酸素センサー用安定化ジルコニアと鉄酸化物の反応*

泰 松 齊** 宮 武 克 己***
金 児 紘 征** 中 谷 文 忠**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 480-486

Reactions between Stabilized Zirconia for Oxygen Sensor and Iron Oxides

Hitoshi Taimatsu**, Katsumi Miyatake***, Hiroyuki Kaneko**
and Fumitada Nakatani**

Three kinds of stabilized zirconia solid electrolytes with 15 mol% MgO, 15 mol% CaO, or 8 mol% Y_2O_3 , were allowed to react at 1573 K with Fe_2O_3 in air and with Fe_3O_4 in a CO-CO₂ mixture (CO/CO₂=1). The reaction zone formed at each reaction couple was investigated by metallographic observation and by electron probe microanalyzer survey. The reactivity of reaction couples was different from one another. Results obtained were as follows:

(1) All stabilized zirconia electrolytes examined were attacked with Fe_3O_4 more severely than with Fe_2O_3 . In particular, ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) was drastically attacked with Fe_3O_4 .

(2) In the ZrO_2 (15 mol% CaO) / Fe_2O_3 (or Fe_3O_4) couples, pores were concentrated and enlarged at the grain boundary of ZrO_2 (15 mol% CaO) phase near the reaction interface.

(3) In the ZrO_2 (15 mol% CaO) / Fe_3O_4 couple, a trace of an original interface remained in Fe_3O_4 phase, showing that the interface moved with proceeding of reaction.

(4) In the ZrO_2 (15 mol% MgO) / Fe_2O_3 couple, an intermediate phase, as identified to be magnesioferrite ($MgFe_2O_4$), was formed in Fe_2O_3 phase slightly apart from the interface. No intermediate phase was detected in the other reaction couples.

(5) The reactivity of stabilized zirconia with iron oxides can be estimated to a considerable extent on the basis of phase diagrams concerned.

(Received July 17, 1981)

I. 緒 言

Kiukkola と Wagner⁽¹⁾がカルシアで安定化したジルコニアを用いて固体電池法で酸素分圧測定をして以来、それ以外にもイットリア、マグネシアなどの各種酸化物で安定化したジルコニアセンサーが広く酸素分圧測定に用いられ、実用化されている。しかし、標準極に酸化物を用いたり、被測定体が酸化物である場合には、これらの安定化ジルコニアと酸化物の反応のために妥当な酸素分圧測定がしばしば困難になる。例えば、従来からウスタイト (Fe_3O_4) とカルシア安定化ジルコニアが反応しやすいことはよく知られており⁽²⁾、その場合にはマグネシア安定化ジルコニアが優れていると報告されている⁽³⁾。しかし、このような反応については幸塚ら⁽⁴⁾、また Kawakami ら⁽⁵⁾も酸素センサーの適正使用条件を調べる目的から研究を行なったが、その反応の詳細についてはこれまであまり検討されたことがなかった。したがって、本研究では各種安定化ジルコニアと鉄酸化物を組合せて種々の実験条件下で反応させて、反

応層を光学顕微鏡、EPMA によって観察し、その反応性を検討する。

II. 実 験

1. 実験試料

実験に用いた3種類のジルコニア系固体電解質は日本化学陶業株式会社製の ZR-15 M (15 mol% MgO), ZR-15C (15 mol% CaO), および ZR-8Y (8 mol% Y_2O_3) である。いずれも SiO_2 含有量は 0.2~0.3 mass% と少量であり、ほぼ一定量に抑制されている。その化学組成を Table 1 に示す。

固体電解質試料は直径 10 mm の丸棒から 2~3 mm の厚さに切断した板状のもので、エメリー紙で 800 番まで研磨し、メタノール中で超音波洗浄後、乾燥させた。

また、鉄酸化物として Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を用いたが、 Fe_2O_3 は和光純薬工業株式会社製の特級試薬を 423 K で約 0.6 Ms 乾燥させた粉末試料であり、 Fe_3O_4 は上記 Fe_2O_3 を 1273 K, CO-CO₂ 混合ガス (CO/CO₂=1) で 14.4 ks 還元し

** 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

*** 秋田大学鉱山学部, 現在: ダイジェット工業株式会社 (Mining College, Akita University, Akita.
Present address: Dijet Industrial Co. Ltd., Osaka)

* 1981 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

Table 1 Chemical compositions of stabilized zirconia specimens.

Stabilized zirconia	Composition (mass%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
ZrO ₂ (15 mol%MgO)	0.2	0.4	0.4	5.4	—	93
ZrO ₂ (15 mol%CaO)	0.3	0.3	7.4	trace	—	92
ZrO ₂ (8 mol%Y ₂ O ₃)	0.2	0.1	trace	trace	13.6	86

急冷後に粉碎したもので、粉末X線回折によってその組成を確認した。

固体電解質/Fe₂O₃ 反応対は Fe₂O₃ 粉末を直径 12.54 mm のダイスに入れ、その上に固体電解質試料を置き、さらに固体電解質を包むように Fe₂O₃ 粉末を入れて全体を約 180 MPa で圧縮し円板状に成形したものである。固体電解質/Fe₂O₃ 反応対も同様に成形したが、Fe₂O₃ はそのままでは圧粉が困難なため、アセトン微量添加して成形し、後に十分乾燥させた。このように酸化物と固体電解質を加圧成形したのは、単に固体酸化物と固体電解質を接触させただけでは密着性も悪く、良好な反応の再現性が得られないためである。

2. 実験装置と実験操作

実験炉は複管の SiC 発熱体をイソライトレンガで囲む形式の高温炉で、アルミナ炉心管の上部、下部にそれぞれガス入口、出口をフランジで取付け、均熱部にアルミナ製試料台を設置した。反応対はアルミナ製のつぼに入れて、あらかじめ 1573 K に保持した実験炉の均熱部に石英フックを用いて投入し試料台に置いた。

固体電解質/Fe₂O₃ 反応対の実験では Fe₂O₃ が熱力学的に安定な空気雰囲気、また固体電解質/Fe₂O₃ 反応対の実験

Table 2 Experimental conditions.

Iron oxide	Stabilized zirconia	Temperature (K)	Reaction time (ks)	Atmosphere
Fe ₂ O ₃	ZrO ₂ (15 mol%MgO)	1573	43.2 86.4	air
	ZrO ₂ (15 mol%CaO)	1573	86.4 172.8 259.2	air
	ZrO ₂ (8 mol%Y ₂ O ₃)	1573	86.4 172.8 259.2	air
Fe _x O	ZrO ₂ (15 mol%MgO)	1573	7.2 28.8	CO/CO ₂ =1
	ZrO ₂ (15 mol%CaO)	1573	7.2 28.8	CO/CO ₂ =1
	ZrO ₂ (8 mol%Y ₂ O ₃)	1573	1.8 7.2	CO/CO ₂ =1

では Fe₂O₃ が熱力学的に安定な CO-CO₂ 混合ガス (CO/CO₂=1) 雰囲気を用いた。実験条件をまとめて Table 2 に示す。

反応対を所定時間実験炉中に保持し反応させた後、固体電解質/Fe₂O₃ 反応対は空气中、また固体電解質/Fe₂O₃ 反応対は窒素気流中で急冷した。その後、取り出した試料をエポキシ樹脂で固定し、試料反応面に対して垂直になるように注意深く切断した後、まずエメリー紙で 1500 番まで研磨し、さらに 7 μm および 2.5 μm のダイヤモンドペーストで入念にバフ研磨した。研磨試料は光学顕微鏡および EPMA を用いて試料観察と分析を行なった。反応対の Fe₂O₃ および Fe_xO の組成が実験前後で変化しないことを X 線回折によって確認し、さらに試料界面に反応生成物が観察された試料についてはその部分の X 線回折を行なって反応生成物を同定した。

III. 実験結果

反応後の試料界面の一例として ZrO₂(8 mol%Y₂O₃)/Fe₂O₃ 反応対の切断面を Photo.1 に示す。反応対の種類により反応層の様子はかなり異なるが、一般に反応層は固体電解質側、酸化物側いずれの側にも生成する。固体電解質の未反応部分は白色ないし淡黄色であり、固体電解質内の反応層は Fe_xO の場合は黒色、Fe₂O₃ の場合は褐色に着色していた。

Photo.1 Typical cross-sectional view of a reaction couple. [ZrO₂(8 mol%Y₂O₃)/Fe_xO couple reacted in a CO-CO₂ mixture at 1573 K for 1.8 ks.
1: Fe₂O₃ 2: reacted region 3: ZrO₂(8 mol%Y₂O₃)]

1. ZrO₂(15 mol%MgO)/Fe₂O₃, ZrO₂(15 mol%MgO)/Fe₂O₃ 反応対の反応形態

空气中における ZrO₂(15 mol%MgO)/Fe₂O₃ 反応対の 86.4 ks 反応後の界面近傍の組織写真、ならびに対応する EPMA 分析結果を Fig.1 に示す。固体電解質内の反応領域と未反応領域の区別は濃淡の差により明瞭であり、反応領域には多数の微細な気孔が生じている。EPMA 分析結果によれば、Zr は Fe₂O₃ 相内にわずかに拡散し、Mg はジルコニア相内の界面近傍ではほとんど検知されず、かえ

Fig.1 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in air at 1573 K for 86.4 ks and corresponding microstructure.

って Fe_2O_3 相内に少し入りこんだ領域で濃縮している。そして、脱 Mg の部分には Fe が高濃度で存在する。Mg が濃縮している部分是对应する組織写真からもわかるように明らかに別の相である。この相は反応時間の増加とともに Fe_2O_3 相内に成長し、しだいに Fe_2O_3 相内部に移動する傾向があった。この相を同定するために、試料界面から Fe_2O_3 側に約 200 μm の部分で界面に平行に切断してこの部分の X 線回折を行なうと、 Fe_2O_3 および MgFe_2O_4 のものと思われる回折ピークが得られた。 MgFe_2O_4 の回折ピークは Fe_3O_4 のものと類似しているため、X 線回折結果だけでは判別が困難であるが、空気中では Fe_3O_4 は熱力学的な安定相でないこと、また Mg が高濃度で存在することが EPMA 分析から明らかなることから、この相はマグネシオフェライト相 (MgFe_2O_4) であると思われる。

$\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_x\text{O}$ 反応対の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス ($\text{CO}/\text{CO}_2=1$) 雰囲気における 28.8 ks 反応後の界面近傍の組織写真を Photo.2 に示す。 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対の場合と比べ反応時間を短かくしたのは、 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_x\text{O}$ 反応対の方が激しく反応するためである。写真から明らかなように、ジルコニア側界面に局部的に気孔が集中し、また反応層と未反応層が明瞭に識別できた。同じ反応対を 7.2 ks 反応させた場合に観察される変色域の広さは 28.8 ks 反応させた場合に比べて約 1/2 であった。

Photo.2 Microstructure of $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_x\text{O}$ interface reacted in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture at 1573 K for 28.8 ks.

EPMA 分析結果を Fig.2 に示す。Zr は Fe_xO 界面で急に減少し Fe_xO 相中に拡散する。Mg はジルコニア界面近傍のジルコニア中ではほとんど消失しているが、 Fe_xO 相中でまたわずかに濃度が増加している。Fe は脱 Mg のジルコニア相中にかなり多量に拡散している。 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合と同様、ジルコニア相内で Fe の存在と脱 Mg が対応していることはいずれの場合も Mg と Fe が非常に置きかわりやすいことを示しているものと思われる。

Fig.2 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture at 1573 K for 172.8 ks.

2. $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応時の反応形態

$\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応時の空気雰囲気における 172.8 ks 反応後の界面近傍の組織写真を **Photo.3** に示す。この場合、ジルコニア相界面にそって粒界に微細な気孔が生成した。また、反応時間が増加するとともに気孔は粗大化し、気孔が集中している粒界域も広がった。

EPMA 分析結果を **Fig.3** に示す。Zr は Fe_2O_3 相に拡散し、また Fe もジルコニア相中に拡散する。後に述べる $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応時と比較すると $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応時の方が拡散域が広がった。

$\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応時の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス ($\text{CO}/\text{CO}_2=1$) 雰囲気における 28.8 ks 反応後の界面近傍の組織写真を **Photo.4** に示す。この場合、特徴的な現象として、 Fe_2O_3 相中に界面に平行な帯状組織が観察された。**Photo.5** に、Zr-Lα 線像、Ca-Kα 線像および Fe-Kα 線像を示す。この帯状部分は Zr-Lα 線像から Zr 濃縮帯であること、Ca-Kα 線像および Fe-Kα 線像から Ca が若干存在し Fe が存在しないことが判明したので、これは反応前の $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})$ 界面が残存したと思われる。この帯状組織と反応後の界面との距離は 7.2 ks 後では約

10 μm、28.8 ks 後では約 20 μm であるから、放物線則にしたがって界面そのものが移動しているものと思われる。

EPMA 分析結果を **Fig.4** に示すが、この分析結果にも

Fig.3 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in air at 1573 K for 172.8 ks.

$\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})$ | Fe_2O_3

Photo.3 Microstructure of $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in air at 1573 K for 172.8 ks.

$\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})$ | Fe_2O_3

Photo.4 Microstructure of $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture at 1573 K for 28.8 ks.

Photo.5 X-ray microanalyses of $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture at 1573 K for 28.8 ks.

(a) $\text{Zr}\cdot\text{La}$ ray image (b) $\text{Fe}\cdot\text{K}\alpha$ ray image (c) $\text{Ca}\cdot\text{K}\alpha$ ray image

Fig.4 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ mixture at 1573 K for 28.8 ks.

上記の帯状組織の存在が明瞭に現われている。そして Fe_2O_3 相中に Zr と Ca が、ジルコニア相中には Fe が拡散している。また、 $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2(15 \text{ mol}\% \text{CaO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対のいずれの場合も Ca 濃度は界面近傍のジルコニア相側で低く低下した。

3. $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対の反応形態

$\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対の空气中、172.8 ks 反応後の界面近傍の組織写真を Photo.6 に示す。この反応対では反応時間が変化しても他の反応対で見られるようなジルコニア組織の変化は見られなかった。EPMA 分析結果を Fig.5 に示す。Zr, Y は Fe_2O_3 相中に、また Fe はジルコニア相中に拡散するが、いずれも低濃度である。

$\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス ($\text{CO}/\text{CO}_2=1$) 雰囲気における、7.2 ks 反応後の界面近傍の組織写真を Photo.7 に示す。この場合もジルコニア組織に変化は認められなかったが、他の反応対の場合より反応時間が短いにもかかわらず、ジルコニア相内全体が黒色に変色していた。同じ反応対で 1.8 ks 反応させた場合

Photo.6 Microstructure of $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in air at 1573 K for 172.8 ks.

Fig.5 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface reacted in air at 1573 K for 172.8 ks.

(Photo.1)にも Fe が拡散している黒色に変色した部分は他の反応対に比べて著しく広がった。EPMA 分析結果を Fig.6 に示す。 Fe_2O_3 相に拡散する Zr, Y 濃度は低く、またジルコニア相中の拡散領域が広いにもかかわらず Fe 濃度そのものは低かった。このことは $\text{ZrO}_2(8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ 中を Fe は非常に拡散しやすいことを示しているものと思われる。

Photo.7 Microstructure of $\text{ZrO}_2(8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_x\text{O}$ interface reacted in a CO-CO_2 mixture at 1573 K for 7.2 ks.

Fig.6 EPMA line-scanning profiles across $\text{ZrO}_2(8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Fe}_x\text{O}$ interface reacted in a CO-CO_2 mixture at 1573 K for 7.2 ks.

IV. 考 察

幸塚ら⁽⁴⁾はジルコニア系固体電解質と鉄酸化物の反応について、「 Fe , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 はほとんどジルコニアと反応せず、ジルコニアを浸食するのは主として FeO によるものである。また浸食性はジルコニアの種類によって大きく異なり、もっとも耐食性の優れているのは MgO で安定化したジルコニアで続いて CaO で安定化したもので、もっとも FeO に浸食されやすいのは Y_2O_3 で安定化したものである。ただし、 CaO で安定化したジルコニアに SiO_2 が不純物として含有されると著しく浸食されやすくなる。」と報告している。また Kawakami ら⁽⁵⁾は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ スラグ中では CaO で安定化したものより MgO で安定化したジルコニアの方が酸素分圧測定に適していることを示した。これらの結果は本実験の結果からみて妥当なものであるが、本実験結果は反応対により反応速度が異なるのみならず、反応にともなう安定化ジルコニア内部の組織変化や界面における反応生成物の生成の有無が非常に異なることを示している。これは ZrO_2 と Fe_xO , Fe_2O_3 の反応、また安定化剤である MgO , CaO , Y_2O_3 と Fe_xO , Fe_2O_3 との

反応の差がジルコニア系固体電解質の反応性の差となって現われたものと考えられる。

安定化ジルコニア系固体電解質と Fe_xO , Fe_2O_3 の反応速度については各種安定化ジルコニア中での Fe^{2+} , Fe^{3+} の拡散速度ないしは Fe_xO , Fe_2O_3 中での Zr^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} の拡散速度に関する知見が必要であるが、これらの定量的データについては報告例がなく、また本実験結果より正確に類推することが難しいため、詳しく考察することは困難である。したがって、ここでは MgO , CaO , Y_2O_3 と Fe_xO , Fe_2O_3 の二元系状態図⁽⁶⁾を通してその反応形態を考えてみることにする。

1. $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{CaO})$ と Fe_2O_3 , Fe_xO との反応

$\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図によれば、1573 K で MgO 側からマグネシオустタイト相、またマグネシオフィライト相との共存相、さらにマグネシオフィライト相になる。また、 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系は明らかに全率固溶である。一方、 $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系状態図によれば、中間相は存在しない。これら状態図から考えて、 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系ではマグネシオフィライトの生成を予測できる。実際、 MgO と Fe_2O_3 を接触させた場合に反応界面でマグネシオフィライトが生成すると報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。したがって、固体電解質中に MgO が 15 mol% 含まれている $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反応対でマグネシオフィライトの生成が見られたのであろう。しかし、マグネシオフィライトの層が $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{MgO})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面から時間とともに Fe_2O_3 中に移動していく現象が何に起因するかについては今のところ不明である。

2. $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{CaO})$ と Fe_2O_3 , Fe_xO との反応

$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-Fe}_x\text{O}$ 系状態図によれば、いずれの系も 1573 K で液相が存在する。 $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{CaO})$ と Fe_2O_3 , Fe_xO との反応ではともに $\text{ZrO}_2(15\text{mol}\%\text{CaO})$ 中の Fe が拡散している部分の粒界に気孔の集中が見られた。固体電解質中の CaO 濃度は 15 mol% であるのでおそらく液相は存在しないものと思われるが、 Fe が拡散している

部分では融点が低下し焼結が促進され粒界に気孔が集中したものと考えられる。

3. ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) と Fe_2O_3 , Fe_xO との反応

Y_2O_3 - Fe_2O_3 系状態図によれば、中間相として YFeO_3 , YFe_2O_4 相があるがマグネシオフェライトのような固溶域はない。固溶域が存在しない場合は拡散場に濃度勾配が生じず、体積拡散による物質移動が起こりにくい。したがって、成層固相反応による中間相の生成は ZrO_2 (15 mol% MgO) / Fe_2O_3 反応対で生成したマグネシオフェライトほどたやすくはないし、また Y_2O_3 濃度は ZrO_2 (15 mol% MgO) 中の MgO 濃度に比べて低いので ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) / Fe_2O_3 反応対で中間生成物が生成しなかったものと思われる。 Y_2O_3 - Fe_xO 系状態図はよくわかっていないが、類似していると思われる Y_2O_3 - NiO 系状態図には中間相は存在しないので ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) / Fe_xO 反応対でも中間相が見られなかったのであろう。

以上のごとく、安定化剤の差による反応形態の差は安定化剤である MgO , CaO , Y_2O_3 と Fe_2O_3 , Fe_xO との反応の差によってその概略を説明することができる。しかし、これらの反応は固体電解質の純度や焼結度の違いによって大きな影響を受けるものと思われ、ここでの実験結果をあまり微細に比較することはかえって妥当でない。また、ジルコニア系固体電解質を酸素センサーとして用いる場合に反応対の反応性がどのように測定起電力に影響するか、さらに反応性と酸素センサーの寿命の関係についてはほとんど不明であり、これについては今後の研究課題である。

V. 総 括

15 mol% MgO , 15 mol% CaO , 8 mol% Y_2O_3 でそれぞれ安定化した 3 種類のジルコニア系固体電解質を 1573 K 空气中で Fe_2O_3 と、 CO - CO_2 混合ガス ($\text{CO}/\text{CO}_2=1$) 中で Fe_xO と反応させ、各種反応対の反応層を光学顕微鏡観察

および EPMA 分析により調べた。反応対の種類により反応性はそれぞれ異なったが、得られた結果は次のとおりである。

(1) 検討したジルコニア系固体電解質はいずれも Fe_2O_3 よりも Fe_xO と激しく反応し、 ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) と Fe_xO の反応が著しかった。

(2) ZrO_2 (15 mol% CaO) / Fe_2O_3 , ZrO_2 (15 mol% CaO) / Fe_xO 反応対では界面近傍の ZrO_2 (15 mol% CaO) 相の粒界に気孔が集中し粗大化した。

(3) ZrO_2 (15 mol% CaO) / Fe_xO 反応対では Fe_xO 相内に反応前の界面が残存し、このことは反応の進行により界面が移動することを示している。

(4) ZrO_2 (15 mol% MgO) / Fe_2O_3 反応対では界面から少し離れた Fe_2O_3 相内にマグネシオフェライト (MgFe_2O_4) の生成が確認された。それ以外の組合せでは中間生成物は認められなかった。

(5) これらの反応対の反応性は対応する状態図にもとづいてかなりの程度まで推定することができる。

文 献

- (1) K. Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 379.
- (2) A. Kubik and C. B. Alcock : Metal Science J., **1** (1967), 19.
- (3) 横田 稔, 沢田和夫, 住田康寿, 森島邦彦 : 特許公報 昭 54-7596.
- (4) 幸塚善作, 片山 巖, 小坂博昭 : 日本鉱業会誌, **96** (1980), 477.
- (5) M. Kawakami, K. S. Goto and M. Matsuoka : Met. Trans. B, **11** (1980), 463.
- (6) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie : Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, (1964); Supplement (1969); Supplement (1975).
- (7) R. E. Carter : J. Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), 116.
- (8) S. L. Blank and J. A. Pask : J. Amer. Ceram. Soc., **52** (1969), 669.