



ZrO₂ + BaO + P₂O₅ 系の固相平衡と ZrO₂ + 14.55mol%BaO + 3 mol%P₂O₅ 電解質の電気電導度

岩瀬 正則*・北口 仁*²

Compatibility Relation of the System ZrO₂ + BaO + P₂O₅
and the Electrical Conductivities of ZrO₂ + 14.55mol%BaO + 3mol%P₂O₅ Solid Electrolyte

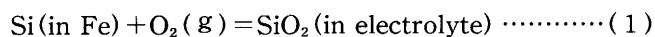
Masanori IWASE and Hitoshi KITAGUCHI

Synopsis : The phase relation of the system ZrO₂ + BaO + P₂O₅ was investigated at 1673K. Seven compatibility triangles were detected, (1) BaO · ZrO₂ + 3BaO · P₂O₅ + 10BaO · 3P₂O₅, (2) ZrO₂ + BaO · ZrO₂ + 3BaO · P₂O₅, (3) ZrO₂ + 3BaO · P₂O₅ + 7BaO · ZrO₂ · 3P₂O₅, (4) ZrO₂ + 7BaO · ZrO₂ · 3P₂O₅ + BaO · ZrO₂ · P₂O₅, (5) ZrO₂ + BaO · ZrO₂ · P₂O₅ + BaO · 4ZrO₂ · 3P₂O₅, (6) ZrO₂ + ZrO₂ · 2P₂O₅ + ZrO₂ · P₂O₅, (7) ZrO₂ · P₂O₅ + ZrO₂ · P₂O₅ + BaO · 4ZrO₂ · 3P₂O₅. In addition to the phase diagram studies, the electrical conductivities of ZrO₂ + 14.55 mol% BaO + 3 mol% P₂O₅ electrolyte were measured to find a suitable three-phase electrolyte for rapid determinations of phosphorus in hot metal.

Key words : phase relation ; electrical conductivity ; phosphorous ; hot metal ; zirconia ; sensor.

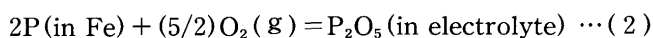
1. 緒言

著者らは、先に、ジルコニア系3相電解質を用いると溶銑中のシリコン濃度迅速測定用電気化学センサが設計出来ることを示した¹⁾。シリコンセンサ用ジルコニア系3相電解質はZrO₂ + MgO + SiO₂ 3元系中の3相共存を利用するものであり、著者らが開発した3相電解質はZrO₂ (monoclinic) とZrO₂-MgO固溶体 (cubic) および2MgO · SiO₂の3相からなっている。気相を含まない3成分系で、3固相が共存する時の熱力学的自由度は1であるから、3相電解質中のSiO₂の活量は温度のみの関数となる。この3相電解質と溶銑間の局部平衡は、



と表せるが、電解質中のSiO₂の活量が規定されているので、3相電解質中のZrO₂-MgO固溶体 (酸素イオン電導体) によって、電解質/溶銑界面の酸素分圧を測定することにより、結果的には、溶銑中のシリコン活量を測定出来ることになる。

同じ原理を溶銑中燐濃度迅速測定用電気化学センサ²⁾に応用するには、



の局部平衡が、溶銑/3相電解質界面で成立するように、

ZrO₂ + MO + P₂O₅ 3成分系 (M = アルカリ土類金属) から、適切な3相共存領域を選ばばよい。

この際、電解質中のP₂O₅の活量は、溶銑中の燐と酸素から規定されるP₂O₅の活量よりも低いことが望ましい。3相電解質中のP₂O₅の活量が、溶銑中のP₂O₅よりも高ければ、3相電解質を溶銑中へ浸漬すると電解質中のP₂O₅が、溶銑/電解質界面で分解し、燐センサの誤差要因の1つになりうる。

そこで、著者らは、P₂O₅の活量が出来る限り低い3相電解質を探索することを目的として、先に、ZrO₂ + MgO + P₂O₅ 3元系³⁾およびZrO₂ + CaO + P₂O₅ 3元系⁴⁾の相平衡関係を求めた。

本報では、ZrO₂ + MgO + P₂O₅ 3元系やZrO₂ + CaO + P₂O₅ 3元系よりもP₂O₅の活量が低いと考えられるZrO₂ + BaO + P₂O₅ 3元系の固相平衡を求め、それを元に、3相電解質としての可能性が最も高いものを選び出し、その見かけの電導度を測定したので、報告する。

2. 実験方法

2・1 固相平衡実験

固相平衡実験に用いた出発材料は市販試薬特級のZrO₂、BaO、BaCO₃、(NH₄)₂HPO₄、および自家合成したBaP₂O₆である。BaP₂O₆は、BaOと(NH₄)₂HPO₄を所定のモル比

平成4年6月3日受付 平成4年9月4日受理 (Received on June 3, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)

* 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

* 2 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

1 : 2 に混合し、大気中白金るつぽ内で100℃×5時間、つづいて300℃×1時間加熱した後、900℃まで徐熱して均一液相とし、これを水冷銅板上へ急冷して合成した。

それぞれの出発試料を所定のモル比に精秤、混合したのち、銅製ダイスを用いて100kg/cm²の圧力で円盤状(直径10mm、厚さ3～7mm)に成型した。これをムライトまたはアルミナるつぽ内に装入し、大気中で800℃まで徐熱し、12時間以上保持したのち急冷した。得られた試料をアルミナ乳鉢中で粉碎混合し、再び銅製ダイスを用いて100kg/cm²の圧力で円盤状(直径10mm、厚さ3～7mm)に成型し、アルミナるつぽ内へ装入した。試料を実験温度1673Kまで昇温し、大気中で60時間以上平衡させたのち急冷した。なお予備実験により本研究で採用した試料作成方法によれば1673Kでは24時間で十分平衡に達することを確認している。

生成相は、X線ノレルコ分析により同定した。また、るつぽ底には試料と同一組成の粉末を敷いて、るつぽと試料が直接接触するのを避けた。ただしBaO濃度が高く、バルク組成がBaO-BaO・ZrO₂-10BaO・3P₂O₅三角形形に入るものは、試料とアルミナるつぽとの反応が顕著に認められ、相平衡を決定するには至らなかった。また試料のバルク組成は、液相が生じない範囲に限ることとした。

2・2 電導度測定

電導度測定用試料の組成はZrO₂+14.55mol%BaO+3mol%P₂O₅である。後に述べるように、この組成では、試料はZrO₂ (monoclinicまたはtetragonal)、BaZrO₃ (cubic)と、Ba₃P₂O₈の3相から成っている。試料は直径20mm、厚さ10mmの円盤状であり、試料作成手順は、相平衡実験と同様である。

この試料の平端面両面に白金ペーストを均一に塗布し、1273Kで焼きつけて試料電極とした。この試料に2枚のアルミナ円盤と、スプリングを用いて2本の白金リード線を押しつけ、電導度測定に供した。

電導度測定は周波数1000Hzの交流2端子法により行ない、雰囲気中の酸素分圧は、O₂またはAr+O₂混合ガス、あるいは773K～923Kに加熱したMgで脱酸したArにより調整した。雰囲気中の酸素分圧は、ガス清浄系内に設けたジルコニア式酸素センサ⁵⁾により測定した。

3. 実験結果および考察

3・1 1673K おける固相平衡

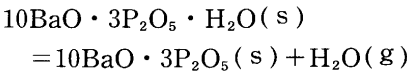
Table 1 に実験結果を示す。以下、複合酸化物についてはTable 1 に示した略号を用いることにする。

生成相の同定にはASTMカードを利用した。Table 1 に示すように、バルク組成を種々変化させたが、ZrO₂+BaO 2元系の場合には2つの固相が、ZrO₂+BaO+P₂O₅ 3元系の場合には3つの固相が生成しており、ギブスの相律と矛盾しないことがわかる。

生成相のうちB₁₀P₃・H₂Oは、B₁₀P₃が冷却中に大気中の湿分と反応して生成したものと考えられる。これを確認するため以下の実験を行なった。

(i) BaOと(NH₄)₂HPO₄を所定のモル比に混合し、BPと同様の手法によってB₁₀P₃を合成しようとしたが、生成した相はB₁₀P₃ではなく、B₁₀P₃・H₂Oであった。

(ii) このB₁₀P₃・H₂Oを十分に脱水したアルゴン中で1673Kまで加熱し、熱天秤を用いて、重量変化を追跡したところ、



の反応の進行に相当する重量減少が認められた。

(iii) つぎに、これを1673Kから冷却すると、逆に、

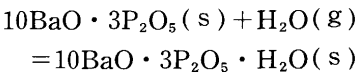


Table 1. Experimental results at 1673K.

No	Bulk Composition			Starting Material	Phases Present after Treatment
	X _{ZrO₂}	X _{BaO}	X _{P₂O₅}		
7	0.700	0.300		Z+B	Z+BZ
33	0.850	0.150		Z+BC	Z+BZ
1	0.650	0.315	0.035	Z+B+BP	Z+BZ+B ₃ P
15	0.270	0.620	0.110	Z+B+BP	Z+BZ+B ₃ P
23	0.650	0.200	0.150	Z+BC+P	Z+B ₇ ZP ₃ +BZP
28	0.040	0.700	0.260	Z+BC+P	B ₃ P+B ₇ ZP ₃
29	0.100	0.710	0.190	Z+BC+P	BZ+B ₁₀ P ₃ ・H ₂ O+B ₃ P
30	0.600	0.150	0.250	Z+BC+P	Z+BZP+BZ ₄ P ₃
31	0.675	0.050	0.275	Z+BC+P	Z+BZ ₄ P ₃ +Z ₂ P
32	0.550	0.050	0.400	Z+BC+P	BZ ₄ P ₃ +Z ₂ P+ZP

Z : ZrO₂ B : BaO
BC : BaCO₃ BP : BaO・P₂O₅
BZ₄P₃ : BaO・4ZrO₂・3P₂O₅ Z₂P : 2ZrO₂・P₂O₅
BZ : BaO・ZrO₂ ZP : ZrO₂・P₂O₅
P : (NH₄)₂HPO₄ B₇ZP₃ : 7BaO・ZrO₂・3P₂O₅
B₁₀P₃・H₂O : 10BaO・3P₂O₅・H₂O

に相当する重量増加が認められた。

以上から、冷却後の試料中に認められたB₁₀P₃・H₂Oは、1673KではB₁₀P₃であったと考えてよいことがわかる。1673Kにおける相平衡関係を図示すると、Fig. 1 のようになる。Fig. 1 では各相間の相互溶解度は無視できるものとしている。

Fig. 1 に示すように、ZrO₂+BaO+P₂O₅系ではZrO₂を頂点とする3相共存三角形が広い組成範囲にわたって存在する。つまり、ZrO₂は活量が1の状態、種々の磷酸塩と共存出来るわけであり、ZrO₂とP₂O₅の間に働く化学的親和力は、BaOとP₂O₅の間に働くそれよりもはるかに小さいことを示している。

Fig. 2 には、先に著者らが決定したZrO₂+CaO+P₂O₅ 3

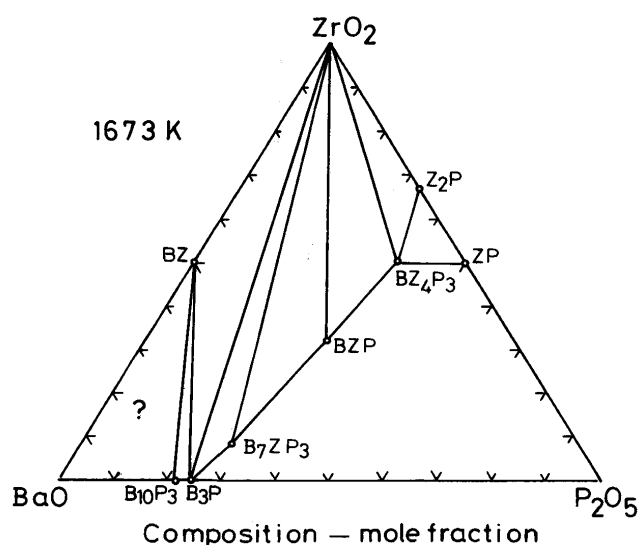


Fig. 1. Compatibility relation of the system ZrO₂+BaO+P₂O₅ at 1673K. The region, B₃P-B₇ZP₃-BZP-BZ₄P₃-ZP-P₂O₅, was not investigated in this study.

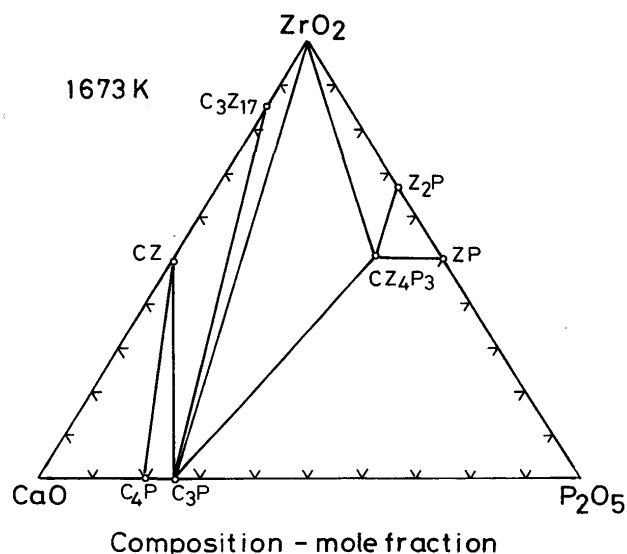


Fig. 2. Compatibility relation of the system ZrO₂+CaO+P₂O₅ at 1673K after Iwase and Kitaguchi³⁾. The region, C₃P-CZ₄P₃-ZP-P₂O₅, was not investigated in this study.

元系の固相平衡を示す³⁾。図中C₃Z₁₇はいわゆる安定化ジルコニアであるが、ここでもFig. 1と同様に固溶度は無視して図示してある。ZrO₂+BaO+P₂O₅系の固相平衡はZrO₂+CaO+P₂O₅系のそれによく似ているが、ZrO₂+CaO+P₂O₅系ではC₃PとCZ₄P₃の間に複合化合物が存在しないのに対し、ZrO₂+BaO+P₂O₅系ではB₃PとBZ₄P₃の間に2つの3元複合化合物(B₇ZP₃とBZP)が存在する。これはZrO₂+BaO+P₂O₅系におけるP₂O₅の活量は、一般にZrO₂+CaO+P₂O₅系のそれよりも低く、したがってZrO₂+BaO+P₂O₅系の3相電解質が、ZrO₂+CaO+P₂O₅系3相電解質よりも熱力学的に安定であることを示している。

次に、Fig. 1 に示した固相平衡から、燐センサ用3相電解質を探索する。

まず、Fig. 1 に示した固相平衡から、ZrO₂+BaO+P₂O₅系には以下の3相共存領域があることがわかる。

- ① BZ+B₃P+B₁₀P₃
- ② ZrO₂+BZ+B₃P
- ③ ZrO₂+B₃P+B₇ZP₃
- ④ ZrO₂+B₇ZP₃+BZP
- ⑤ ZrO₂+BZP+BZ₄P₃
- ⑥ ZrO₂+Z₂P+BZ₄P₃
- ⑦ Z₂P+ZP+BZ₄P₃

以上の3相共存は、①、②……の順にP₂O₅の活量が高くなっており、P₂O₅の活量が最も低いのは、①BZ+B₃P+B₁₀P₃3相共存である。ところが、①の3相のうち、B₁₀P₃は先に述べたように吸湿性が強く、センサ用3相電解質としては取扱に問題がある。

そこで、以下に②ZrO₂+BZ+B₃Pの3相共存について、3相電解質としての可能性を考察する。⑥の3相のうち、B₃PについてはOhshita *et al.*⁶⁾がBa²⁺イオン電導体であると報告している。またBZについては、CZ (立方晶/ペロブスカイト構造)が酸素イオン電導体であることから⁷⁾、同じ結晶構造を持つBZも酸素イオン電導体である可能性が非常に高いものと考えられる。

そこで、電導度測定は、このZrO₂+BZ+B₃P3相共存体について行なうこととし、3相共存電解質のバルク組成はZrO₂+14.55mol%BaO+3mol%P₂O₅とした。

3・2 電導度測定

3・2・1 ZrO₂+15mol%CaOの電導度

本研究で採用した交流2端子法による電導度測定には、試料と電極間の接触抵抗、白金リード線の抵抗あるいは試料の気孔率など種々の誤差要因が考えられる。そこで、本測定方法の妥当性を検討することを目的として、従来から立方晶1相のいわゆる安定化ジルコニア固体電解質であることが知られているZrO₂+15mol%CaO固溶体の電気電導度を酸素分圧1atmにおいて測定した。測定結果をFig. 3に示すが、本研究結果は、Dixonら⁸⁾の値と非常によく一致しており、測定方法に起因する誤差は無視出来ることを示し

ている。

3・2・2 ZrO₂+15mol%BaOの電導度

つぎに、酸素分圧 1 atmにおいて上記組成の試料の電導度を測定した。Fig. 2 より、この組成の試料はZrO₂+BZの 2 相共存になっていることがわかる。

この測定結果も Fig. 3 に示す。電導度はアレニウス型の温度依存性を示し、イオン電導体であることを示している。この 2 相共存体の電気電導度は熱履歴を示し、1123 K～1473 Kの温度範囲において、昇温時と降温時で異なる電気電導度が得られた。この現象は、いわゆる部分安定化ジルコニアについてはよく知られており、斜方晶→正方晶変態が遅いことが原因である⁹⁾。

バルク組成が15mol%BaOのZrO₂+BZ 2 相共存体の電導度がFig. 4 に示すようなジルコニア系固体電解質に特有の熱履歴を示したこと、およびBZはこの温度範囲では変態しないことから、ZrO₂+BZ 2 相共存体の見かけの電導度を支配しているのは、主としてZrO₂であると考えられる。ただし、本研究の測定対象としたZrO₂+BZ 2 相共存体中のZrO₂とBZの比率は15/35(モル比)であることに注意する必要がある。つまり、ZrO₂+BZ 2 相共存体中のBZの比率が増えれば、BZが見かけの電導度を支配する場合もありうる。

この試料の電気電導度はZrO₂+15mol%CaOよりも約 2 桁低い値を示しているが、これは、Ba²⁺イオンのイオン半径がCa²⁺イオンのそれよりも大きいことから、ZrO₂中へのBaOの固溶解度が小さく、従って、酸素イオン空孔濃度が小さいことによるものと考えられる。

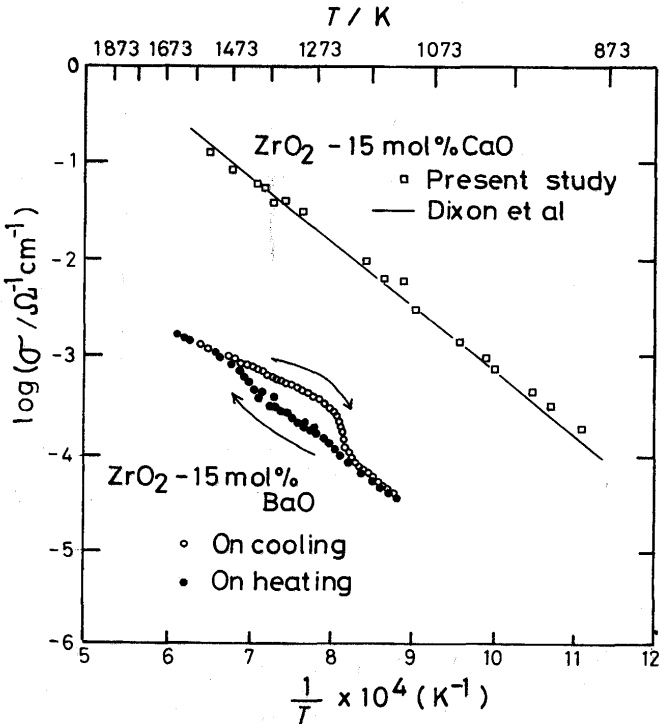


Fig.3. Electrical conductivities of ZrO₂+15mol%CaO solid electrolyte and ZrO₂+15mol%BaO solid electrolyte.

3・2・3 ZrO₂+14.55mol%BaO+ 3 mol%P₂O₅の電導度

つぎに、上記バルク組成の試料の電導度を測定した。Fig. 1によれば、この組成は、Z+BZ+B₃P3相共存域内にある。実際、X線回折により、所定の 3 相から成ることを確認した。

この測定結果をFig. 4 に示す。ここでも電導度はアレニウス型の温度依存性を示し、イオン電導体であることを示している。この試料の電導度もZrO₂+15mol%BaOと同様に熱履歴を示し、1273 K～1473 Kの温度範囲において、昇温時と降温時で異なる電導度が得られた。この挙動は既述したようにジルコニア系固体電解質に特有のものである。従って、この電解質の見かけの電導度を決定しているのは、主としてZrO₂であると考えられる。Fig. 4 には、比較のため著者が先に報告したZrO₂+14.55mol%CaO+ 3 mol% P₂O₅の 3 相電解質の電導度も示した。ZrO₂+BaO+P₂O₅系の 3 相電解質はZrO₂+CaO+P₂O₅系の 3 相電解質よりも約 2 桁低い電導度を示し、熱力学的安定性については、ZrO₂+CaO+P₂O₅系の 3 相電解質に優れるものの、電解質としては取扱にくいことを示している。

3・2・4 ZrO₂+14.55mol%BaO+ 3 mol%P₂O₅の電導度に及ぼす酸素分圧の影響

電導度に及ぼす酸素分圧の影響を調査した。測定温度は、電導度が熱履歴を示さない1623 Kを選んだ。結果をFig. 5 に示すが、10⁻²atm以下の酸素分圧では、電導度は酸素分圧に依存しない。このことから、ZrO₂+BaO+P₂O₅系の 3 相電解質は、溶銑中の酸素分圧下での電子電導は比較的小さいと

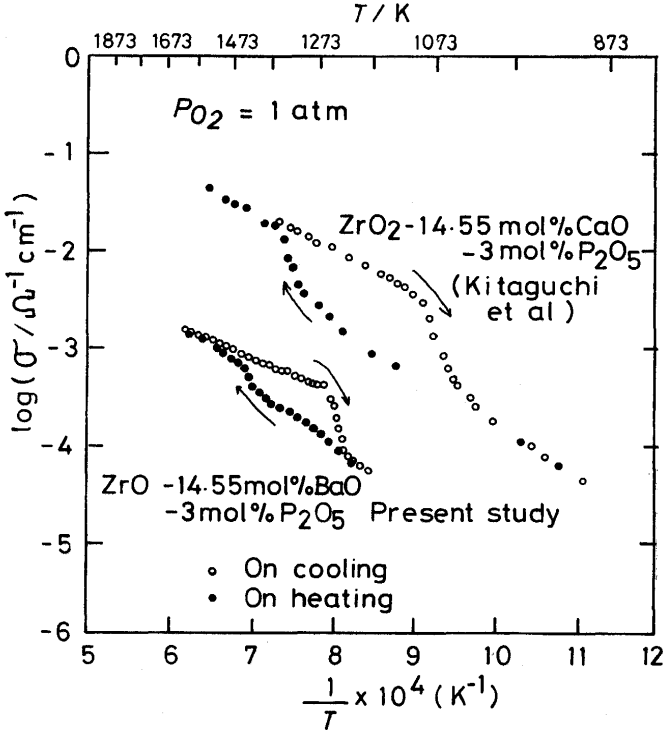


Fig.4. Electrical conductivities of ZrO₂+14.55mol%BaO +3mol%P₂O₅ in comparison with those of ZrO₂+15mol%BaO.

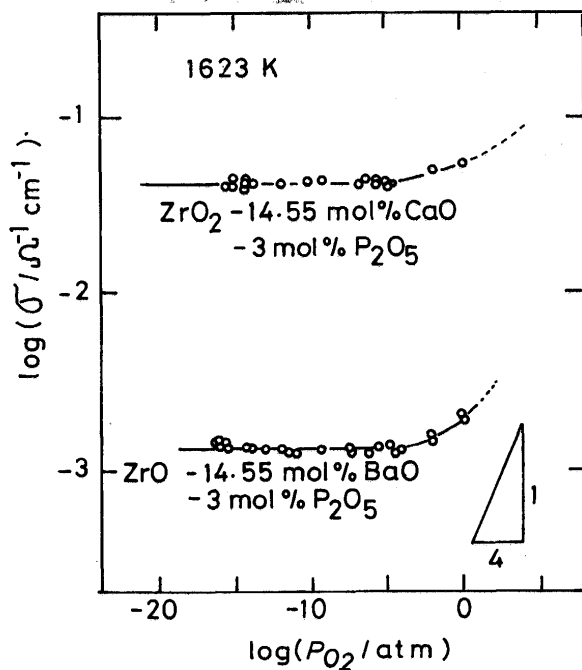


Fig.5. Electrical conductivities of ZrO₂+14.55mol%BaO+3mol%P₂O₅ solid electrolyte as the function of oxygen partial pressure, in comparison with those of ZrO₂+14.55mol%CaO+3mol%P₂O₅ after Iwase and Kitaguchi³⁾.

考えられる。Fig. 5 には比較のため、ZrO₂+14.55mol%BaO+ 3 mol%P₂O₅の測定結果も示したが、電導度が酸素

分圧に依存しない酸素分圧の範囲は、両者間でさほどの差がないことがわかる。

4. 結言

ZrO₂+BaO+P₂O₅系の固相平衡関係を1673Kにおいて求めたところ、この系で、3相電解質の可能性が高いのはZ+BZ+B₃P3相共存体であることがわかった。ただし、この3相電解質の電導度はZrO₂+CaO+P₂O₅系3相電解質よりも約2桁電導度が低いという欠点を持つ。

文 献

- 1) M. Iwase, H. Abe and H. Iritani: Steel Research, 58 (1988), p. 433
- 2) 藤原弘康, 新矢靖夫, 岩瀬正則: 材料とプロセス, 3 (1990), p. 105
- 3) M. Iwase and H. Kitaguchi: High Temperature Materials and Processes, 8 (1989), p. 107
- 4) M. Iwase, E. Ichise and H. Kitaguchi: Steel Research, 57 (1986), p. 436
- 5) M. Iwase and T. Mori: Can. Met. Quart., 19 (1980), p. 285
- 6) H. Ohshita, H. Fujiwara and M. Iwase: Steel Research, 62 (1991), p.427
- 7) D. Janke: Met. Trans., 12B (1982), p. 227
- 8) J. M. Dixon, L. D. LaGrange, U. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter Jr.: J. Electrochem. Soc., 119 (1963), p. 276
- 9) 例えば, S.Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato: J. Mat. Sci., 20 (1985), p. 4593