技術報告

363. ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサの起電力に
及ぼす中性子照射効果日浦 寛雄^{1,4,*}, 山浦 高幸², 本橋 嘉信³, 小檜山 守³*Effect of Neutron Irradiation on Electromotive Force of Oxygen Sensor
Using Zirconia Solid Electrolyte*

Nobuo HIURA, Takayuki YAMAURA, Yoshinobu MOTOHASHI and Mamoru KOBIYAMA

The purpose of this study is to develop oxygen sensor which can measure the oxygen potential of the fuel in a nuclear reactor. The oxygen sensor with CaO stabilized zirconia solid electrolyte has been specially designed in order to prolong its life time. Electromotive force (EMF) of solid galvanic cell Ni/NiO|ZrO₂-CaO|Fe/FeO was measured in both the out-pile tests and the *in-situ* tests using Japan Material Testing Reactor (JMTR), and the characteristics of EMF was discussed.

In the out-pile test, it was found that the EMF was almost equal to the theoretical values at temperatures ranging from 700 to 1,000°C, and the life span of the sensor was very long up to 980 h at 800°C. In the *in-situ* test, it was found that the EMF showed almost the reliable values up to 300 h (neutron fluence ($E > 1$ MeV) 1.5×10^{23} n/m²), at temperatures from 700 to 900°C. The imprecision of the EMF was found to be within 6% of the theoretical values up to 1,650 h irradiation time (neutron fluence ($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²) at 800°C. The oxygen sensors were found to be applicable for the oxygen potential measurement of the fuels in a reactor.

KEYWORDS: oxygen potential, zirconia solid electrolyte, calciumoxide, neutron beans, neutron fluence, nuclear fuels, irradiation, oxygen sensor, long-life, Japan Material Testing Reactor, electromotive force, Ni/NiO, Fe/FeO

I. 緒 言

近年, 原子力エネルギーの分野では, 一層の経済性向上の観点から, 軽水炉燃料の高燃焼度化が進められている。しかしながら, 現在, 高燃焼度に達した燃料のふるまいに関する知見は十分ではなく, 燃料の安全性においてペレット-被覆管相互作用(PCI)破損機構解明は重要なテーマである。特に, 燃焼中における燃料の酸素ポテンシャルは, ペレットの結晶特性, 熱伝導率, FP ガスのふるまい等の変化およびそれらの相互関係を明らかにする貴重な情報となりうるものである。

したがって, 燃料の中性子照射下における化学挙動の把握は重要であり, その一つ的手段として, 固体電解質を用いた酸素センサのような化学センサを使用し, 酸素ポテンシャルをその場測定することは有効であると考えられる。しかしながら, これまで高温かつ中性子照射下という極限環境下で使用可能な酸素センサは開発されておらず, セン

サ機能に及ぼす中性子照射の影響に関する知見はほとんどない。

そこで, 本研究では, 中性子照射下で1,000°C以上の高温において使用可能な酸素センサを開発することを目的とし, 炉外および中性子照射下での起電力測定試験から照射効果を検討した。本試験での酸素センサには, 1,000°C以上の高温において使用可能で, 中性子の影響を比較的受けにくいジルコニアに, CaO を添加した固体電解質を用いた。また, 酸素センサの標準極としては一般に, CO/CO₂, 空気などのガス極, あるいは Ni/NiO, Cr/Cr₂O₃, Fe/FeO などの固体極がよく用いられている。酸素センサは直径1 cm 以下の燃料に接続して使用するので, センサの小型化が望まれる。このため, 原子炉外から原子炉内へ標準ガスの供給が不要な固体標準極が有利であるのでこれを採用した。標準極材料の選定には, 実験室レベルでよく使用され, 標準生成自由エネルギーの推奨値の信頼性が高い Ni/NiO 固体極を用いた。また, 酸素センサの中性子照射試験は日本原子力研究所材料試験炉(JMTR)にて実施し, 固体電池の寿命は JMTR での1 サイクル照射時間(約600 h)以上を目標とした。しかしながら, Ni/NiO 固体極を標準極, Fe/FeO 固体極を測定極としたジルコニア固体電解質酸素センサをステンレス鋼容器内に密閉して試験温度750°Cで炉外試験を行ったところ, 起電力は低下傾向を示し, 数10時間しか安定して得られなかった。問題点

¹ 山里産業開発部(Yamari Ind. Corp.)

² 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

³ 茨城大学(Ibaraki Univ.)

⁴ 茨城大学大学院理工学研究科(Ibaraki Univ.)

(2001年4月24日受理; 2002年1月11日査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 0726-78-1335, Fax. 0726-78-2990,
E-mail: hiura@yamari.co.jp

は、酸素センサを長時間使用すると Ni/NiO 固体標準極が還元され、そのため、Ni/NiO が示す平衡酸素分圧を示さなくなることであった¹⁾。そこで、この Ni/NiO 標準極の還元防止等の長寿命化対策を施した酸素センサを新たに製作し、炉外試験でその性能を確認した後、再び JMTR にて中性子照射下試験を実施し、その起電力特性を調べた。

これらの炉外試験と中性子照射下の試験結果を相互比較することにより、原子炉内における酸素センサを用いた酸素ポテンシャル測定の可能性について検討した。

II. 酸素センサ

1. 原理

安定化ジルコニア固体電解質は酸素イオン空格子を有する酸素イオン伝導体で、固体電解質の両側に酸素分圧差が生じると、高酸素分圧側から低酸素分圧側に酸素イオンが移動する。高酸素分圧 (P_{O_2}') 側では、 $(1/2)O_2(P_{O_2}') + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ 、低酸素分圧 (P_{O_2}'') 側では $O^{2-} \rightarrow (1/2)O_2(P_{O_2}'') + 2e^-$ の電極反応が起きる。このとき、(1)式に示すネルンスト式の起電力が生じる。

$$E = [(RT)/(4F)] \ln(P_{O_2}'/P_{O_2}'') \quad (1)$$

ここで、 E : 起電力 (V)

R : ガス定数 (8.3144 J/mol·K)

T : 絶対温度 (K)

F : ファラデー定数 (9.6485×10^4 C/mol)

標準極側の酸素分圧 (P_{O_2}') が既知であれば、起電力と温度を測定することにより、未知の測定極 (被測定材料: UO_{2+x}) の酸素分圧 (P_{O_2}'') を求めることができる。このとき、酸素ポテンシャル ΔG° は

$$\Delta G^\circ = RT \ln(P_{O_2}'') \quad (2)$$

と表されるので、(1)と(2)式から、被測定材料 (UO_{2+x}) の酸素ポテンシャルを求めることができる。

2. 構造

本実験で用いた酸素センサの構造図を Fig. 1 に示す。

固体電解質 (⑥) に示すは外径 $\phi 6$ mm、内径 $\phi 4$ mm、長さ 50 mm の形状である。この材質は従来の照射後試験データ^{2,3)}で最も安定した起電力が得られたジルコニアに 11 mol% CaO を添加したものである。固体電解質の内側は Ni/NiO の標準極、外側は Fe/FeO の測定極である。

Ni/NiO を標準極として用いたのは、齋藤ら⁴⁾の試験データにおいて、最も安定した起電力を長時間示したからである。また、Fe/FeO を測定極として用いたのは、核燃料 UO_{2+x} の予想される平衡酸素分圧^{5,6)} (UO_{2+x} : $P_{O_2} = 10^{-15} \sim 10^{-22}$ atm at 1,073 K) に比較的近い値を示すためである。

今回の試験では、Ni/NiO|ZrO₂-CaO|Fe/FeO なる固体電池を構成した。

金属と金属酸化物を共存させた固体極は、温度一定下では一定の平衡酸素分圧を示すので、測定温度が決まると、

Fig. 1 Structure of oxygen sensor

理論起電力を求めることができる。この理論値と実測値との相違から、酸素センサの性能を検討することができる。

3. 構成部材

本実験で用いた Fig. 1 に示す酸素センサの構成部材の一覧を Table 1 に示す。長寿命化のために考慮した要点を以下に述べる。

標準極の Ni には純度 99.9% で、63 μ m 以下の粉末 (高純度化学研究所製) を、NiO には純度 99.9% で、約 9 μ m の粉末 (高純度化学研究所製) を用いた。NiO が還元されることを考慮して、Ni と NiO の比率は、モル比で 3:7 とした。あらかじめ、Ni/NiO 標準極が気相の酸素分圧と平衡するように、Ar ガス中、1,000°C で 2 h 仮焼した。さらに、この Ni/NiO 標準極の充填度を増やすため、この仮焼粉 0.2 g を 9.8 MPa の圧力で $\phi 4$ mm $\times$ 3 mm の大きさに圧粉成型し、Ar ガス中、1,150°C で 6 h 焼成してペレット

Table 1 Structural of oxygen sensor

No.	Parts	Materials
①-A	Plag A	Fe(oxidized)
①-B	Plag B	Fe(oxidized)
①-C	Plag C	Fe(oxidized)
②	Fe case	Fe(oxidized)
③	Junction attachment	Ni
④	Junction pipe	Ni
⑤	Clamp	Ni
⑥	Solid electrolyte	ZrO ₂ +11mol%CaO
⑦	Ni rod	Ni
⑧	LAVA cotter	MgO, SiO ₂
⑨	Loking screw	Ni
⑩	Loking attachment	Ni
⑪-A	Ni spring holder-A	Ni
⑪-B	Ni spring holder-B	Ni
⑫	Insulating tube	Al ₂ O ₃
⑬	Insulating tube	Al ₂ O ₃
⑭-A	Fe electrode-A	Fe(oxidized)
⑭-B	Fe electrode-B	Fe(oxidized)
⑮	Spring holder	Al ₂ O ₃
⑯	Insulating pipe	Al ₂ O ₃
⑰	SUS pipe	SUS304
⑱	Ceramic spring	Si ₃ N ₄
⑲-A	Insulator-A	Al ₂ O ₃
⑲-B	Insulator-B	Al ₂ O ₃
⑳	Sheath cable	AISI 316L(φ4.8, 4-Ni wires)
㉑	Sheath thermocouple	Inconel 600(φ1.6, Type K)
㉒	φ0.5 Ni lead	Ni
㉓	Ceramic wool	Al ₂ O ₃
㉔	Al ₂ O ₃ powder	Al ₂ O ₃
㉕	Standard electrode	Ni/NiO
㉖	Sample electrode	Fe/FeO

状とした。固体電解質と標準極との接触向上のために、固体電解質底部とタブレットの間に Ni/NiO の仮焼粉を 0.1 g 敷き詰めて使用した。

測定極には、Fe/FeO を用いた。Fe には純度 99.9% の 50 μm 以下の粉末 (高純度化学研究所製) を、FeO には純度 99.9% 以上で、177 μm 以下の粉末 (高純度化学研究所製) を用いた。Fe と FeO はモル比で 1:1 とした。これについても、あらかじめ Fe/FeO と気相の酸素分圧が平衡するように、Ar ガス中、1,000°C で 2 h 仮焼したものを測定極として用いた。

Table 1 に示す①-A、①-B、①-C、②、⑭-A、⑭-B の部品を酸化処理しているのは、これらの金属の酸化を防止するためである。

⑦は Ni のリード棒で、標準極を押さえ付けるためである。

⑧は MgO と SiO₂ を主成分とする LAVA コッタ (Superior Technical Ceramics 社製) と呼ばれるもので、これが押しつぶされることで、⑥の固体電解質は固定され、かつ標準極側と測定極側を分け隔てた分室構造となる。これ

は標準極および測定極相互の酸化・還元反応による影響⁷⁾を小さくするためである。さらに、標準極側の構成材料には Ni を、測定極側の構成材料には Fe を主に用い、互いの極への影響を小さくする措置を講じた。

⑪は外径 φ2 mm、内径 φ1 mm のステンレス鋼製パイプで、センサ本体内部の He ガス (純度 99.9999%) の流量を 20 ml/min に確保するため、センサ本体上流および下流側に設置している。

⑬は窒化ケイ素のスプリングで、固体電解質、標準極および測定極の密着性を高めるため、標準極と測定極をセンサ本体の上部および下部の両側から押さえ付けている。

㉒は φ1.6 mm の K 型熱電対で、温度測定用として酸素センサのセル近傍に配置した。

III. 実験方法および実験装置

1. 炉外試験

炉外試験の条件を Table 2 に示す。炉外試験では、長寿命化対策を施した酸素センサの起電力特性を明らかにするため、使用温度範囲は 700°C から 1,000°C までとした。これは JMTR 照射試験におけるキャプセルの安全性から、照射下での温度上限を 900°C までとしたためである。また、JMTR 照射実験 1 サイクルの 600 h 以上をセンサ寿命の目標としたため、本試験では試験時間は約 1,000 h とした。

本試験装置の概略図を Fig. 2 に示す。酸素センサはセンサ表面が反応しないように石英ガラス管の中に入れてあり、ガラス上部の開口部はガス導入管を取り付けたシリコン栓で固定されている。センサのケース保護のために 100 ml/min の Ar ガスを酸素センサ外部に吹き付けた。センサ内部については、真空ポンプを用いた数回的气体置換後、流量 20 ml/min の He ガスを流し、He ガス雰囲気とした。

試験温度は、照射実験と同様、通常は温度を 800°C の一定に保持し、起電力の経時変化を調べた。試験時間は約 1,000 h とした。起電力測定および温度測定には、それぞれ 100 μV、0.1°C の分解能を持つ記録計 (横河電機株式会社、HR-1300) を用いた。

Table 2 Condition of out-pile and in-situ tests

	Time (h)	Neutron flence ($E > 1 \text{ MeV}$) (n/m^2)	Temperature (°C)
Out-pile test	~1,000	—	Characteristic test 700~1,000 Life-span test 800
In-situ test	1	~570 ~2.7 × 10 ²³	Characteristic test 700~900 Life-span test 800
	2	~1,090 ~5.4 × 10 ²³	Characteristic test — Life-span test 800
	3	~1,650 ~8.0 × 10 ²³	Characteristic test 700~865 Life-span test 800

1: Oxygen sensor, 2: Quartz tube, 3: Silicon plug, 4: He gas, 5: Ar gas, 6: He suction pipe, 7: He release pipe, 8: Ar suction pipe, 9: Ar release pipe, 10: Furnace, 11: Rotary pump, 12: Sheath thermocouple, 13: Sheath cable, 14: Recorder

Fig. 2 Outline of measuring equipment for out-pile test

炉外試験中、センサ温度を700℃から1,000℃まで変化させ、起電力の温度依存性を計8回調べた。

2. 照射下試験

照射下試験では、炉外試験での酸素センサの起電力特性と比較・検討した。照射温度は、通常800℃とし、酸素センサの起電力の温度依存性を、700～900℃の温度範囲で調べた。酸素センサ寿命の目標は600 hであるが、さらなる寿命を確認するために照射時間は1,650 hまでとした。

JMTRにて照射するために、炉外実験試験と同形状の酸素センサを、温度制御機能を有するキャプセルに装荷した(Fig. 3)。

酸素センサは、キャプセルの上段と下段に装荷した。上段には熱サイクル試験用の酸素センサ(No. 1 センサ)と温度分布測定用の模擬酸素センサを装荷した。下段には、一定温度における起電力の経時変化を調べるための酸素センサを2本(No. 2, No. 3 センサ)装荷した。

このキャプセルをJMTRの炉心に挿入して、原子炉の熱出力50 MWで、照射下試験を実施した。照射下試験の概略図をFig. 4に示す。酸素センサの温度変更は、約700℃まではキャプセルに装備されているシース型ヒータを用いた。さらに900℃までの昇温には、キャプセルの内筒と外筒の真空度による、熱伝導変化を利用して行った。この温度制御については、原子炉の周りに設置してある温度制御装置を用い、オペレータ室から遠隔操作で行った。また、キャプセルに装荷した酸素センサ内部については、あらかじめ、真空ポンプを用いた数回のHeガス置換後、ガス供給装置からHeガスを流量20 ml/minで流した。

照射試験は、JMTRの運転サイクル(1サイクルあたり26日)3サイクルにわたって実施し、照射積算時間1,650

Fig. 3 Outline of advanced irradiation capsule for oxygen sensor

Fig. 4 Outline of measuring equipment of electromotive force under irradiation

h, 照射量 $8.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) で照射を行った。照射のベース温度は通常 800°C とした。上段の酸素センサについては, およそ 4 日ごとに照射温度 700°C から 900°C に温度を変化させ, 起電力の温度依存性を調べた。下段の酸素センサ No. 3 については, 照射試験終了直前の照射量 $7.9 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) において, 700°C から 865°C まで照射温度を変化させ, 起電力の温度依存性を調べた。

IV. 試験結果および考察

1. 炉外試験

(1) 起電力経時変化試験

800°C における起電力の経時変化の結果を Fig. 5(a) に示す。1 点鎖線は, 以下に示す熱力学的データ^{8,9)} から求めた計算値である。Ni/NiO および Fe/FeO の酸素ポテンシャル, ΔG° , は, それぞれ $\Delta G^\circ_{(\text{Ni/NiO})} (\text{J}) = -469,800 + 169.36 T$, $\Delta G^\circ_{(\text{Fe/FeO})} (\text{J}) = -528,860 + 129.46 T$ であるので, (2) 式から一定温度における酸素分圧 P_{O_2} が求まり, さらに (1) 式から, 起電力が求まる。

試験開始から 20 h までは, 試験温度を 700°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで変化させ, 起電力の温度依存測定試験(特性試験 1, 2)を実施した。その後, 70 h まで 700°C で保持した。起電力は 700°C に達成した直後は 250 mV を示したが, その後の 2 h は徐々に低下し, さらに 10 h 後まで計算値より約 10 mV (4%) 低い値である約 245 mV で安定していた。したがって 700°C では起電力が安定するまで 2 h 以上固体電池を保持する必要がある。 800°C への昇温では, 起電力はすぐに安定な約 260 mV を示し, 380 h まではほぼ一定であった。しかしながら, 特性試験 3, 4 終了後の約 440 h 間から, 起電力は徐々に低下し, 600 h では約 255 mV となった。その後, 起電力は約 260 mV に上昇し, 特性試験 5~8 を実施しても起電力には変化なく, 試験終了前の 980 h まで安定していた。 800°C における 980 h までの起電力は 253~264 mV の範囲で変化したが, これは 4% 程度の变化量である。従来の酸素センサ¹⁾ では数 10 時間しか起電力は安定していなかったが, 本センサは, 980 h まで起電力の安定性は飛躍的に向上した。

(2) 起電力特性試験

$700 \sim 1,000^\circ\text{C}$ の温度範囲における起電力の温度依存性を Fig. 6(a) に示す。再現性を確認するため, 試験は合計 8 回繰り返した。

Fig. 6(a) から酸素センサの $700, 800^\circ\text{C}$ における起電力の測定値は約 8 mV 程度のバラツキで, 計算値とよく一致していることがわかる。その起電力は, 計算値より 3~5% 低い値である。また, 900 と $1,000^\circ\text{C}$ では, バラツキはほとんどなく, 安定した起電力が得られた。

低温域の起電力のバラツキは, Fe/FeO 測定極の平衡が難しいためか, 酸素センサ内の温度分布の不均一によるためか, あるいは CaO 安定化ジルコニア固体電解質の内部抵抗が比較的大きい¹⁰⁾ 等の原因が予想されるが, 本試験

Fig. 5 Relationship between testing time and EMF in out-pile (a) and in-situ tests (b)

Fig. 6 Relationship between temperature and EMF in out-pile (a) and in-situ tests (b)

の 700°C における電気炉の温度分布については $0.2^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配, 固体電解質の内部抵抗は $1,000 \Omega$ といずれも低い値を示すため, Fe/FeO 測定極の酸素分圧の平衡が問題であると考えられる。また, 900°C 以上の高温域については, 起電力は計算値に等しくなったことから, 特に高温での測定に本酸素センサは有効であることを示している。以上のように 700°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで, 再現性よく起電力が

得られたこと、また、800℃で980 hという長時間安定した起電力が得られたことから、本酸素センサのNi/NiO標準極およびFe/FeO測定極の酸素ポテンシャルも、この温度範囲で安定した値をとると考えられる。

2. 照射下試験

(1) 起電力経時変化試験

中性子照射下、800℃における起電力の経時変化の結果をFig. 5(b)に示す。照射試験はJMTRの運転3サイクルに分けて行った。1サイクル目の照射試験(No. 1 その場試験)では、原子炉出力が50 MW一定となり、温度が800℃に達した直後、酸素センサ(No. 1~No. 3 センサ)の起電力は約270 mVを示した。この値は理論値とほぼ一致している。No. 1 センサの起電力は、約300 hまでは約265 mVの値を示していたが、その後、急激に低下した。このときセンサリードと照射キャプセル外筒間の抵抗は、数100 Ω程度であったことから、起電力低下の原因は絶縁低下によるものと考えられる。絶縁低下は、水分が吸着されやすい構造となっている酸素センサ内のシース解放部で起ったと予想される。

No. 2 センサの起電力は照射時間300 h(照射量($E > 1$ MeV) 1.5×10^{23} n/m²)まで、約270 mVを示していたが、その後若干低下し、照射時間560 h(照射量($E > 1$ MeV) 2.7×10^{23} n/m²)には、265 mV(約2%低下)を示した。また、No. 3 センサの起電力については、照射時間230 h(照射量($E > 1$ MeV) 1.2×10^{23} n/m²)まで約265 mVを示したが、徐々に低下し照射時間300 h、(照射量($E > 1$ MeV) 1.5×10^{23} n/m²)から500 h(2.4×10^{23} n/m²)まで約260 mVで安定していた。その後、起電力の上昇が見られたが、この変化量は炉外実験でも同様に起っていた。

570 h後、原子炉を一たん停止したため、センサ温度は約20℃まで低下した。約20日後に、2サイクル目の中性子照射試験を実施した(No. 2 その場試験)。原子炉出力が50 MW一定出力となり、温度が800℃になると、No. 2, No. 3 センサの起電力は約265 mVとなり、理論値とほぼ同じ値を示した。その後、起電力は徐々に低下し、照射時間1,090 h(照射量($E > 1$ MeV) 5.4×10^{23} n/m²)にはNo. 2 センサは260 mV, No. 3 センサは253 mVを示した。これら照射下における起電力の低下は、それぞれ約4%と5%である。炉外実験での起電力の低下が4%程度であるので、この起電力の低下は中性子照射の影響ではないものと考えられる。

照射時間1,090 hから1,650 h(照射量($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²)まで、JMTRの3サイクル目の中性子照射実験(No. 3 その場試験)を実施した。原子炉出力が50 MW一定出力となり、温度が800℃になると、No. 2 センサは265 mV, No. 3 センサは260 mVを示し、理論値と比較して、No. 2 センサは約2%, No. 3 センサは約4%の低下であった。

その後、No. 2 センサの起電力は低下し、照射時間1,600 h(照射量($E > 1$ MeV) 7.8×10^{23} n/m²)で262 mV(1%低下)を示した。一方、No. 3 センサの起電力は上昇し、照射時間1,650 h(照射量($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²)で264 mV(1%上昇)を示した。

JMTRの3サイクルにわたる照射試験において、酸素センサの800℃での起電力は、No. 2 センサについては269~260 mVの範囲で変化し、約4%の低下が生じた。一方、No. 3 センサは268~253 mVの範囲で変化し、約6%の低下が生じた。これらの起電力変化量は、炉外実験で得られた4%の低下とほぼ同等であることから、本酸素センサの起電力は、照射量($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²まで中性子を照射しても、その影響をほとんど受けないことがわかった。

(2) 起電力特性試験

起電力の温度依存性の結果をFig. 6(b)に示す。No. 1 センサについて、照射下における起電力の温度依存性を700~900℃の温度範囲で測定した。照射時間約300 h(照射量($E > 1$ MeV) 1.5×10^{23} n/m²)まで、理論値とよく一致した。本センサの起電力をJMTR照射試験前700~1,000℃の温度範囲で測定したところ、(●)に示すように、理論値とほぼ一致した。しかしながら、前項IV-1(2)に示したように、700℃付近の起電力はバラツキを生じやすいので、実際は理論値より低下した値で起電力は測定されることが考えられる。照射下における700℃での酸素センサの起電力は、未照射酸素センサと比較して10 mV程度低下したが、この数値は、未照射酸素センサの起電力のバラツキとはほぼ同レベルであることから、照射による起電力への影響はないものと考えられる。また、900℃での炉内試験時の起電力は未照射時とほぼ同じ値を示し、炉外試験同様、起電力のバラツキは少なくなる傾向を示した。

このNo. 1 センサは、前項IV-2(1)に記したように、絶縁不良のために起電力測定が不可能になった。さらに照射量が増加した状態での起電力の温度依存を調べるため、本来、温度変動を行わない予定であったNo. 3 センサを使用して起電力特性試験を実施した。キャプセル内に装備されたヒータの断線を考慮して、温度変動は、照射下実験が終了する直前(照射量($E > 1$ MeV) 7.9×10^{23} n/m²)に、照射温度700℃から865℃まで行った。このとき起電力は、700℃においては約2%, 800℃においては約1%理論値より低下していたが、炉外実験での低下量(4%程度)と比較して同等であることから、本酸素センサを使用した起電力測定は、700~865℃の温度範囲で、中性子を照射しても、照射量($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²までその影響をほとんど受けないことがわかった。このように、照射量($E > 1$ MeV) 8.0×10^{23} n/m²までの起電力の再現性および安定性から、Ni/NiO標準極、Fe/FeO測定極の酸素ポテンシャルは、未照射時と同様に安定して得られていると考えられる。

したがって、本研究で開発した酸素センサは照射下でも Ni/NiO を標準極とし、Fe/FeO 測定極を UO_{2+x} に変更することで、中性子照射下での酸素ポテンシャル測定が可能であることを確認した。

V. ま と め

本研究では、酸素センサの起電力特性に及ぼす中性子照射の影響を明らかにするために、炉外および照射下において、起電力の温度依存性および経時変化を測定し、それぞれの特性を比較・検討した。

- (1) 炉外実験における酸素センサの起電力は、700℃から1,000℃まで理論値とよく一致し、起電力は980 h まで4%程度の低下であった。これまでのセンサと比較して、980 h まで飛躍的に起電力安定性は向上した。
- (2) 酸素センサは照射時間1,650 h (照射量 ($E > 1$ MeV) $8.0 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$) 照射されたにもかかわらず、その起電力の温度依存は理論値とよく一致しており、6%程度の低下で安定して得られた。炉外試験および照射下試験の酸素センサの起電力値の再現性はよく、起電力の安定性も、ほぼ同レベルであることから、中性子照射による起電力への影響はほとんどないことが明らかになった。このことから、Ni/NiO 標準極、Fe/FeO 測定極の酸素ポテンシャルはこの試験条件下では、未照射時と比較してほとんど変化しない結果が得られた。
- (3) 以上のことから、本研究で用いた酸素センサの Fe/

FeO 測定極を UO_{2+x} に変更して測定すれば、中性子照射下での核燃料の酸素ポテンシャル測定が可能であることを確認した。

本報告の作成にあたり、適切な指導を賜りました山里産業(株)木村秀雄開発部長および大阪大学名誉教授幸塚善作先生に深く感謝いたします。全般にわたりご助言を頂いた日本原子力研究所照射第一課小森芳廣課長をはじめ同課の諸氏に深く感謝いたします。

— 参考文献 —

- 1) N. Hiura, Y. Endo, T. Yamaura, Y. Matui, M. Niimi, T. Hoshiya, M. Kobiyama, Y. Motohashi, JAERI-Conf 99-006, 343(1999).
- 2) N. Hiura, Y. Endo, T. Yamaura, T. Hoshiya, M. Niimi, J. Saito, S. Sozawa, N. Ooka, M. Kobiyama, *J. Nucl. Mater.*, 258~263, 2041(1998).
- 3) 日浦寛雄, 遠藤泰一, 山浦高幸, 新見素二, 星屋泰二, 齋藤順市, 相沢静男, 大岡紀一, 小檜山 守, JAERI-Research 97-028, (1997).
- 4) 齋藤順市, 星屋泰二, 桜井文雄, 酒井陽之, JAERI-Tech 96-015, (1996).
- 5) M. Ugajin, *J. Nucl. Mater.*, 110, 140(1982).
- 6) T. Matsui, K. Naito, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 12, 250(1975).
- 7) 片山 巖, 大阪大学学位論文, (1977).
- 8) 日本金属学会編, 非鉄金属製錬, 317(1980).
- 9) 日本金属学会編, 非鉄金属製錬, 319(1980).
- 10) 杉本英佑, 桑田茂樹, 幸塚善作, 金属会誌, 44, 648 (1980).