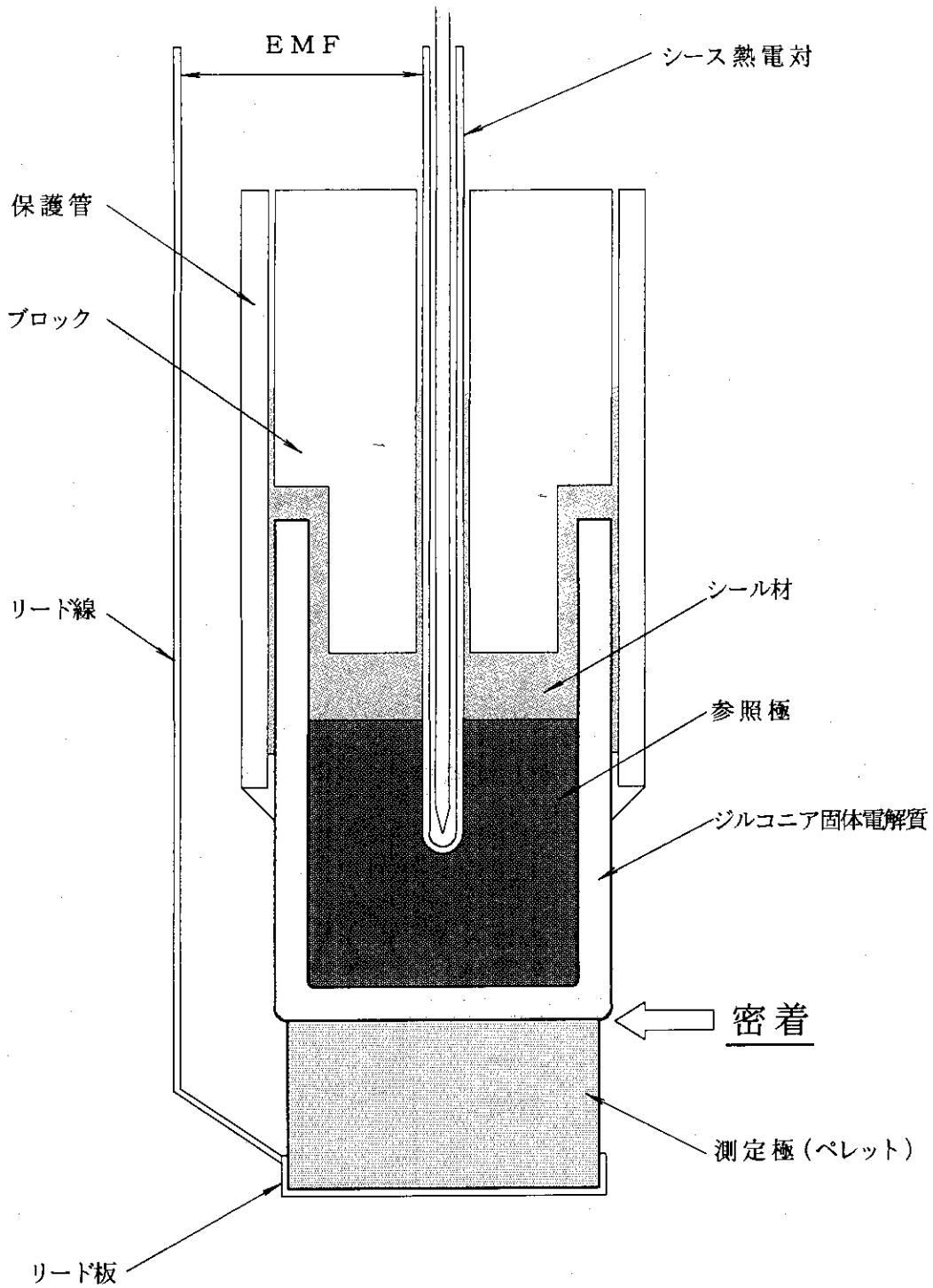


図5.1 測定極とジルコニア固体電解質を密着させたセル構成

付録1 酸素センサー

本章では、本文において説明しなかった方式の酸素センサーについて説明した。ここで取り上げた酸素センサーは、本文で示した選択条件にそぐわないために、酸素センサーの候補として除外したものであるが、各工業分野において実績があり、今回除外の要因となった事象を解決することができれば、酸素センサーとして有効な手段であると判断し、掲載した。

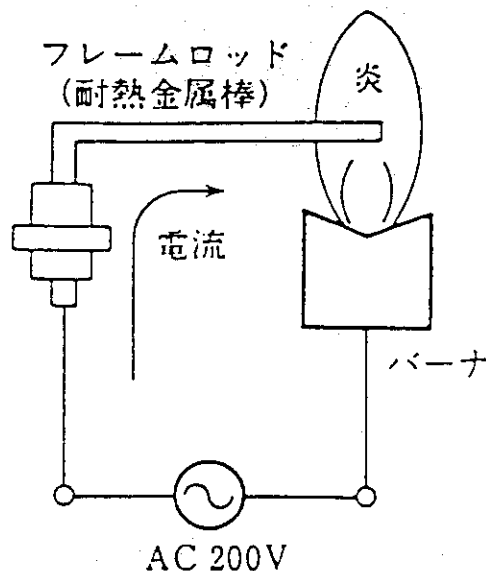
1. フレームロッド式酸素センサー

フレームロッド式酸素センサーは、ガス暖房機器等の住宅設備機器における酸素欠乏の安全対策に仕様されている酸素センサーである。

可燃ガスが燃えている炎の中に、電圧のかかった耐熱性金属棒（フレームロッド）を挿入する。この時流れる炎の中のイオン電流の変化から酸欠状態を検知する。フレームロッドの原理図を図S1.1に示す。フレームロッドは安価であるが、S/Nが低い欠点がある。また、フレームロッドは、炎が消えると電流が流れなくなるので口火安全器としても働く。

参考文献

- 1： 関戸 聡：ぶんせき，1982，49
- 2： 片岡照栄ら：センサハンドブック（培風館），1986



図S1.1 フレームロッド式酸素センサーの原理図

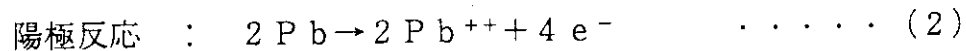
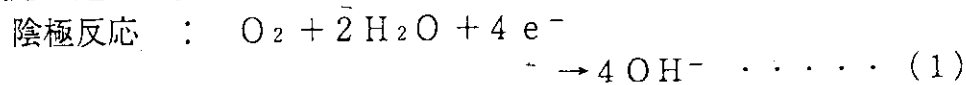
(片岡照栄ら：センサハンドブック(培風館)，1986.)

2. ガルバニ電池式酸素センサー

ガルバニ電池式酸素センサーは、酸欠事故防止用酸素メーターとして多く用いられている酸素センサーである。酸素計としては、気相中の酸素を測定する O_2 計（酸素濃度計）と、溶液中の酸素を測定するDO計（溶存酸素計）に分けられる。

ガルバニ電池式酸素センサーは、その構造から大きく2つ（Clark型、Hersch型）に分かれる。

隔膜型ガルバニ電池式酸素センサー（Clark型酸素センサー）の構造を図S2.1に示す。このセンサーは、酸素透過性の隔膜（一般にフッ素樹脂）に密着した貴金属（Au、Ptなど）からなる陰極と、卑金属（Pbなど）からなる陽極に、電解液を満した容器から構成されており、試料に接すると試料中の酸素が拡散して隔膜を通過し電解液に溶け込み、下記の電極反応が起こる。



この回路の電流は試料中の酸素濃度に比例するため、この電流を測定することにより、酸素濃度を測定することが出来る。

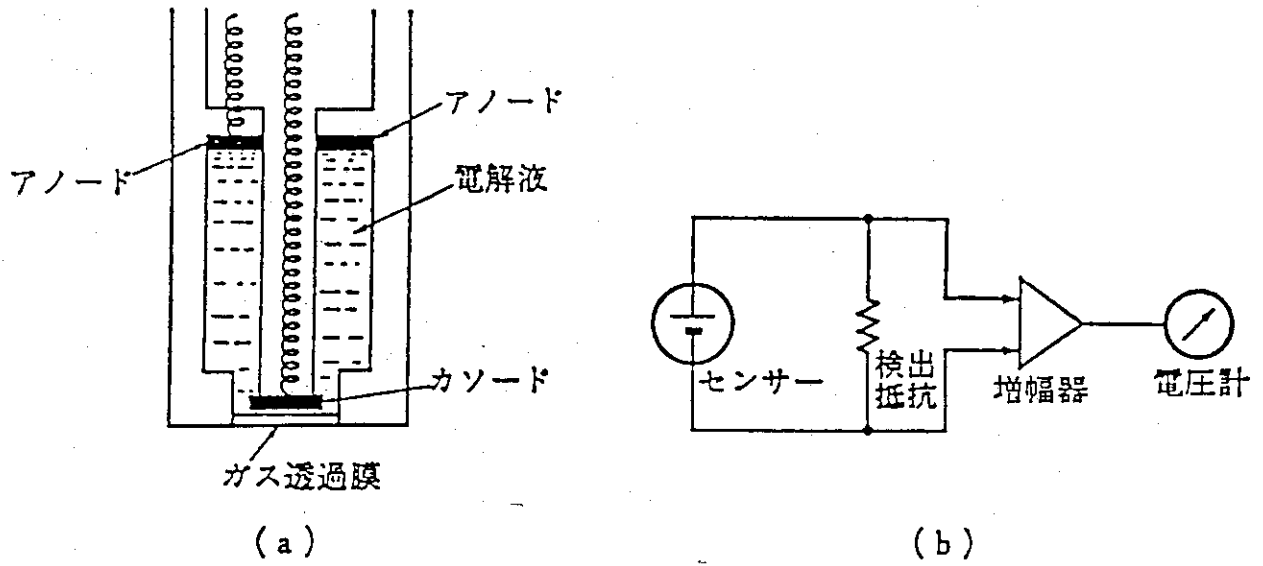
このセンサーに使用されている電解液は、電極反応により少しずつ変質し、一定時間が経過するとセンサー出力が低下し、使用出来なくなる。しかしながら、電解液を新たに交換することにより、再生が可能である。

Hersch型酸素センサーを図S2.2に示す。図から分かるようにこのセンサーは直接サンプルガスを送り込む構造になっており、酸素濃度が1ppm以下のサンプルガスに対しても、精度良く定量することが可能である。陰極としては多孔性の炭素繊維や貴金属メッシュが、陽極としては、Pbアマルガムか、Niメッシュ上に電析したCdが用いられている。陽極のまわりをKOH溶液を含浸した多孔性マトリックス（アスベストなど）で囲み、さらにその上をカソードで覆っている。

ガルバニ電池式酸素センサーの利点としては外部電源を必要としないことが上げられる。また、 H_2 、 CO 、 Ar 、 He などの非腐食性ガス、不活性ガスの妨害を全く受けず、 CO_2 ガスや炭化水素系のガスにもほとんど影響されない。

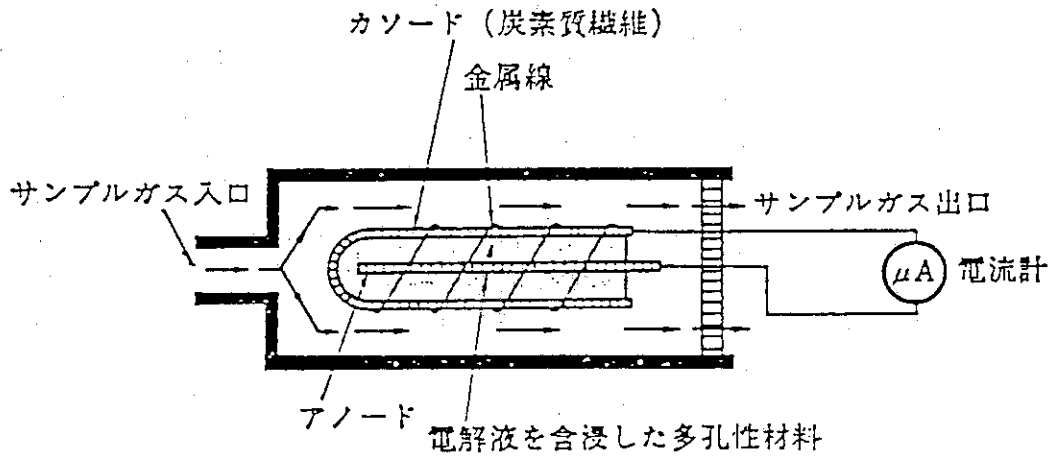
参考文献

- 1 : 清山哲朗ら：化学センサー その基礎と応用（講談社），1981
- 2 : 中川 優，鈴木千郷：センサ技術，5月臨時増刊号，113，1989



図S.2.1 隔膜型ガルバニ電池式酸素センサーの構造図

(清山哲朗ら：化学センサー その基礎と応用(講談社), 1981.)



図S.2.2 Hersch型ガルバニ電池式酸素センサーの構造図

(清山哲朗ら：化学センサー その基礎と応用(講談社), 1981.)

3. 磁気式酸素計

鉄鋼産業、石油プラントで使用されるガスは、ほとんどが非磁性体であるが、そのなかで酸素のみは常磁性体であり例外である。このセンサーは、酸素が常磁性体であることを利用したもので、溶鉱炉の吸入ガス、加熱炉の排気ガスの測定等に利用されている。

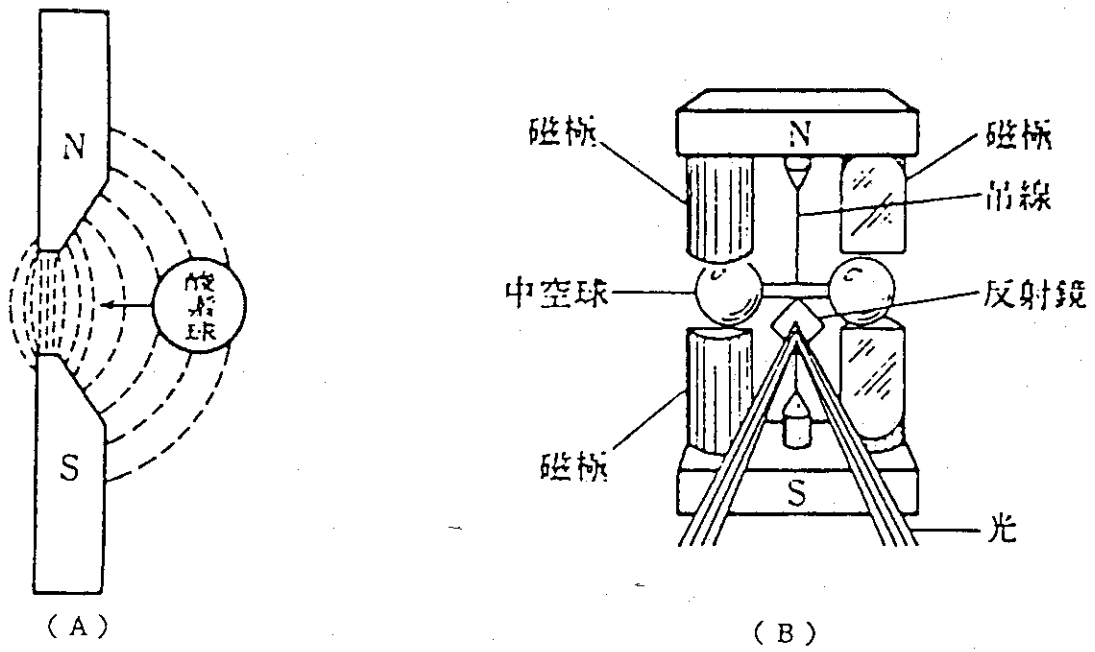
磁気式酸素系の代表的なものとして、磁場中で酸素分子が吸引される力を利用する方式と磁気風を利用する方式がある。

磁気吸引力を利用する酸素計の原理図を図S3.1に示す。不均一磁場中に一定濃度（例えば10% O₂ in N₂）の酸素を封入した中空球体を置き、その周囲に酸素ガスを流通させると、試料ガスの酸素濃度が10%以上であれば矢印方向に吸引され、10%以下であれば反矢印方向に排斥される。よって、(B)の様に中空球体をダンベル状に細線で吊るし、その中央にミラーを取り付け、ダンベル球の回転角を反射光によって測定すれば、試料中の酸素濃度を連続的に測定できることになる。

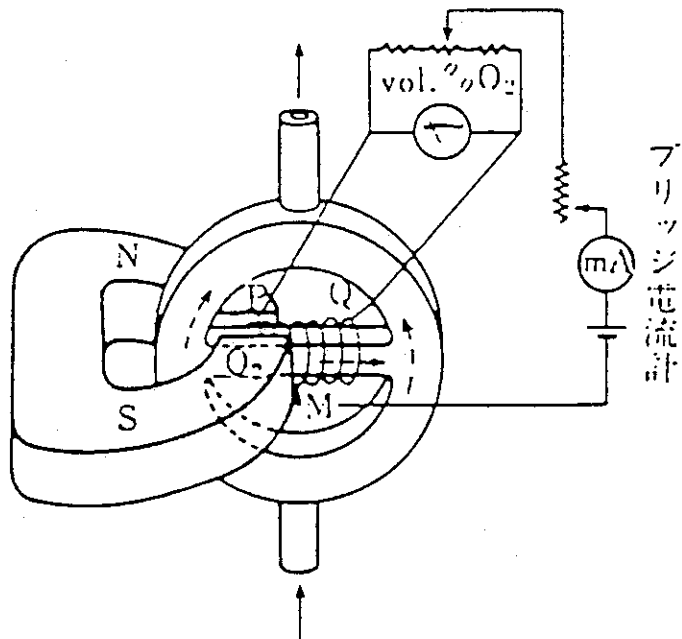
磁気風を利用する酸素計の原理図を図S3.2に示す。中央バイパスのガラス管の外周に熱線が設けられている。矢印方向に導入された試料ガス中の酸素分子は磁場に吸引されてバイパスを左から右の方向に移動する。熱線の左の部分で加熱された酸素分子は常磁性を失って次第に右の方向に移動する。すなわち、バイパス中に磁気風が生じ、熱線の冷却および熱線の抵抗変化をもたらす。したがって熱線のPM間とMQ間の抵抗比の変化を抵抗ブリッジで測定することにより、試料中の酸素濃度を連続的に測定することが出来る。

参考文献

- 1: 計測技術研究会: 新しいセンサーの技術開発と最適な選び方・使い方 (東京経営開発センター出版部), 1978.
- 2: 片岡照栄ら: センサハンドブック (培風館), 1986



図S3.1 酸素分子が吸引される力を利用する方式の酸素計の原理図
 (片岡照栄ら：センサハンドブック(培風館)，1986.)

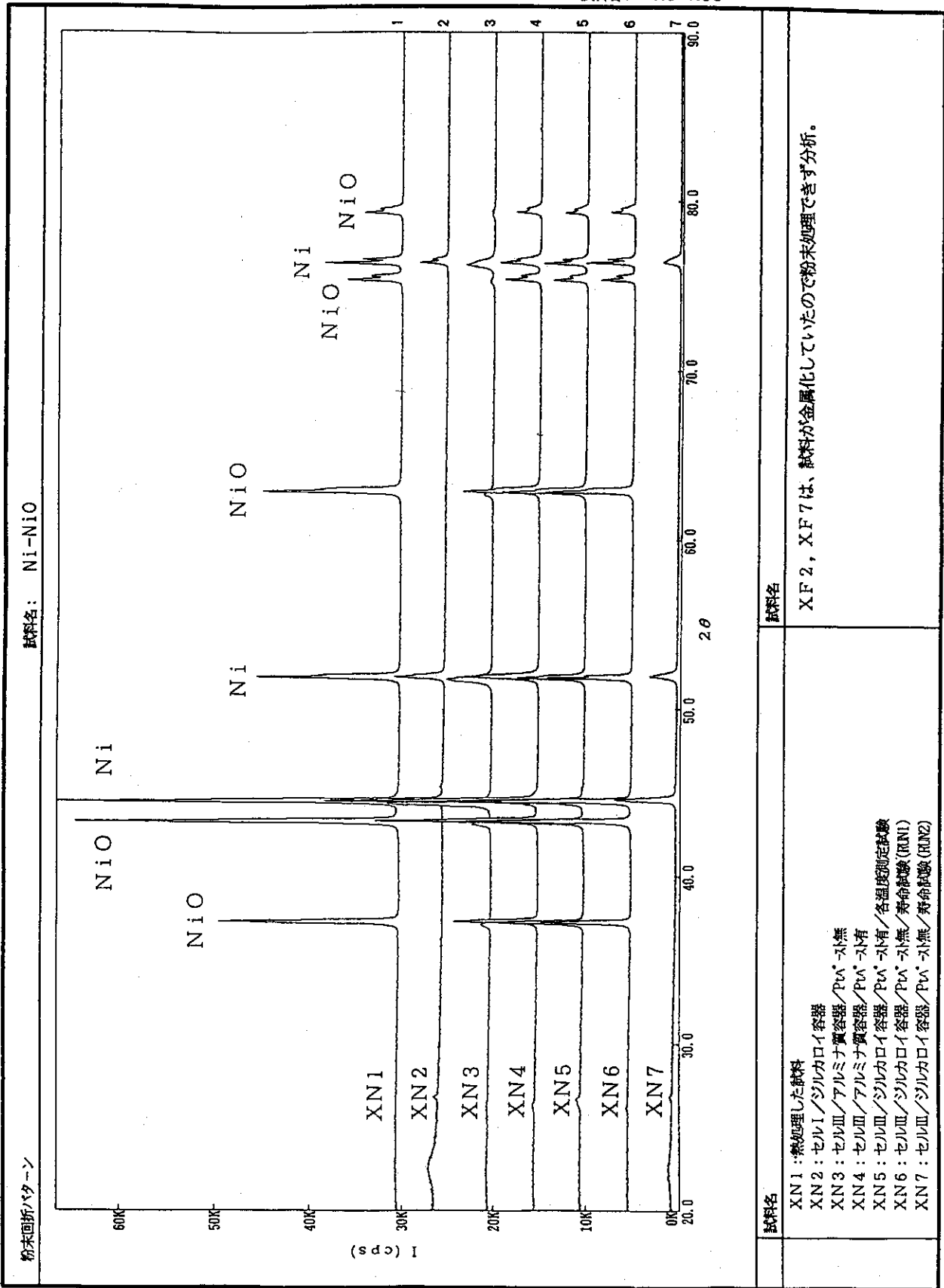


図S3.2 磁気風を利用する方式の酸素計の原理図
 (片岡照栄ら：センサハンドブック(培風館)，1986.)

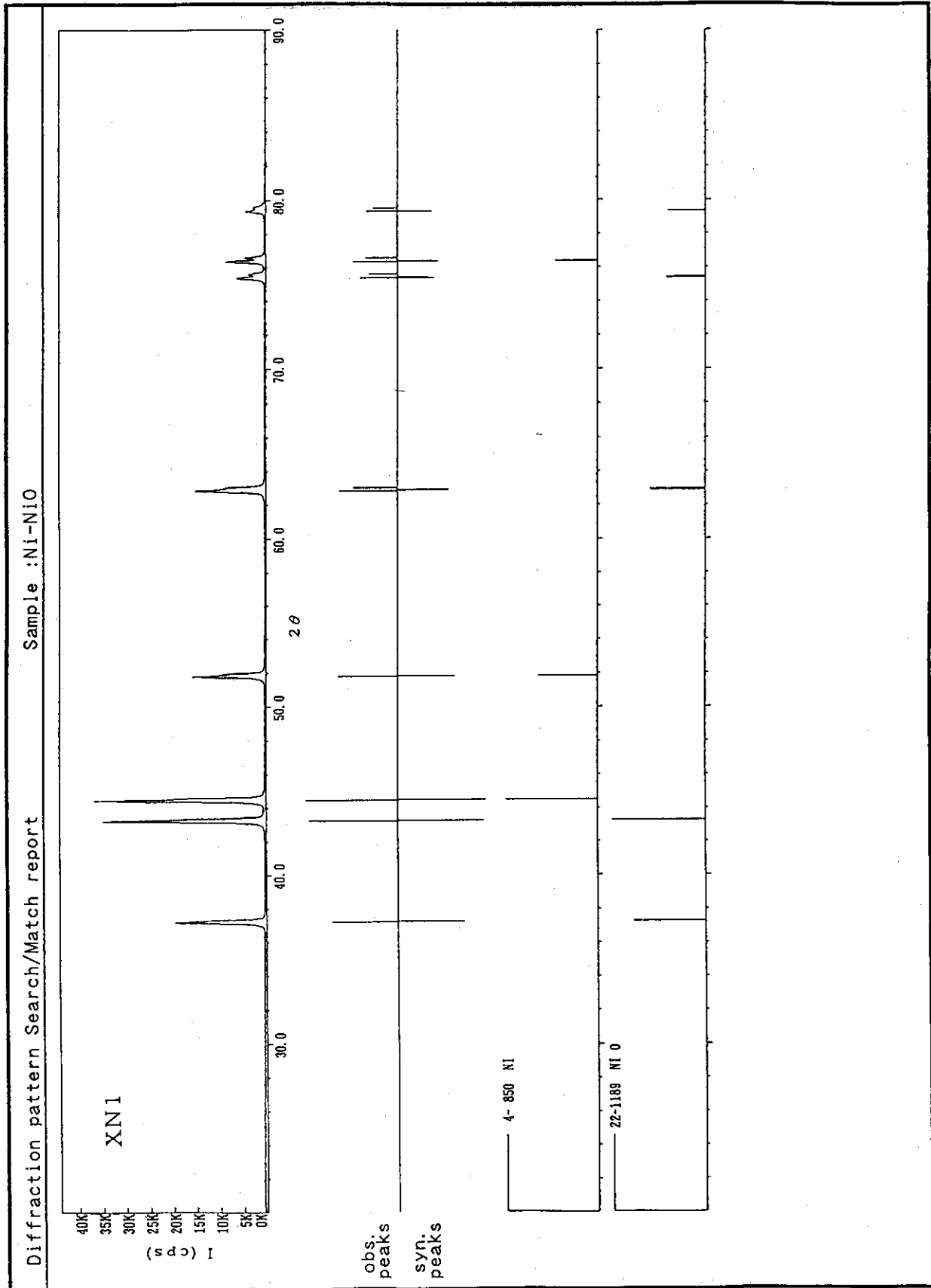
付録2 X線回折チャート

参照極Ni·NiO	:	チャート番号	XN
参照極Fe·FeO	:	チャート番号	XF
参照極Cr·Cr ₂ O ₃	:	チャート番号	XC

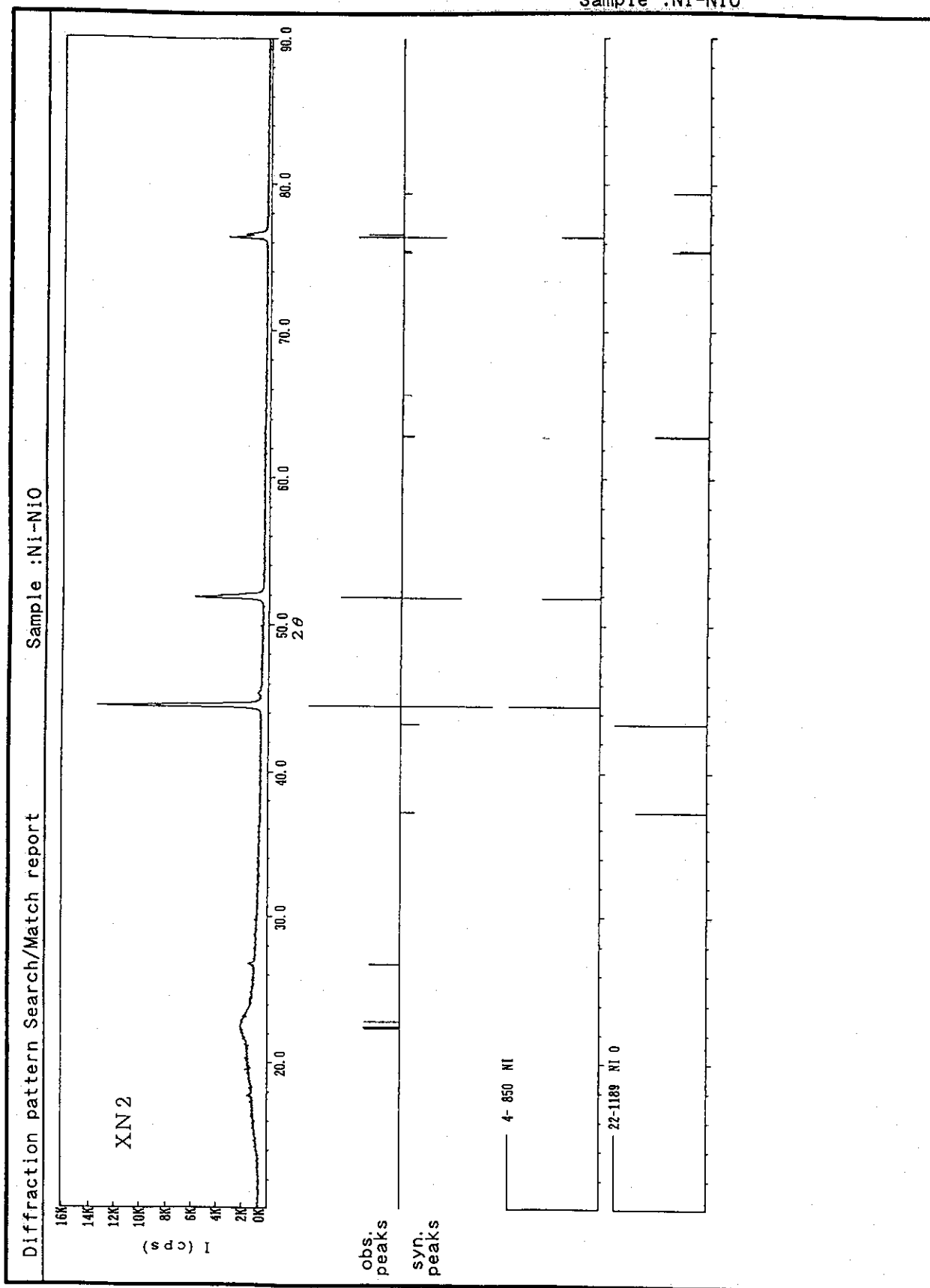
試料名: Ni-NiO



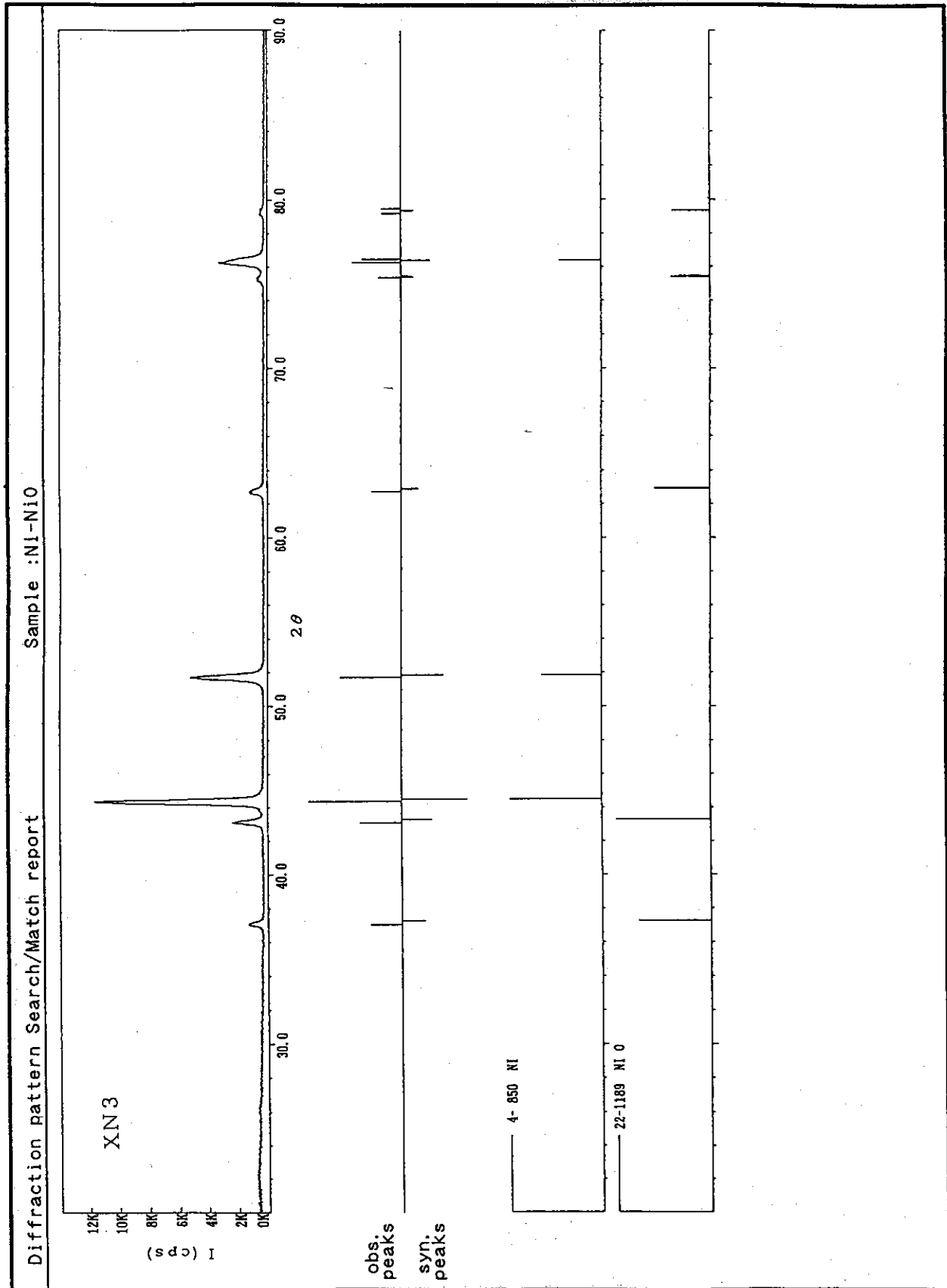
Sample : Ni-NiO



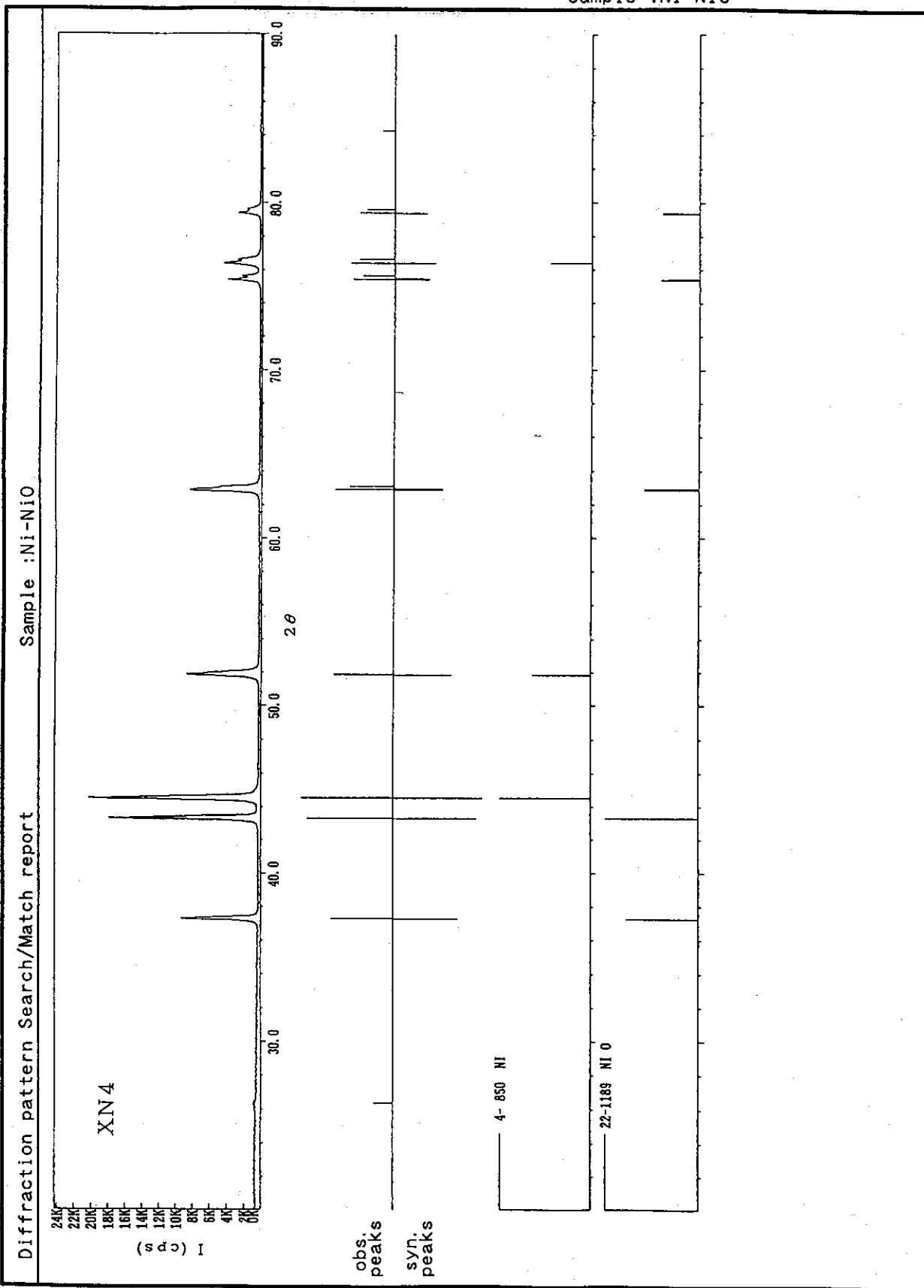
Sample :Ni-NiO



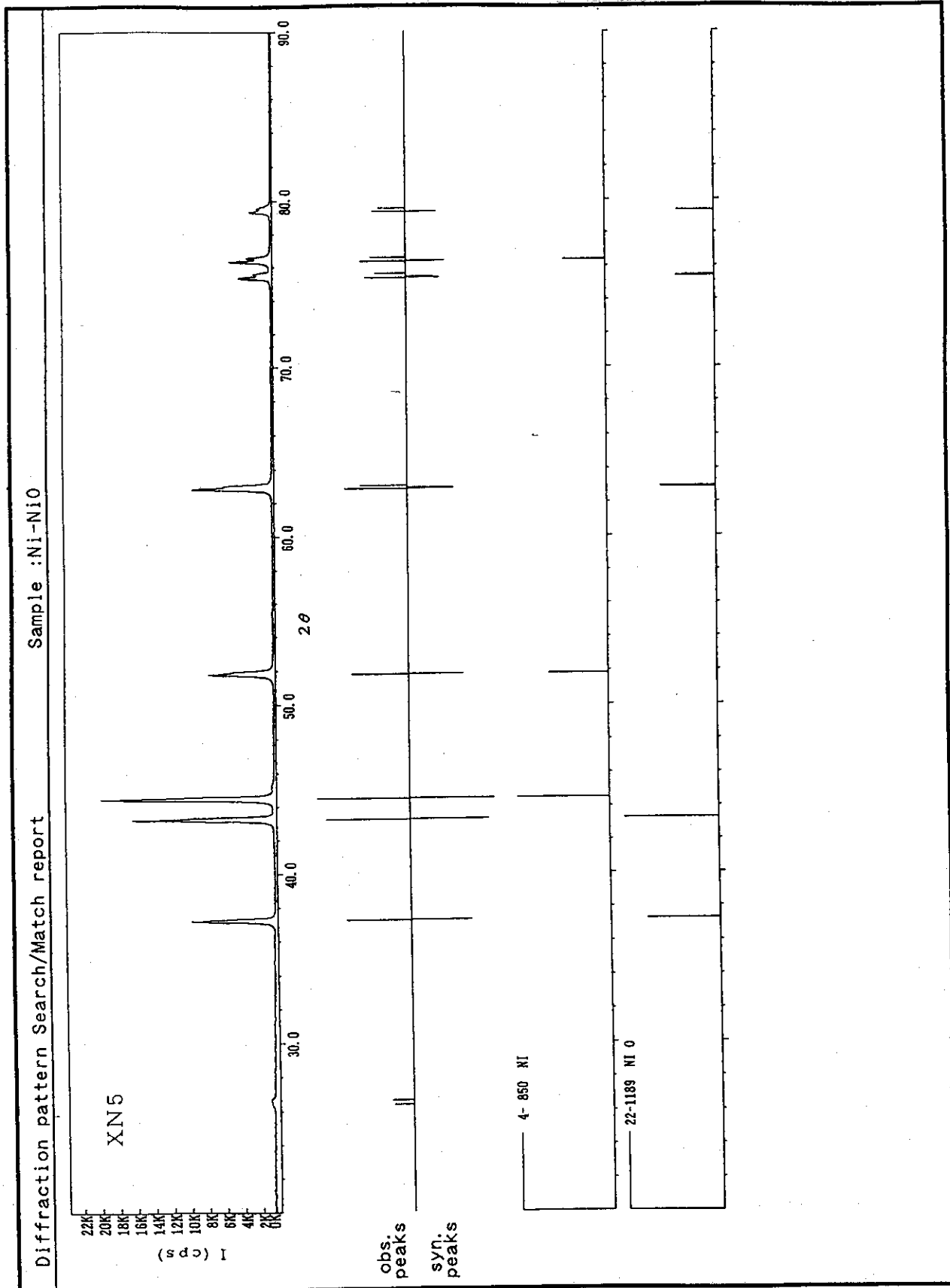
Sample : Ni-NiO



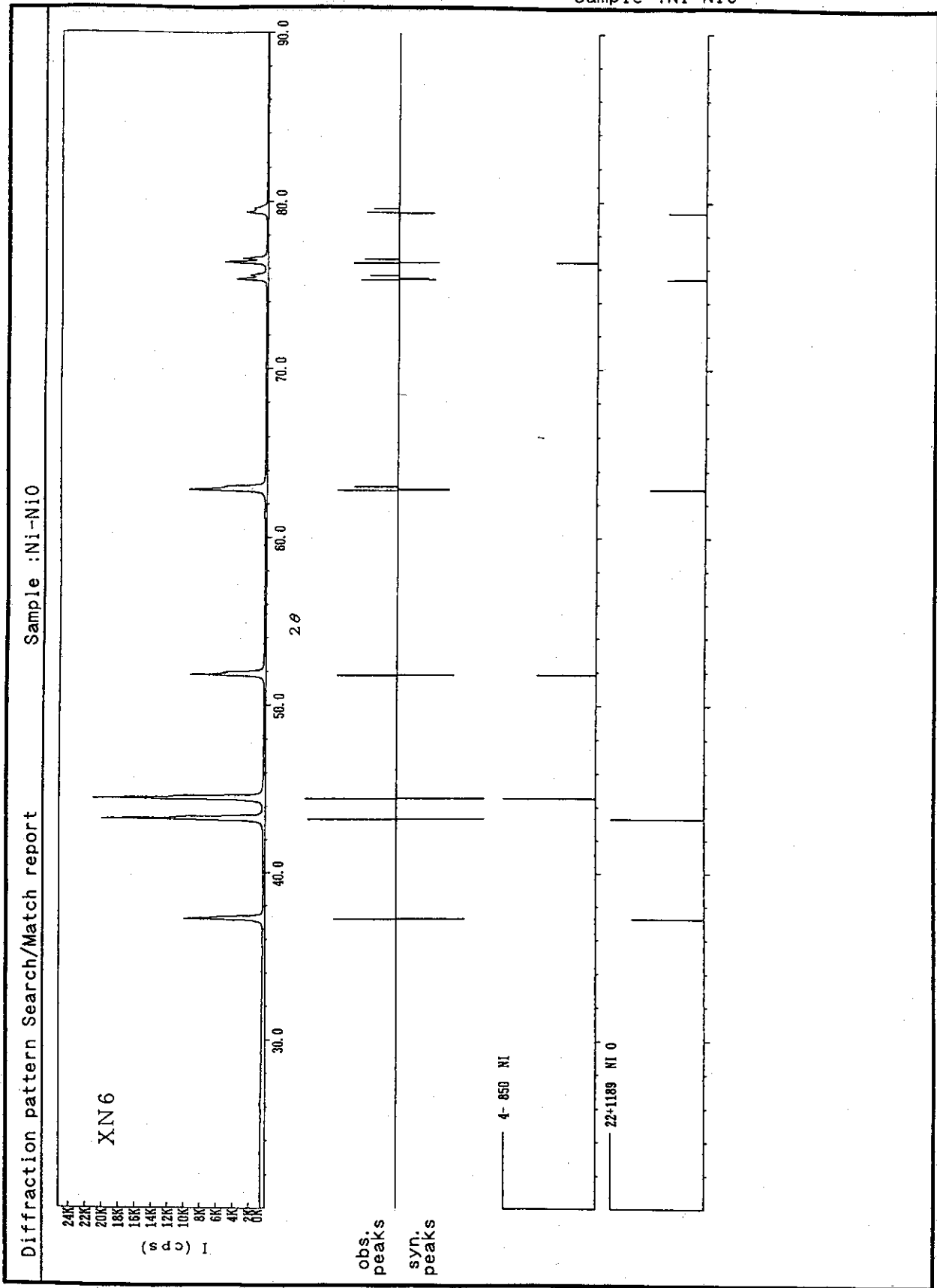
Sample : Ni-NiO



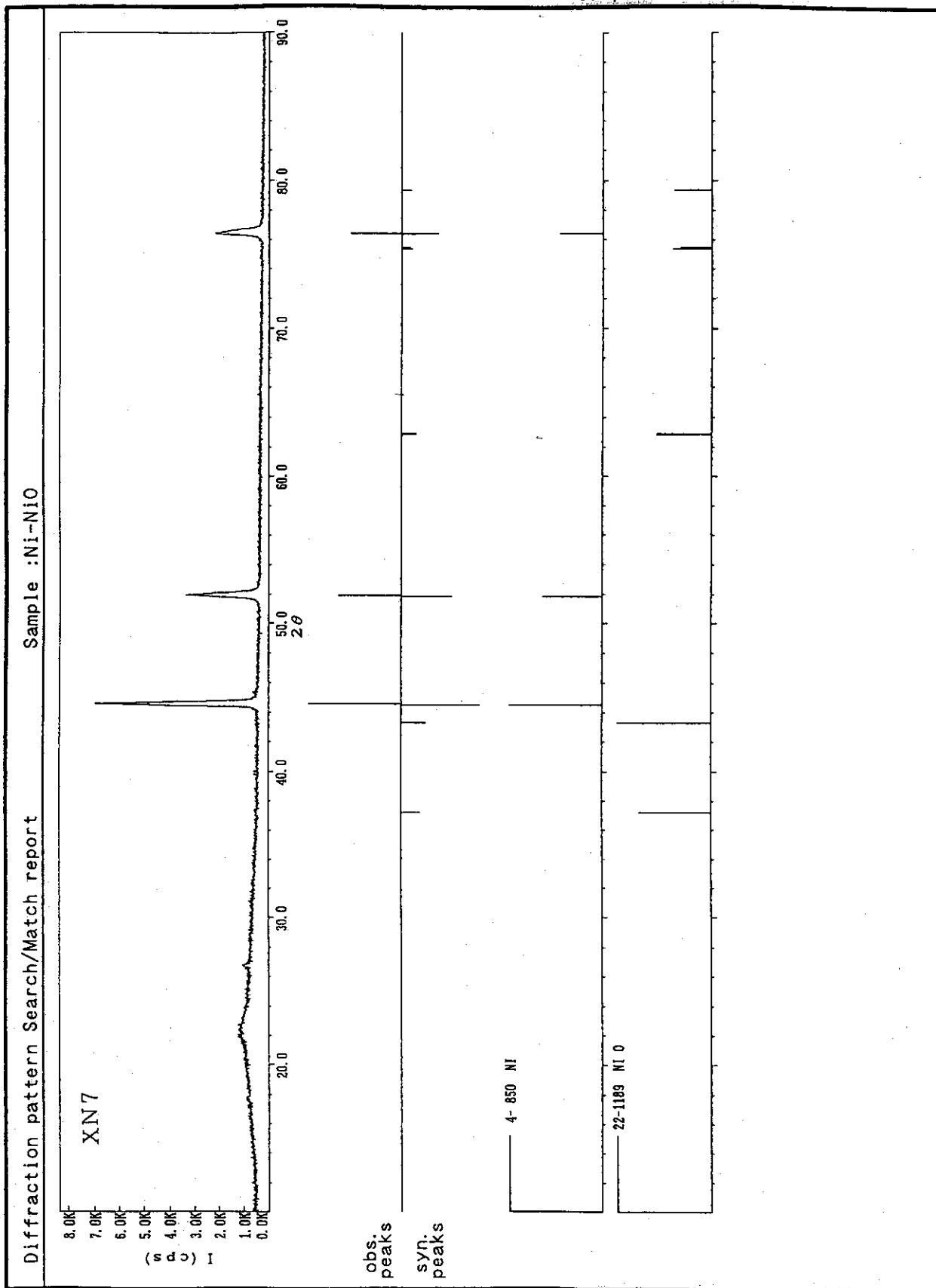
Sample : Ni-NiO



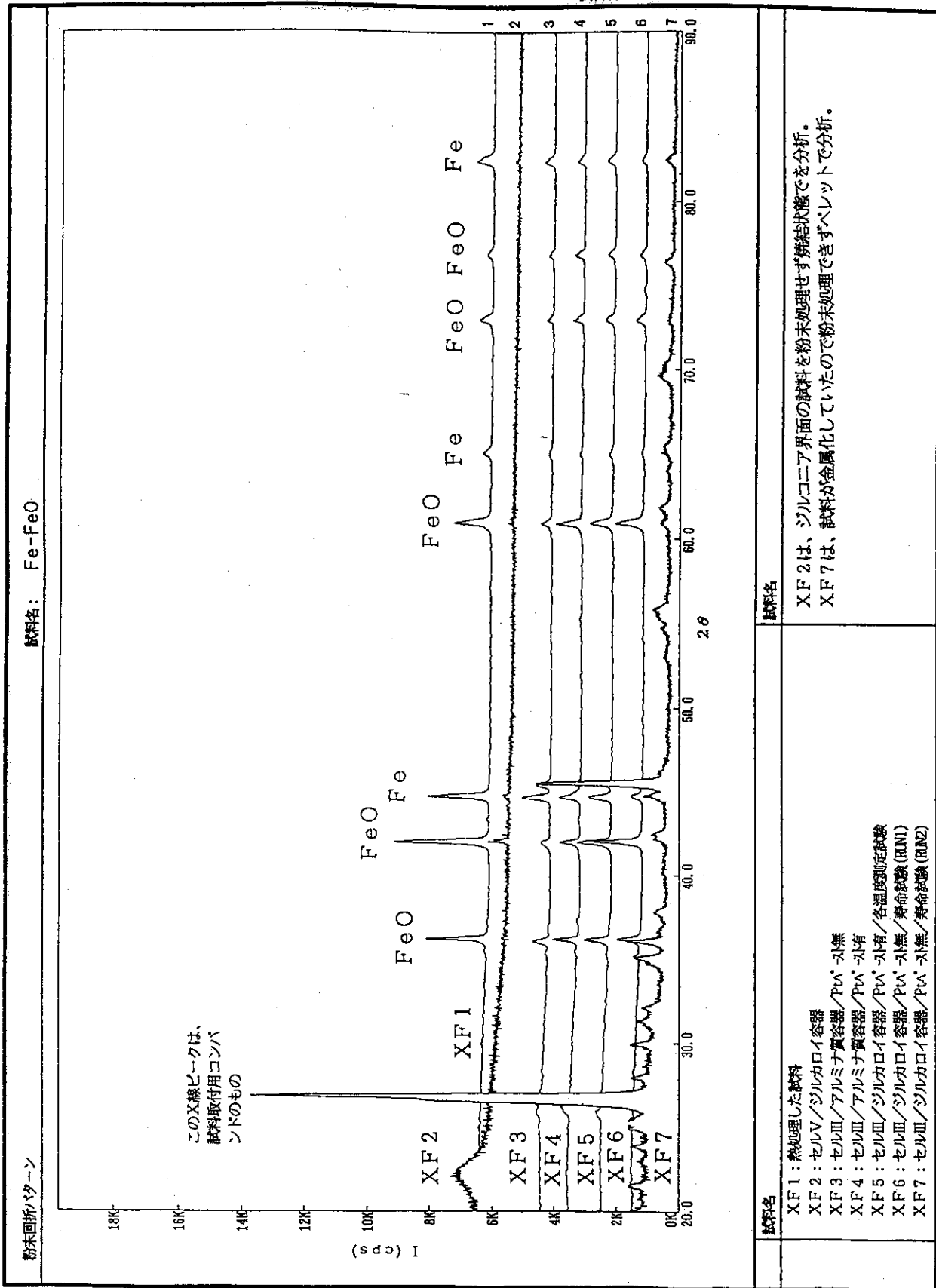
Sample :Ni-NiO



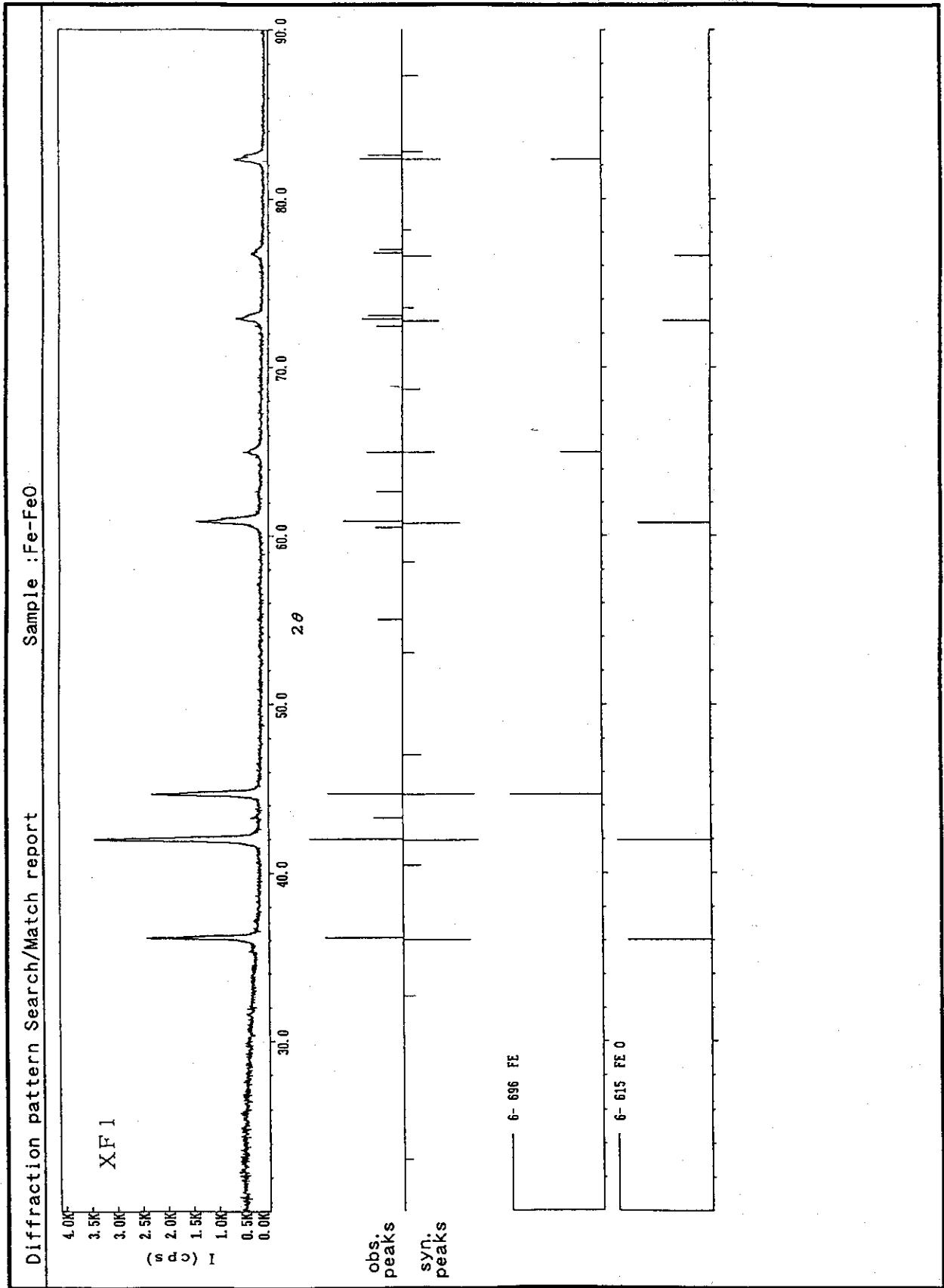
Sample :Ni-NiO



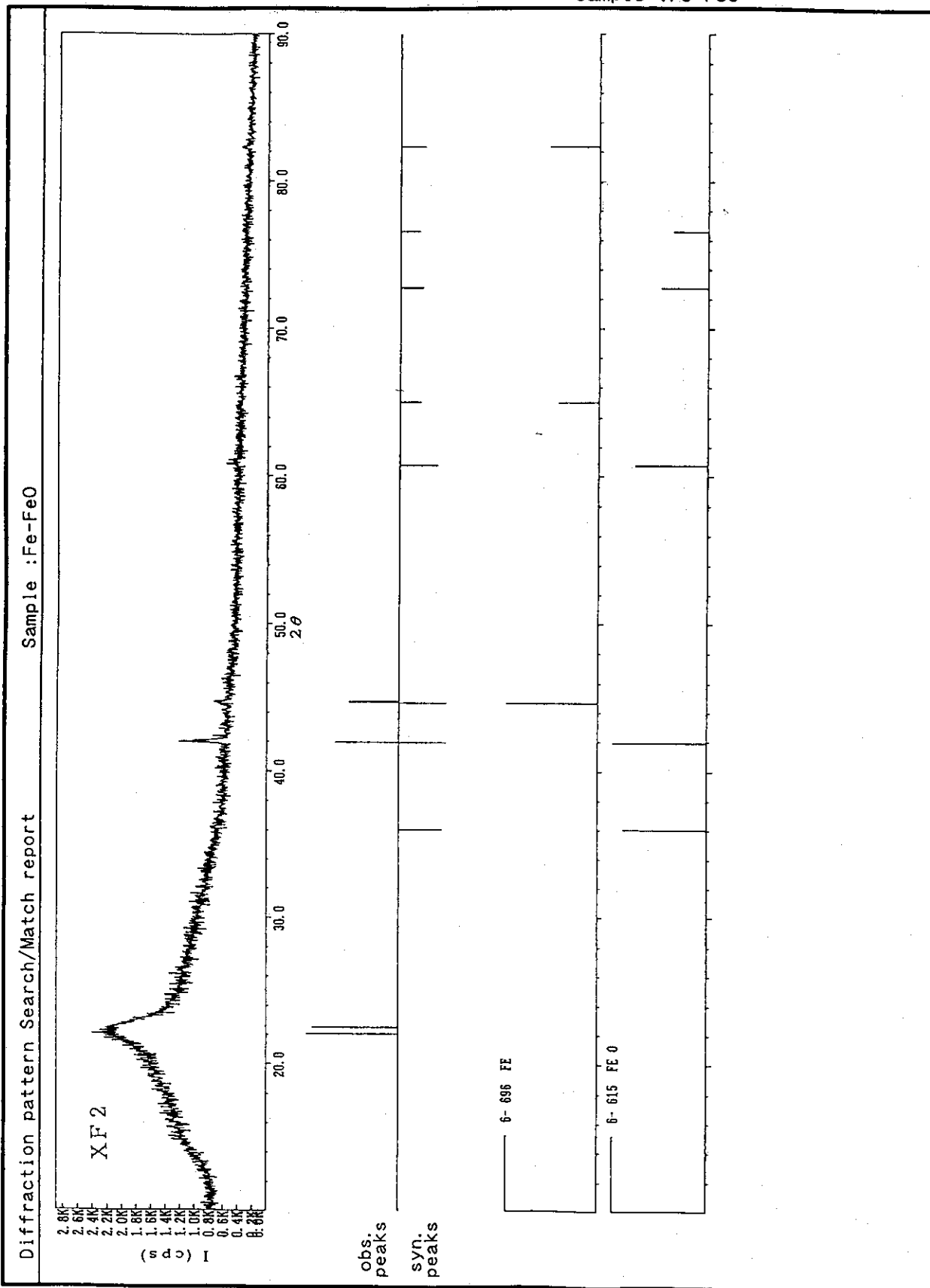
試料名: Fe-FeO



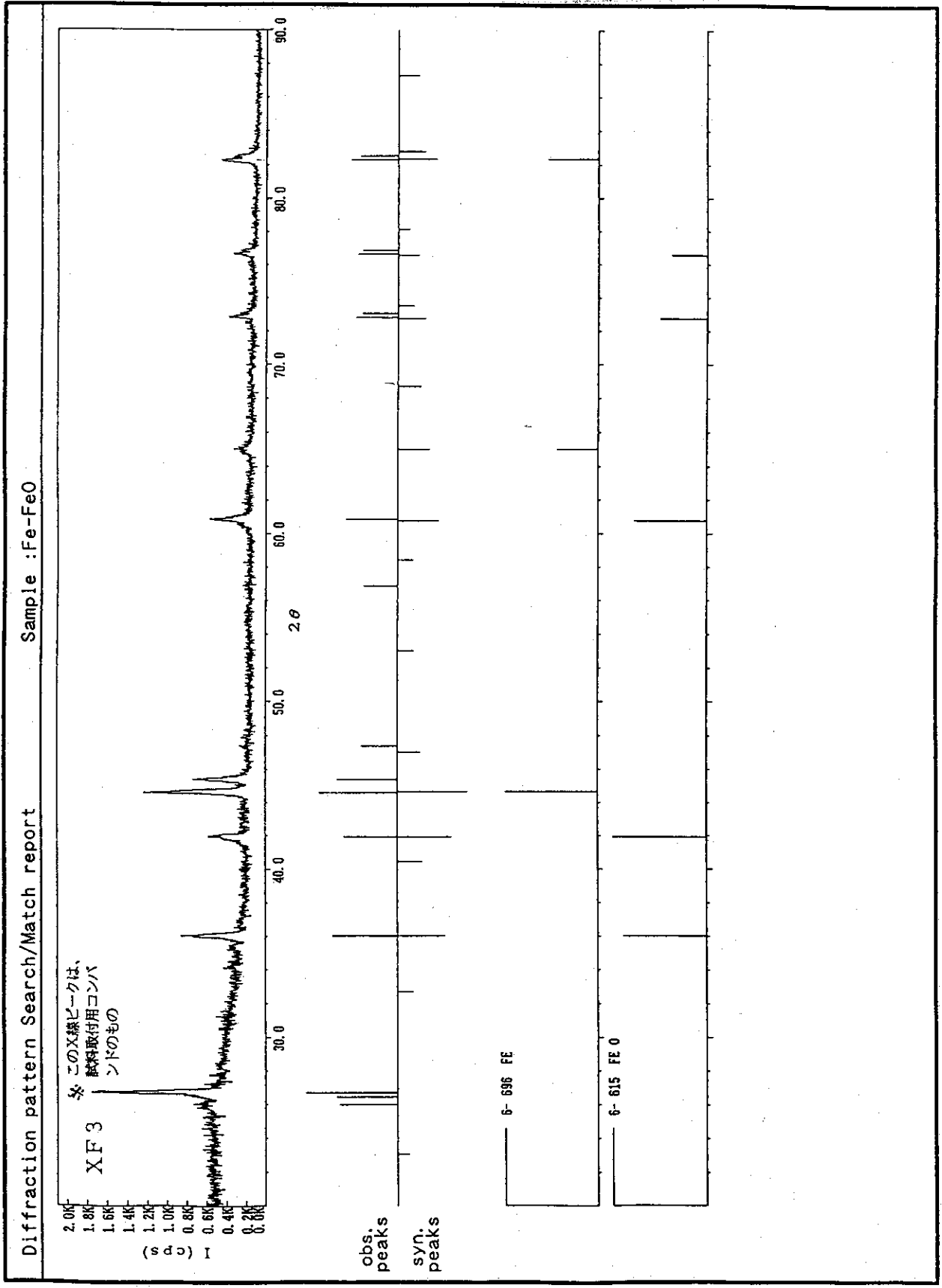
Sample : Fe-FeO



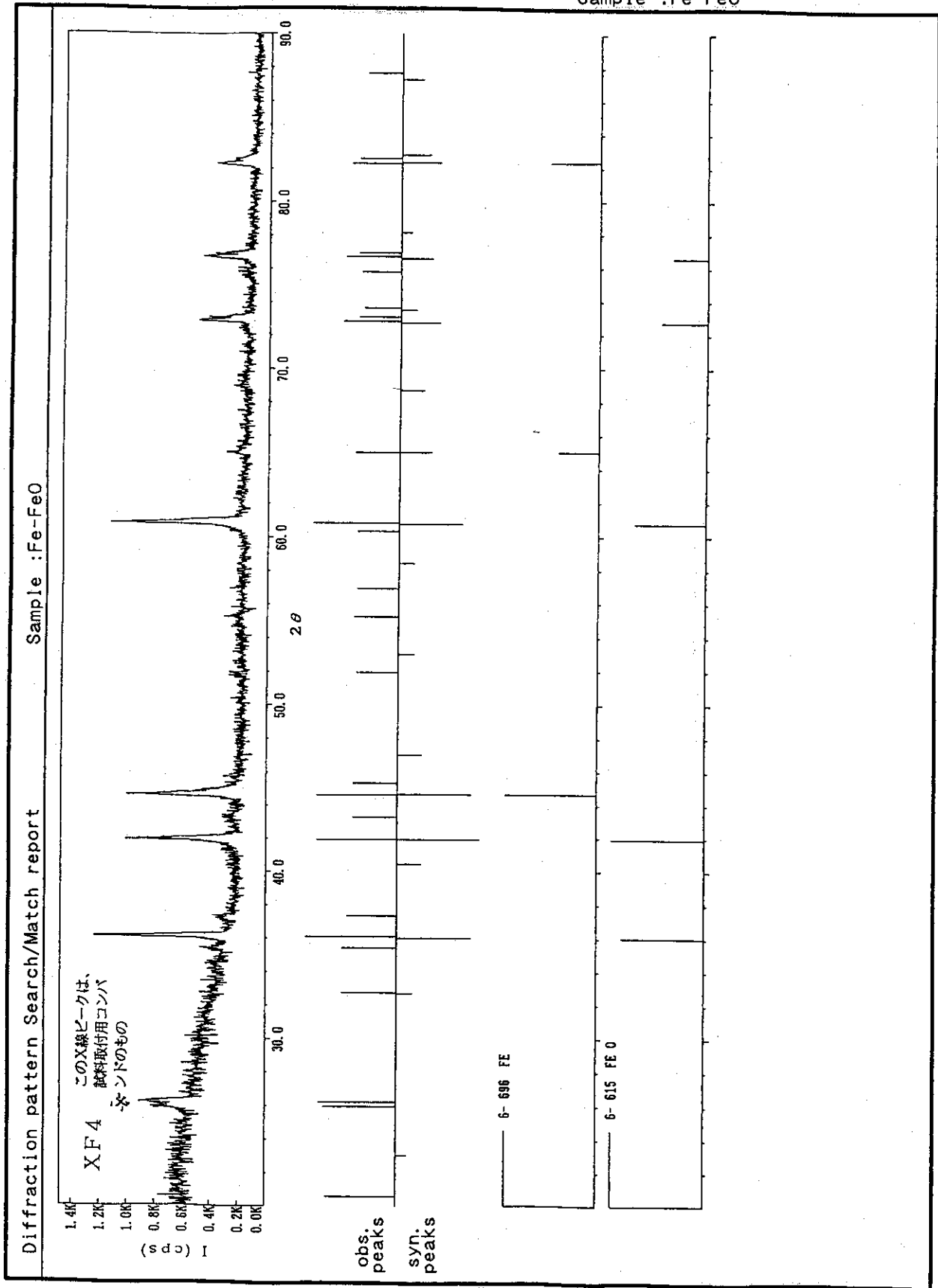
Sample :Fe-FeO



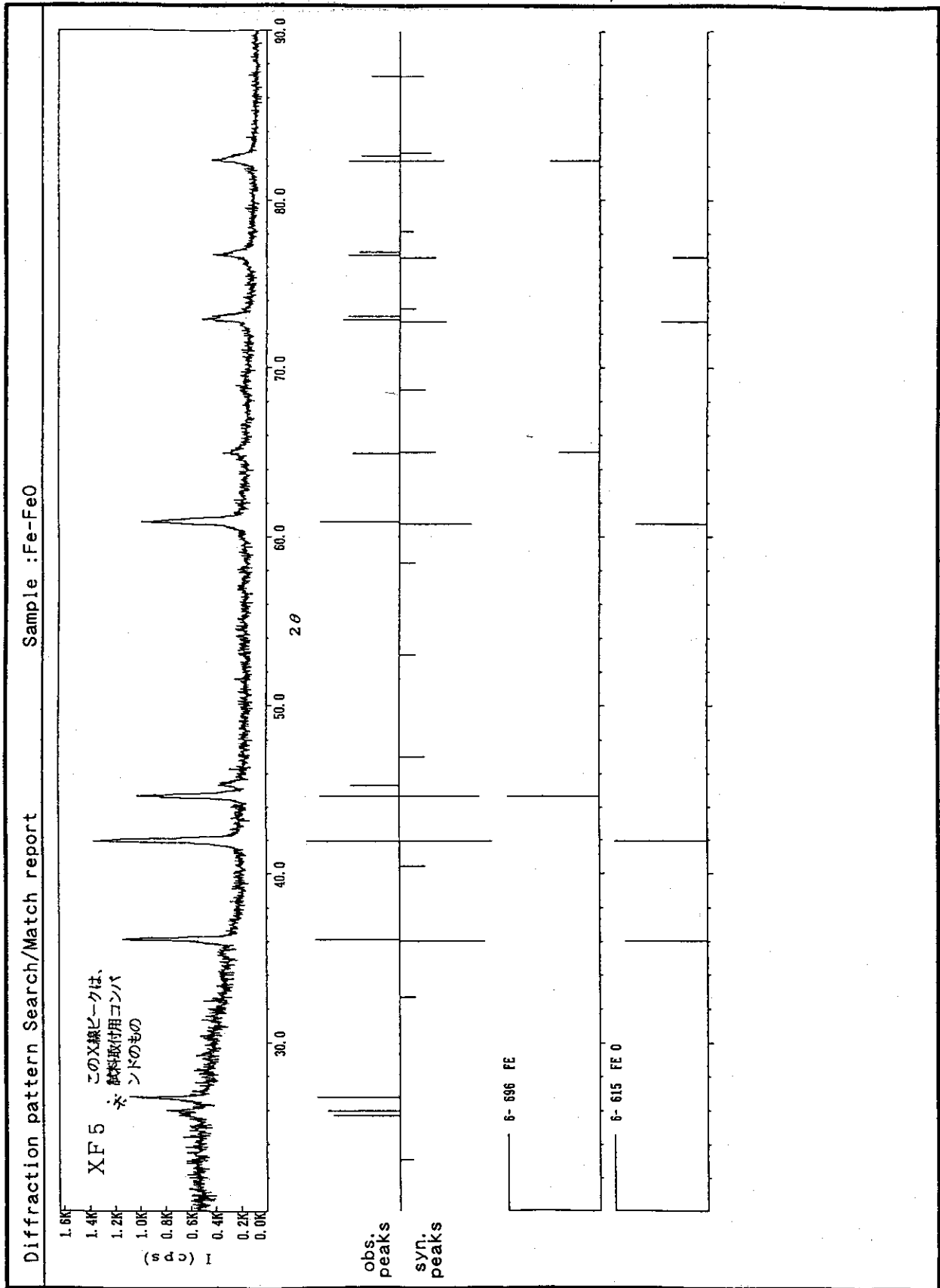
Sample : Fe-FeO



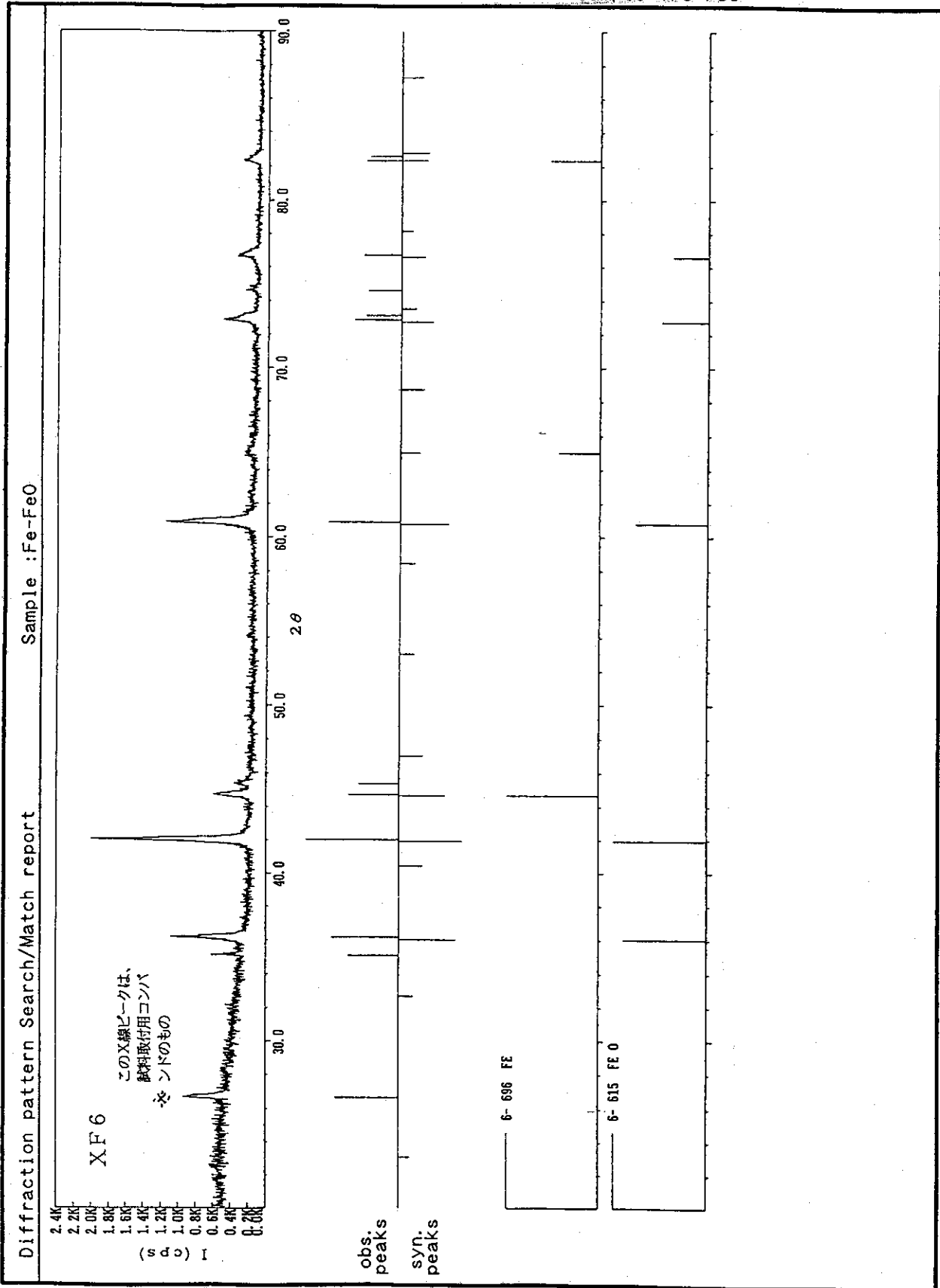
Sample : Fe-FeO



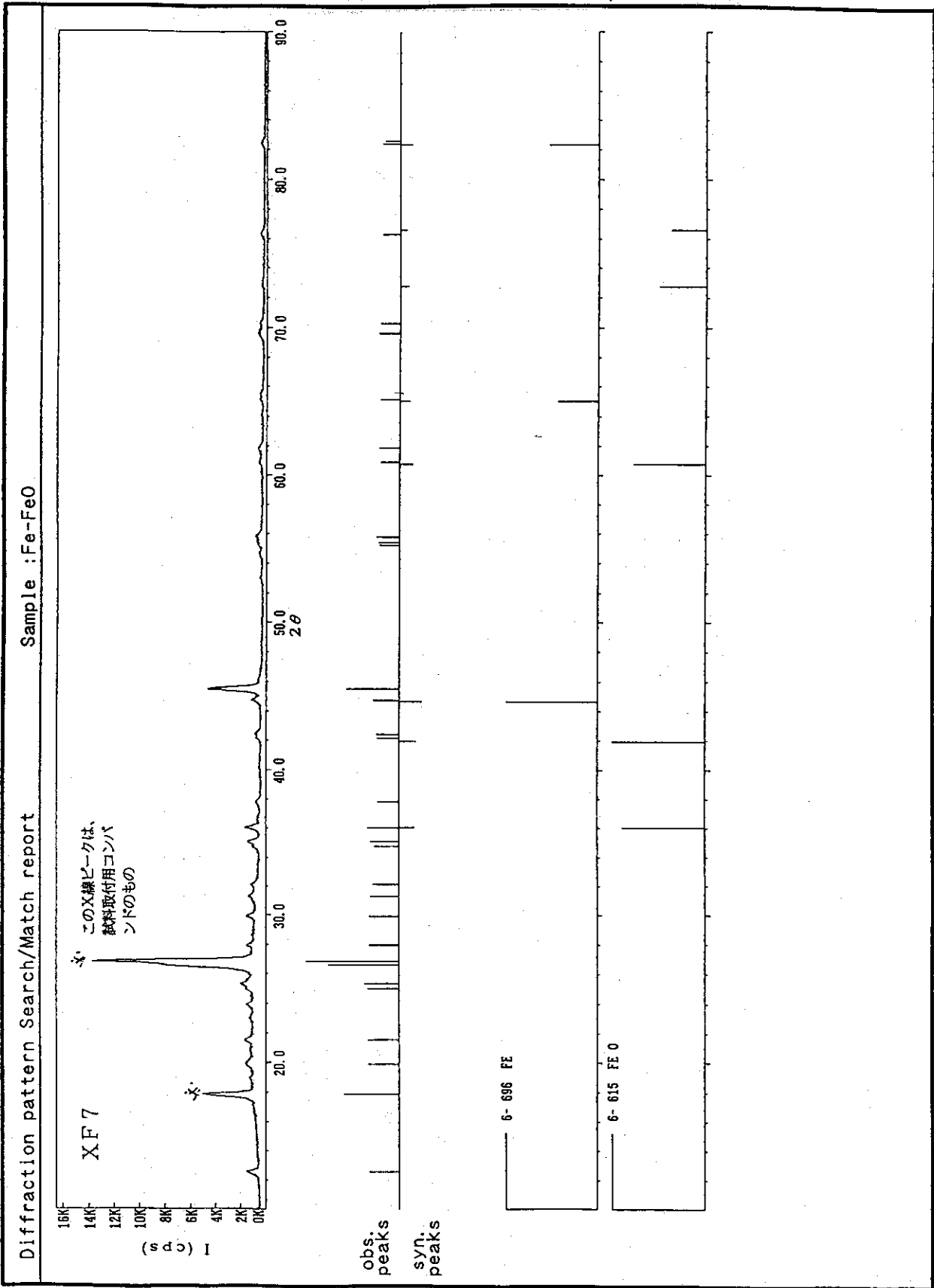
Sample : Fe-FeO



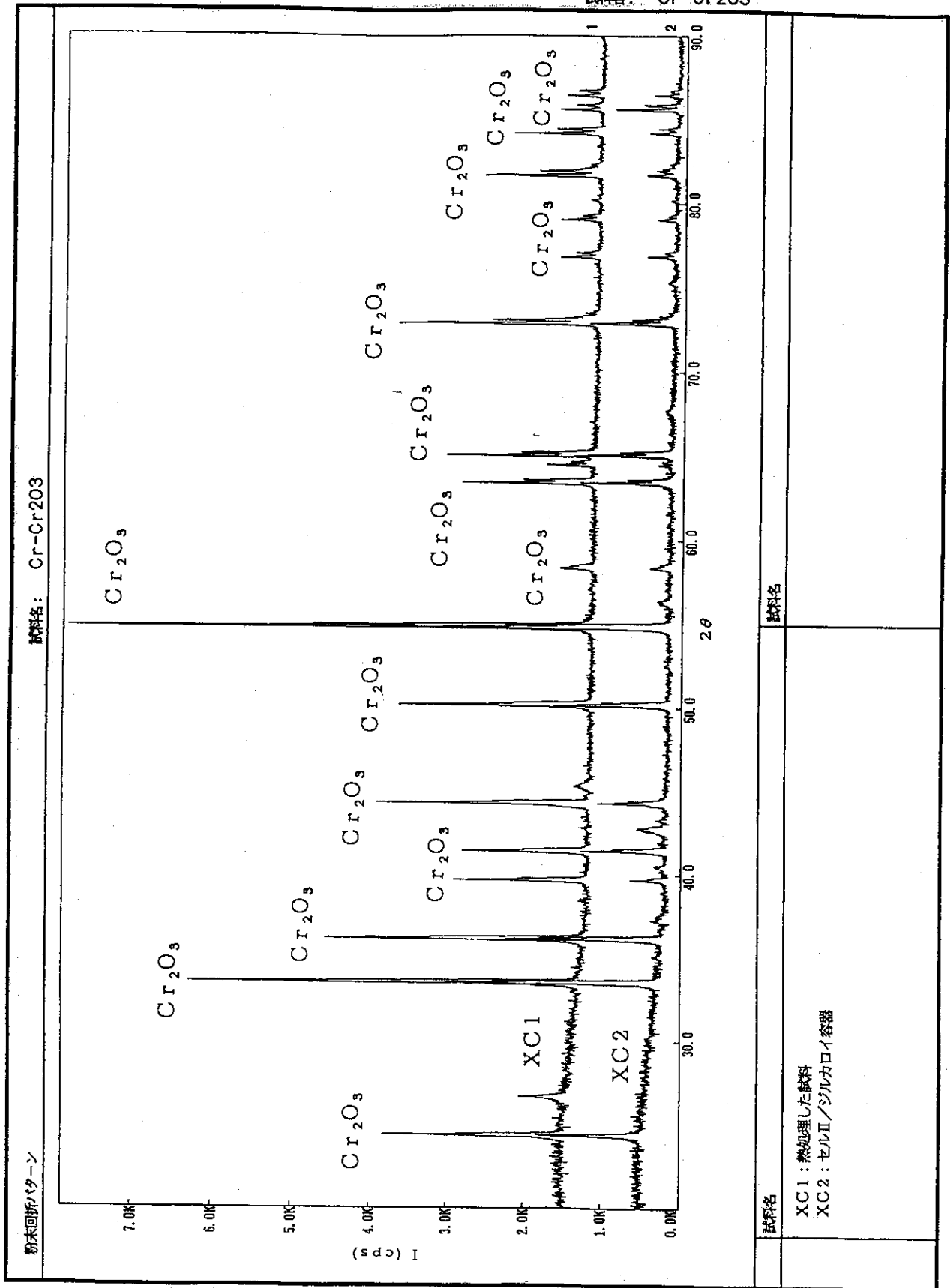
Sample : Fe-FeO



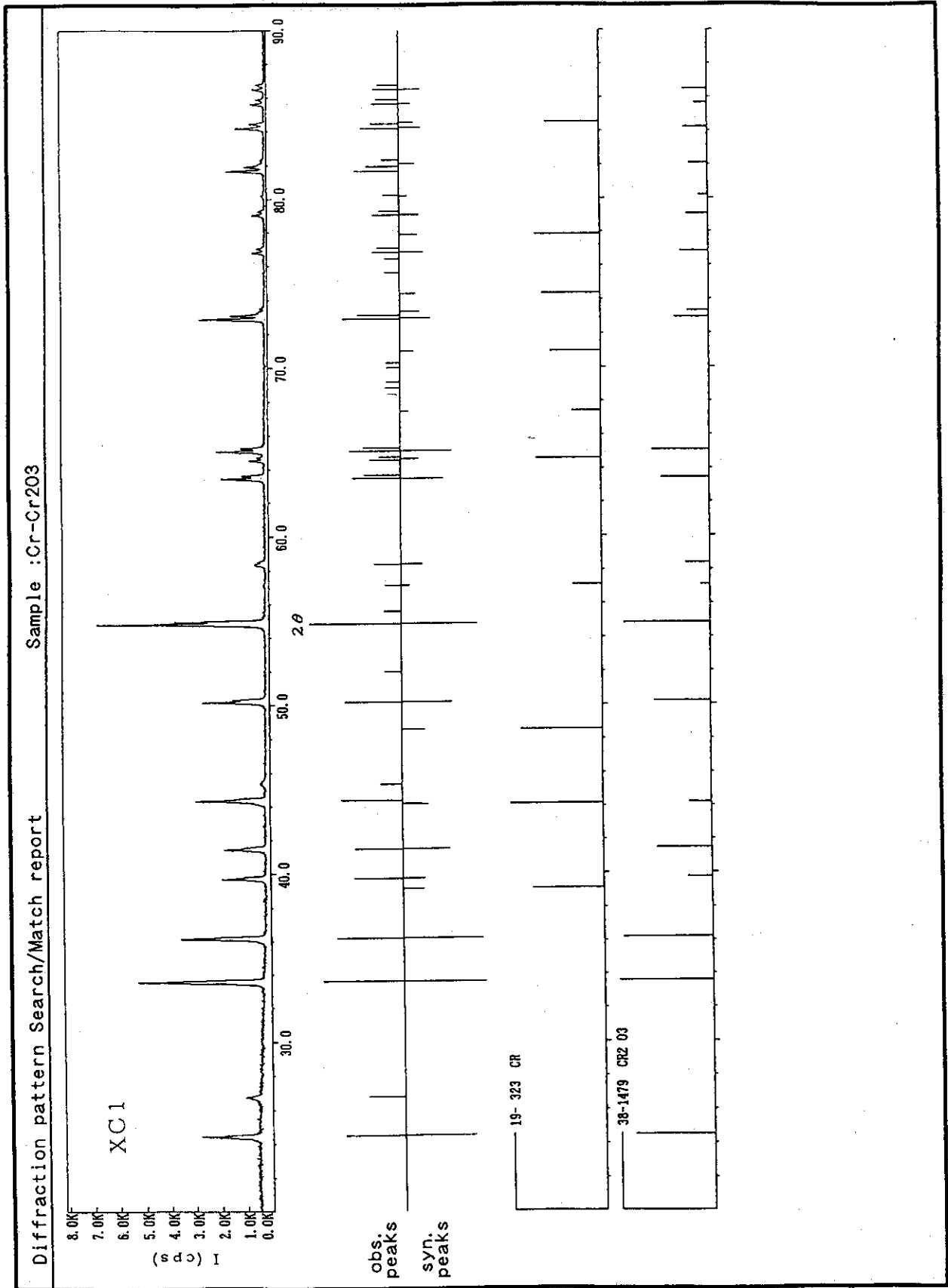
Sample : Fe-FeO



試料名: Cr-Cr2O3



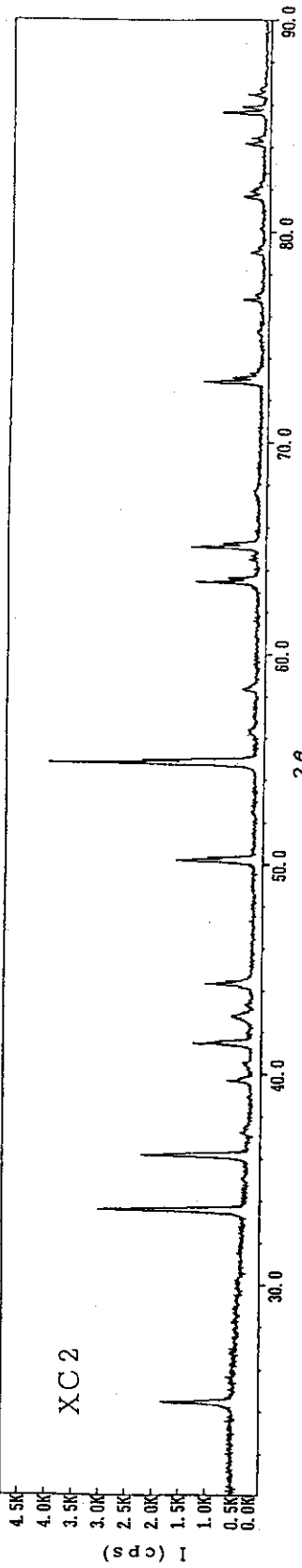
Sample :Cr-Cr203



Sample :Cr-Cr203

Sample :Cr-Cr203

Diffraction pattern Search/Match report



obs.
peaks

syn.
peaks

19-323 CR

38-1478 CR2 03