高温高圧水用固体電解質型照合電極の開発*

藤木泰史**, 相馬才晃***, 赤尾 昇***, 原 信義***, 杉本克久***

** 東北大学大学院院生

*** 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻

Development of Solid Electrolyte Reference Electrode for High Temperature Water System*

Yasufumi Fujiki**, Saikou Souma***, Noboru Akao***, Nobuyoshi Hara***
and Katsuhisa Sugimoto***

** Graduate Student of Tohoku University

*** Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

A newly designed solid electrolyte internal reference electrode has been developed for electrochemical measurement in high temperature water systems. This reference electrode is composed of an yttria stabilized zirconia (YSZ) disk electrode with a sputter-deposited Ni-NiO composite film on the backside, an asbestos plug soaked with a neutral phosphate buffer solution as an internal solution and an oxidized zircaloy-4 body. The thermodynamic response of the YSZ reference electrode has been confirmed in phosphate buffer solutions (pH 4.4~9.3) with an Ag/AgCl ($0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KCl}$) internal reference electrode at temperatures up to 523K. It was found that the potential of the YSZ reference electrode has the following linear relationship with temperature:

$$E_{\text{YSZ}/\text{Ni-NiO}} = 2395 - 5.37 T/\text{mV vs. SHE}$$

Using the YSZ reference electrode, the measurement of anodic polarization curves of Type 304 stainless steel in a $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at temperatures up to 563K has been performed. Anodic polarization curves measured with the YSZ reference electrode coincided with those with the Ag/AgCl internal reference electrode in the temperature range from 473K to 563K.

Key words : yttria stabilized zirconia, high temperature water, internal reference electrode, electrochemical potential, oxidized zircaloy, anodic polarization curve

1. 緒 言

材料の腐食特性は水溶液の pH, 溶存酸素濃度, 電気伝導度および不純物成分などのいわゆる水化学因子によって大きな影響を受け, 材料はこのような水化学因子の条件に応じた腐食電位を示す。したがって, 腐食電位をモニタリングしながら水管理を行えば, 危険な腐食を防止することが可能である。例えば, 沸騰水型原子炉 (BWR) の炉水環境下では, 鋭敏化 304 ステンレス鋼は -0.230 V vs. SHE よりも貴な電位になると粒界力腐食割れ (IGSCC) を起こすことが知られているの

で¹⁾, この電位を超えないように水化学因子をコントロールすれば, IGSCC の発生を防止することができる。

高温高圧水環境下での腐食電位のモニタリングには高温高圧水用の照合電極が不可欠であり, 各種の高温高圧水用の照合電極が開発されている²⁾。これらの中で現在使用されているのは銀/塩化銀電極を用いる内部照合電極と外部照合電極であり, 前者にはテフロン膜で圧力緩衝を行う高林ら³⁾の電極や杉本ら⁴⁾の電極があり, 後者にはテフロン管で圧力平衡をとる Macdonald ら^{5), 6)}の電極や可動式ピストンによって圧力平衡をとる橘の電極⁷⁾がある。いずれにしても現在実用されているのは, 銀/塩化銀型の高温高圧水用照合電極だけである。

最近になり BWR 炉心環境での腐食計測に関心が向

* 材料と環境'97 (東京, 1997 年) で発表

,* 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579 Japan)

けられるようになってから、炉心環境での銀/塩化銀電極の使用においては、次のような問題点が指摘されるようになった。一つは電極素子の Ag/AgCl や電極容器のテフロンが炉内での照射により変質する恐れがあること^{8),9)}であり、もう一つは電極内部液の KCl の漏洩によりプラント構成材料が孔食を起こす危険性があることである。このような問題点を解決するには、Ag/AgCl 電極を使わないこと、テフロンをできるだけ使わないこと、および内部液に KCl を使わないことが必要になる。このような条件をすべて満たすことは現時点では難しいが、本研究では、423~573 K (150~300°C) の高温水中でかつ照射下でも使用可能な照合電極を開発することを目的として、①電極素子としてジルコニア固体電解質円板、②酸素基準電極として上記ジルコニア円板にスパッタ蒸着した Ni・NiO 複合酸化物薄膜、③電極容器として高温酸化処理をしたジルカロイ-4 合金、④電極内部液として pH 6.68 (298 K) の $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 緩衝液を使用した基準電極一体型固体電解質内部照合電極の試作を行った。次に、この照合電極を従来の Ag/AgCl (0.1 kmol・m⁻³ KCl) 内部照合電極と組み合わせ、高温水中での起電力の温度変化及び pH 依存性についての熱力学的検証を行った。そして最後に、試作した照合電極を用いて SUS 304 ステンレス鋼の分極曲線測定を行い、従来同条件で測定されているこの鋼の分極曲線と比較し、試作照合電極が分極曲線測定に正しく用いることができるかどうか確認した。

2. 照合電極の動作原理

酸素イオン伝導性のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、これまで工業的には高温用のガスセンサーとして使用されてきた。しかしながら、Niedrach^{10),11)}により基準電極に Cu/Cu₂O を用いた YSZ pH センサーが開発されてから、高温高圧水中での pH 測定の研究にも数多く利用されるようになった^{12)~16)}。

著者ら¹⁶⁾も、Ni・NiO 複合酸化物薄膜 (ナノメータサイズの Ni 粒子と NiO 粒子の混合物薄膜) を基準電極に用いた YSZ 円板 pH センサーを試作し、423~523 K の温度範囲で pH センサーの起電力と試験溶液の pH との間に直線関係が得られることを明らかにした¹⁶⁾。本研究のジルコニア固体電解質照合電極 (YSZ 照合電極と略する) は、この YSZ 円板 pH センサーを基に作製した。

Ni・NiO を基準電極に用いる YSZ 照合電極の電池構成は次の通りである。

内部液は pH 6.68 (298 K) のリン酸塩緩衝溶液である。

YSZ と Ni・NiO との界面 (I) および YSZ と内部液との界面 (II) における反応は、それぞれ次式で表される。

ここで $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ は YSZ 表面の酸素イオン空孔、 O_O は陰イオン格子点の酸素イオンを表している。酸素イオン空孔が YSZ 円板内部に均一に分布していると仮定すると、電池 (1) の起電力は次式で与えられる。

$$E_{\text{Ni} \cdot \text{NiO}} = E_{\text{Ni} \cdot \text{NiO}}^0 - (RT/2F) \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) - (2,303R\text{pH}/F)T \quad (4)$$

ここで $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は H_2O の活量、 $E_{\text{Ni} \cdot \text{NiO}}^0$ は次式の反応の標準電極電位である。

内部液の水素イオン濃度が一定であるような pH センサーを構成すれば式 (4) の右辺第 3 項は一定となるので、 H_2O の活量が一定であれば照合電極の電位は Nernst 応答することになる。

3. 実験方法

3.1 照合電極の構造

Fig. 1 に本研究で試作した基準電極一体型ジルコニア固体電解質照合電極の概要を示す。

電極本体には、873 K (600°C) で 7.2 ks (2 h) の酸

Fig.1 Schematic of the YSZ reference electrode.

Table 1 Resistance of oxidized zircaloy- 4.

Oxidation condition	Resistance / MΩ・m ²
923K × 7.2ks	1.22×10 ⁻³
873K × 3.6ks	2.31×10 ⁻⁵
873K × 7.2ks	5.71×10 ⁻³
873K × 10.8ks	2.10×10 ⁻⁴
773K × 7.2ks	5.31×10 ⁻⁶

化処理を行ったジルカロイ-4 合金 (Sn : 1.520, Ni : 0.227, Cr : 0.117, 残 Zr, mass%) 製の上部容器および下部容器が使用されている。ジルカロイ-4 合金製容器の酸化処理は、Table 1 に示す 5 種類の条件で形成した酸化皮膜の中で絶縁性試験で最も高い抵抗値が得られた条件 (873 K×7.2 ks) で行った。この条件で得られた皮膜の厚さは 0.270 mm, 比抵抗は $2.11 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ($2.11 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) であった。電極素子には、片面に基準電極となる Ni・NiO 複合酸化物をイオンビームスパッタ蒸着した円板状の安定化ジルコニア (8 mol% Y₂O₃ 含有, 直径 15 mm, 厚さ 3 mm) を用い, Ni・NiO 薄膜が銅ブロックに接触するようにテフロンシールで固定した。Ni・NiO 薄膜の膜厚は約 300 nm であり, Ni と NiO の成分モル比は 4 : 6 である。ここで, Ni・NiO をイオンビームスパッタ蒸着した理由は, 次の通りである。すなわち, この電極の電位は Ni と NiO の平衡酸素分圧を基準として決定されるので, 基準電極が平衡酸素分圧を得るには被測定系の雰囲気や大気に接するのを避けねばならず, 基準電極作製の際に電極/ジルコニア界面に大気が入るのを防止するため, 欠陥密度が小さくかつ密着性の良い膜を形成する必要があるためである。内部液として 298 K で pH 6.68 の 0.075 kmol・m⁻³ NaH₂PO₄ + 0.075 kmol・m⁻³ Na₂HPO₄ を約 0.9 g のアスベストに含浸させた状態で上部容器の下部および下部容器の中空部分に詰め, YSZ 電極の表面が溶液に接するようにした。

YSZ 電極からの電気信号は, 基準電極面から Cu 製円柱ブロックを介し, ステンレス鋼製のリード線を通してオートクレーブ外部に引き出す構造になっている。YSZ 電極および電気的導通用の部品は, すべてテフロン製の部品によって外側のステンレス鋼製部品およびオートクレーブとは絶縁されている。前述のようにテフロンは放射線照射下では劣化するので使用は避けたいが, 適当な代替の材料がないので必要最小限の使用にとどめ

た。高温酸化ジルカロイ-4 合金製の上部容器と下部容器の間, および上部容器とステンレス鋼製のジョイントの間には, 外部溶液の侵入を防ぐためにテフロン製 O-リングが入れられている。なお, 本研究は高温高压下での実験であるため, テフロンシールおよびテフロン O-リングは軟化・変形し, そのためシーリングが低下するので, これらは試験のたびに交換した。

3.2 熱力学的特性試験

Fig. 2 に高温高压起電力測定装置の概略を示す。オートクレーブは SUS 316 鋼製で, 内容積 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の静水型である。オートクレーブの蓋には電気化学的測定が行えるように試料極, 照合電極および Pt 対極を取り付けるための工夫がしてある。オートクレーブは SUS 316 鋼製であるため, このオートクレーブの内壁が直接高温の酸性試験溶液にさらされるとオートクレーブ自体の溶解が起り, 試験溶液が汚染される。そこで, 本研究では, できるだけ理想的な状態で測定を行うために, 耐食性が良くかつ熱伝導性の良い Ta 製のビーカーをオートクレーブの内壁にほぼ密着する形で設置した。さらに熱伝導を高めるために, オートクレーブとビーカーの間に精製水を入れてウォーターバスとした。ビーカーを支えるアルミナブロックの上およびビーカーの底には, それぞれアノード防食用の Pt 線および Pt 板をいれた。また実験中に, オートクレーブ系内の溶液の沸騰により気泡が生じ, 照合電極の液路を遮断する恐れがあるので, 昇温前に実験系内を精製 N₂ ガスにより 1 MPa に加圧した。

Table 2 に測定に用いた 4 種類の pH 緩衝溶液とそれ

Fig.2 Measurement system for the YSZ solid electrolyte reference electrode.

Table 2 Composition and pH of test solutions.

Composition	pH			
	298K	423K	473K	523K
0.150 kmol·m ⁻³ NaH ₂ PO ₄	4.40	4.88	5.18	5.54
0.135 kmol·m ⁻³ NaH ₂ PO ₄ +0.015 kmol·m ⁻³ Na ₂ HPO ₄	5.81	6.05	6.30	6.63
0.075 kmol·m ⁻³ NaH ₂ PO ₄ +0.075 kmol·m ⁻³ Na ₂ HPO ₄	6.68	6.90	7.14	7.44
0.150 kmol·m ⁻³ Na ₂ HPO ₄	9.25	8.67	8.60	8.65

らの 298 K, 423 K, 473 K および 523 K における pH 値を示す。ただし、Table 2 における値はすべて計算値である。実験にはこれらの溶液を脱気しない状態で $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 (0.5 \text{ l})$ 使用した。オートクレーブを電気炉の中に設置し、溶液は室温から約 $1.79 \times 10^{-2} \text{ K/s}$ (64.4°C/h) $\sim 1.89 \times 10^{-2} \text{ K/s}$ (68.2°C/h) の昇温速度で試験温度まで昇温した。設定温度は $\pm 1^\circ \text{C}$ の精度で制御した。起電力測定には入力インピーダンス $2 \times 10^{14} \Omega$ のエレクトロメータ (Keithley Model 617) を使用し、X-t レコーダ (渡辺測器製 SR6101-L) で電位を記録した。YSZ 固体電解質照合電極の電位を測定するための照合電極としては、著者らの研究室で開発した Ag/AgCl ($0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) 内部照合電極⁴⁾ に一部改良を加えたものを用いた。

3.3 分極曲線測定

試作した YSZ 照合電極の応用として、これを照合電極に用いた分極曲線測定を行った。

試料としては、SUS304 ステンレス鋼 (Cr : 18.15, Ni : 8.52, C : 0.06, Mn : 1.21, Si : 0.76, P : 0.026, S : 0.006, Mo : 0.14, Cu : 0.13 mass%) の直径 20 mm, 厚さ 2 mm の円板状試験片を用いた。試験片は 1323 K (1050°C) で 1.8 ks (30 min) 真空焼鈍した後、水焼き入れを行った。試験片表面はすべて耐水 SiC 紙で 1500 番まで湿式研磨した後、ダイヤモンドペーストで $1 \mu\text{m}$ まで鏡面研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。

試験溶液には 298 K で pH 5.8 の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。試験溶液はリザーバ中で精製 N_2 ガスを 43.2 ks (12 h) 以上通すことによって脱気し、 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を精製 N_2 雰囲気 に保ったオートクレーブ中に導入した。オートクレーブに試験溶液を導入した後、精製 N_2 ガスにより 1 MPa まで加圧した。

高温高压水中でのアノード分極曲線測定には、起電力測定で使用したものと同じオートクレーブを用いた。試験溶液が目標温度に到達した後 3.6 ks (1 h) 経過してから試料極を $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のカソード電流密度で 0.3 ks (5

min) 還元処理を行った。その後、ポテンショスタットを用いた動電位法により、電位送り速度 $3.8 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で試料極の分極曲線を測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 熱力学的動作試験

Fig. 3 に、試作した YSZ 照合電極の 523 K の $0.150 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 中における電位 E の時間変化を示す。温度が目標の 523 K に到達し、一定になると電位は安定する。423, 473 および 523 K において安定した電位 E と試験溶液の pH 値の関係を図 4 に示す。473 K および 523 K では電位 E は溶液の pH 値に依存せず一定で、この電極が照合電極として使用できることを示している。423 K においてはデータのばらつきが大きい、これは YSZ 素子の感応下限温度にあることによると思われる。各温度における

Fig.3 Potential of YSZ reference electrode in phosphate solution (solidline) and temperature of autoclave (broken line) as a function of time.

Fig.4 Potential of YSZ reference electrode as a function of solution pH.

Fig. 5 Potential of YSZ reference electrode as a function of temperature.

測定で安定した電位 E と温度 T との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より安定した電位は、473 K および 523 K では pH 5.54 から 8.65 の間では溶液の pH によらずほとんど同じ値となっていること、および電位 E と温度 T との間に直線関係が成立することが分かる。Fig. 5 の電位 E と絶対温度 T の関係は、式(6)で表すことができる。

$$E = 2395 - 5.37T/\text{mV vs. SHE} \quad (6)$$

一方、Ni と NiO との平衡酸素分圧のデータ^{17), 18)}に基づいて計算によって求められた理論式を式(7)に示す。

$$E_{\text{theor}} = 459.8 - 2.26T/\text{mV vs. SHE} \quad (7)$$

ここで実験式(6)と理論式(7)の切片および傾きの違いは、ジルコニアとの界面において Ni と平衡する NiO が化学量論組成から偏倚していること、溶液/YSZ 界面と YSZ/Ni・NiO 界面における酸素イオンの空孔の活量が異なっていること、などが原因であると考えられる。NiO の Ar イオンスパッタリングにおいては、酸素が選択的にスパッタリングされやすい。そのため、Ni・NiO 皮膜中の NiO は非化学量論組成になっている可能性がある。また、溶液と接する YSZ 表面では水和や溶解が起こり、酸素イオン空孔の濃度が変化する可能性がある。

電極素子の YSZ は酸素イオン伝導性の固体電解質であり、低温においては抵抗が非常に高くなる。例えば 423 K では YSZ (電極面積 $4.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, 厚さ 3 mm) の抵抗は約 1.4 GΩ であり、これは 523 K における抵抗値 6.8 MΩ の約 200 倍にあたる¹⁶⁾。したがって低温では測定中に外部からの電気信号の影響を受けやすく、Fig. 4 および 5 でみられる電位のばらつきはこのようなことが原因となっているものと思われる。なお、イットリア安定化ジルコニアを用いた pH センサーのこれまでの研究では、YSZ 素子の感応下限温度は 443~453 K というのが一般的である^{(2)~(16)}。

4.2 分極曲線測定試験

Fig. 6 に試作した YSZ 照合電極を用いて測定した SUS 304 ステンレス鋼の 473 K および 523 K における $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中でのアノード分極曲線を示した。Fig. 6 には、Ag/AgCl 内部照合電極を用いて測定した結果⁴⁾ も示している。Ag/AgCl 電極による測定で

Fig. 6 Anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel measured with YSZ reference electrode and Ag/AgCl reference electrode.

Fig. 7 Anodic polarization curves of SUS 304 stainless steel in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ at temperatures of 473–563 K measured with YSZ reference electrode.

は、試料として SUS304 L 鋼が、分極方法として電位ステップ法（電位間隔：25 mV，保持時間：60 s）が用いられている⁴⁾。なお、YSZ 照合電極を用いて測定した電位を SHE 基準の電位に換算する際には式 (6) の実験式を用いた。Fig. 6 によれば、473 K および 523 K のいずれの温度においても、分極曲線は腐食電位 E_{corr} の値に約 0.2 V の違いがあるものの曲線の形状はほぼ一致している。

Fig. 7 に試作した YSZ 照合電極を用いて測定した SUS 304 ステンレス鋼のアノード分極曲線の 473–563 K の範囲の温度による変化を示した。423 K でも同様の測定を行ったが、電極素子の YSZ の抵抗が約 $1.4 \text{ G}\Omega$ という大きな値のため、安定な測定結果は得られなかった。Fig. 7 において、過不動態溶解ピーク電位および酸素発生電位は温度の上昇とともに卑な方へとシフトしている。また、活性態ピークの高さおよび不動態維持電流密度の大きさは 523 K で最も高くなっている。523 K でアノード溶解速度が大きくなる現象は、脱気水溶液中における SUS 304 ステンレス鋼の腐食速度が 523–573 K でピークになりそれ以上の温度では減少するという伊藤らの報告¹⁹⁾と一致している。

5. 結 論

(1) 基準電極として Ni·NiO 複合酸化物薄膜をイオンビームスパッタ蒸着した安定化ジルコニア (YSZ; $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$) 円板を電極素子として用いた基準電極一体型固体電解質照合電極を試作した。

(2) 試作した照合電極は、423 K、473 K および 523 K において試験溶液の pH に依存しない一定の電位を示した。また、電位と温度との間には直線関係が認められた。

(3) 試作した照合電極を用いて 473 K から 563 K までの $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で SUS 304 ステンレス鋼のアノード分極曲線を測定したところ、Ag/AgCl ($0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KCl}$) 内部照合電極による測定結果とほぼ一致した結果を得た。

(4) 電極素子の YSZ は高温ほど良い導電率を示すため、試作した YSZ 照合電極は 473 K 以上の温度で測定温度の上昇と共に良い応答特性を示した。

(Manuscript received March 4, 1998 ;
in final form April 17, 1998)

引用文献

- 1) M. E. Indig and J. L. Nelson: *Corrosion*, **47**, 202 (1991).
- 2) 杉本克久：防食技術, **29**, 521 (1980).
- 3) 日本国特許, 特公昭 55-52939.
- 4) 杉本克久, 相馬才晃：防食技術, **31**, 574 (1982).
- 5) D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentrek: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 908 (1979).
- 6) D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentrek: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1618 (1979).
- 7) 橋 孝二：防食技術, **34**, 125 (1985).
- 8) M. J. Danielson: *Corrosion*, **51**, 450 (1995).
- 9) D. F. Taylor: *Corrosion*, **47**, 115 (1991).
- 10) L. W. Niedrach: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2122 (1980).
- 11) L. W. Niedrach: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1445 (1982).
- 12) K. Tachibana, A. Hattori, M. Hata and M. Yokoi: Proceedings of JAIF International Conference of Water Chemistry, Japan Atomic Industrial Forum, p.343 (1991).
- 13) 橋 孝二, 服部昭宏, 横井正顕, 小太刀徹, 浅岡典男：材料と環境, **40**, 308 (1991).
- 14) 橋 孝二：日本原子力学会誌, **34**, 9 (1992).
- 15) D. D. Macdonald, S. Hettiarachchi, H. Song, K. Makela, R. Euerson and M. Haim: *J. Sol. Chem.*, **21**, 849 (1992).
- 16) 河原 亮, 相馬才晃, 原 信義, 杉本克久：「腐食防食 '95 講演集」, p.345, 腐食防食協会 (1995).
- 17) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: "Thermochemical Properties Inorganic Substance", Springer-Verlag, p.1438 (1991).
- 18) M. W. Chase, Jr., J. L. Curnatt, J. R. Downey, Jr., R. A. McDonald, A. N. Syverud, and E. A. Valenzuela: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 695 (1982).
- 19) 伊藤伍郎：鉄と鋼, **63**, 345 (1971).