

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2010AM0013 実験課題名 Title of experiment 中性子線回折による酸素ポンプ素子(YSZ)の劣化過程の検討 実験責任者名 Name of principal investigator 内田 勝秀 所属 Affiliation エスティー・ラボ株式会社	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 実施日 Date of Experiment 平成22年11月12日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

本実験に供した試料を下記の表に示す。

**表 実験に供した試料;YSZ酸素ポンプ素子(イットリア部分安定化ジルコニア)**

試料名	組成等	運転時間	備考
YSZ P 0	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	0hr	NRD:粉末で測定 XRD:粉末で測定
YSZ P 200	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	200hr	
YSZ P 1000	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	1000hr	
YSZ C 0	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	0hr	NRD:粉碎状で測定 XRD:粉末で測定
YSZ C 200	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	200hr	
YSZ C 1000	Zr:Hf:Y(0.869:0.011:0.120)	1000hr	

※ 所定の運転時間経過後、王水によりYSZ素子表面の白金膜を除去し、十分に水洗後105°Cで24hr乾燥した。

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)  
 Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

**1. 背景と目的**

酸素分圧制御装置に使用している酸素イオン伝導体であるイットリア部分安定化ジルコニア管を酸素ポンプ素子(YSZ素子)として使用している。

このYSZ素子が使用中に変色し、さらにクラックが生じ、破壊に至る現象が発生しているため、YSZ素子劣化原因の解明と対応策を見出し、酸素分圧制御装置の信頼性向上を図る必要がある。この劣化原因解明のため、YSZ素子の中性子及びX線による結晶構造解析から、使用条件による劣化状態を評価する。

また、X線回折及び中性子回折による結晶構造解析を補間するため、走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察、エネルギー分散型蛍光X線分析法(EDX)による元素組成測定、仮焼による重量変化の検討などを行った。

## 2. 実験方法及び結果

### 2.1 酸素分圧制御装置長時間運転後のYSZ素子試料作成

図1に示すエスティー・ラボ(株)社製酸素分圧制御装置を用い、表1に示す条件で所定の時間運転後、王水によりYSZ素子表面の白金膜を除去し、十分に水洗後105°Cで24hr乾燥し、試料とした。調整した試料の外観を図2に示す。運転時間の経過により白色→茶褐色→黒褐色に変化した。また、上記の試料作成は各運転時間について2回行い、第1回目試料を「P」、第2回目試料を「C」としX線回折及び中性子回折に供した。なお、iMATERIAによる中性子回折には、P系試料は粉末状、C系試料はV試料管に充填できる大きさに破碎して測定を行なった。X線回折には、両試料ともメノウ乳鉢で十分に摩砕して測定した。

表1 酸素分圧制御装置の運転条件

運転温度	600°C	
印加電圧	DC 2V	
均熱ゾーン	約100mm	
運転時間	0, 200, 1000 hr	
試験雰囲気	素子外側	大気 ( $O_2 \doteq 21\%$ )
	素子内側	$1E-20 \text{ atm } O_2$

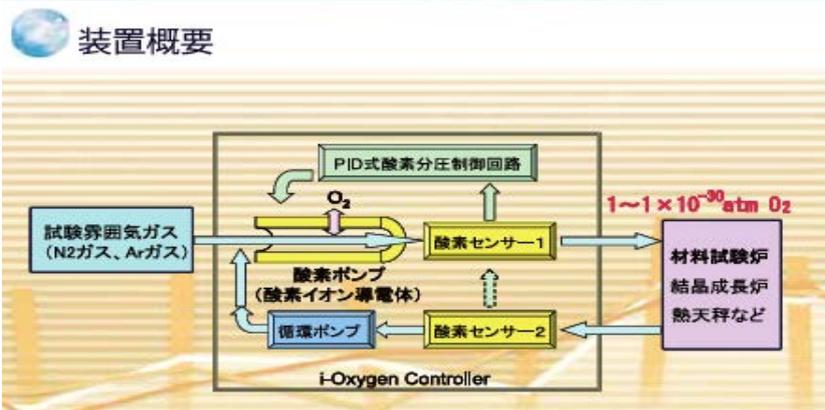


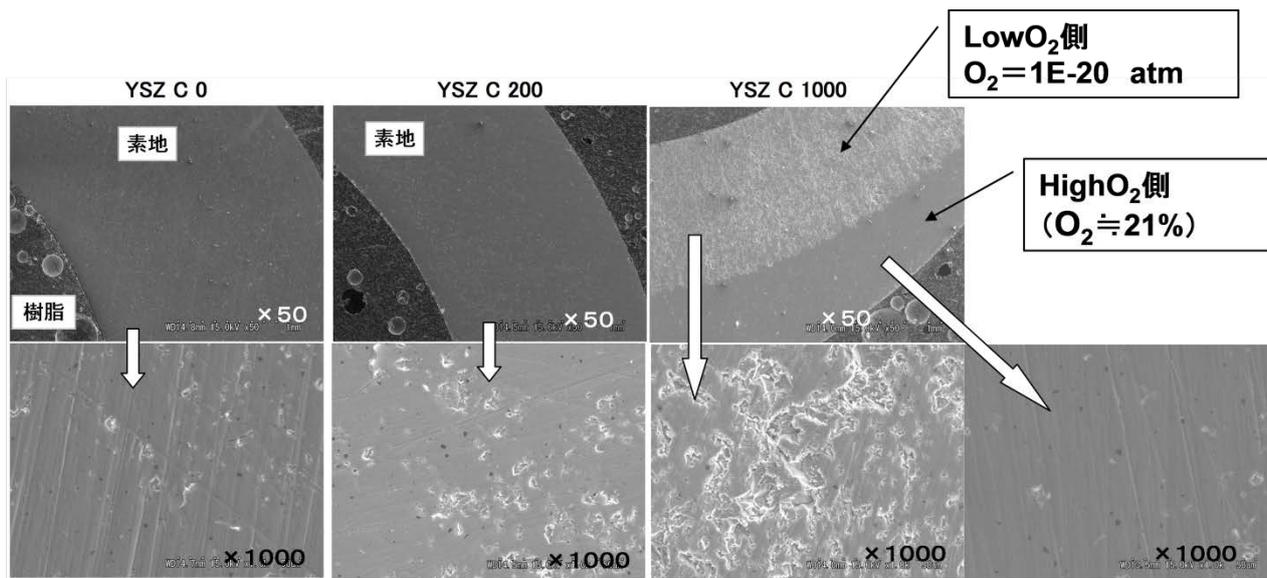
図1 エスティー・ラボ(株) 酸素分圧制御装置



図2 調整した試料の外観

### 2.2 走査型電子顕微鏡による組織観察

試料「C」系について長さ方向に垂直な面の組織観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。観察の結果を図3に示す。1000hr経過試料組織の内側と外側に大きな差異が見られる。内側の組織に多数の孔が観察され、これがYSZ素子破壊の直接の原因と推察された。



装置: 走査型電子顕微鏡 日立製作所製 HITACHI S-4300

図3 走査型電子顕微鏡によるYSZ素子の組織変化観察結果

### 2.3 仮焼による重量変化

部分安定化ジルコニアを酸素濃度計の使用条件のような高温還元雰囲気で使用するとジルコニアが還元されジルコニウムに変化することが知られている。本実験での条件は低酸素雰囲気であり還元雰囲気ではないが、各試料の仮焼による重量変化について検討した。各試料は、電気炉で室温～1050℃までを 100℃・hr<sup>-1</sup> で昇温し1hr保持後、放冷した。仮焼前後の重量変化を図4に示す。[C]系試料の 1000hr 運転試料のみが、約1%重量増した。また、同試料について TG-DTA 測定を行なった結果を図5に示す。590℃で発熱とともに約1%の重量増加が観察された。この重量増は、酸素原子として約0.07molに相当する。

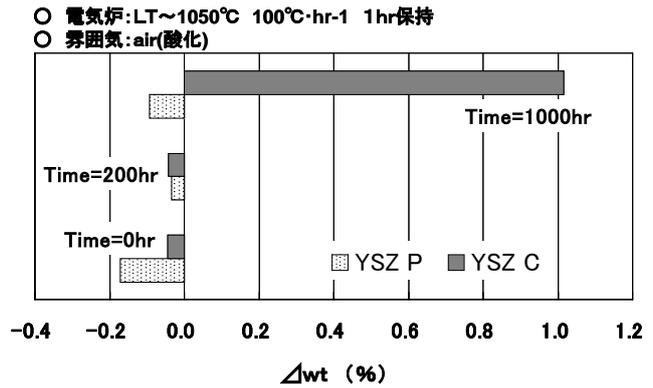


図4 仮焼による重量変化

### 2.4 粉末X線回折(XRD)測定

YSZ 素子の結晶相の確認と中性子線回折との差異を検討するため、各運転時間の YSZ 試料について粉末 X 線回折測定を行なった結果を図6に示す。各試料の回折プロファイルに大きな差異は見られなかった。また、結晶相の同定結果を図7に示す。試料の結晶相は、別途実施した蛍光 X 線分析による元素組成比 (mol%) [Zr:Y=0.880:0.120]とあわせ、RIO データベース SSCED に記載されている<sup>1)</sup> 8YSZ:8mol%イットリア安定化ジルコニアとほぼ同じものと推察された。

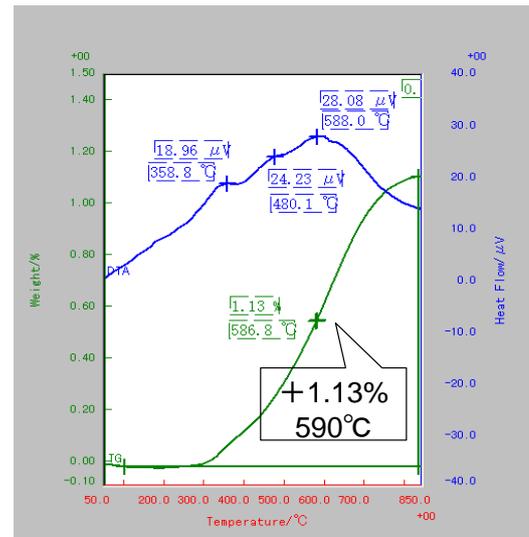
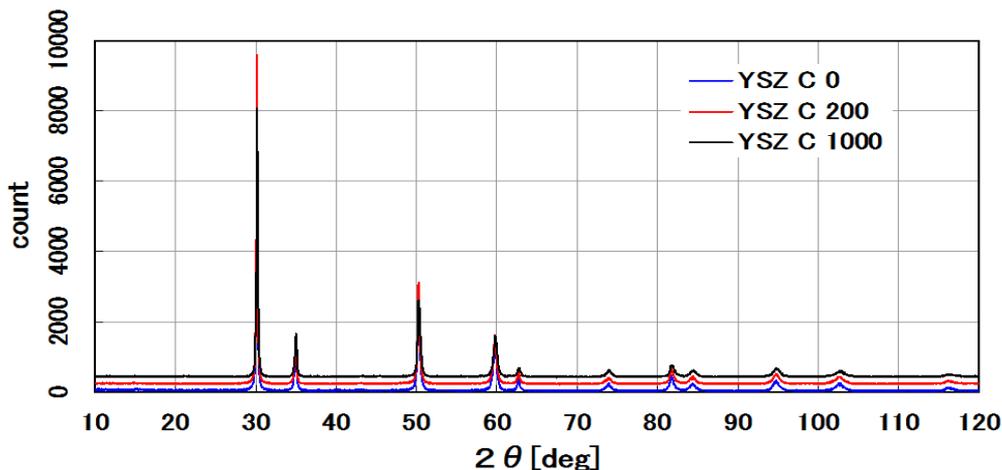


図5 TG-DTA測定結果



Goniometer	Ultima IV (ADS)	発散スリット	1/2°
Attachment	ASC-10	発散縦制限スリット	10.00mm
Monochromater	固定モノクロメータ(U4)	散乱スリット	1/2°
ScanningMode	2θ / θ	受光スリット	0.30mm
ScanningType	FT(0.02° /1sec)	モノクロ受光スリット	0.8mm
X-Ray	50kV/40mA		

図6 X線回折結果:試料 YSZ C 0,200,1000

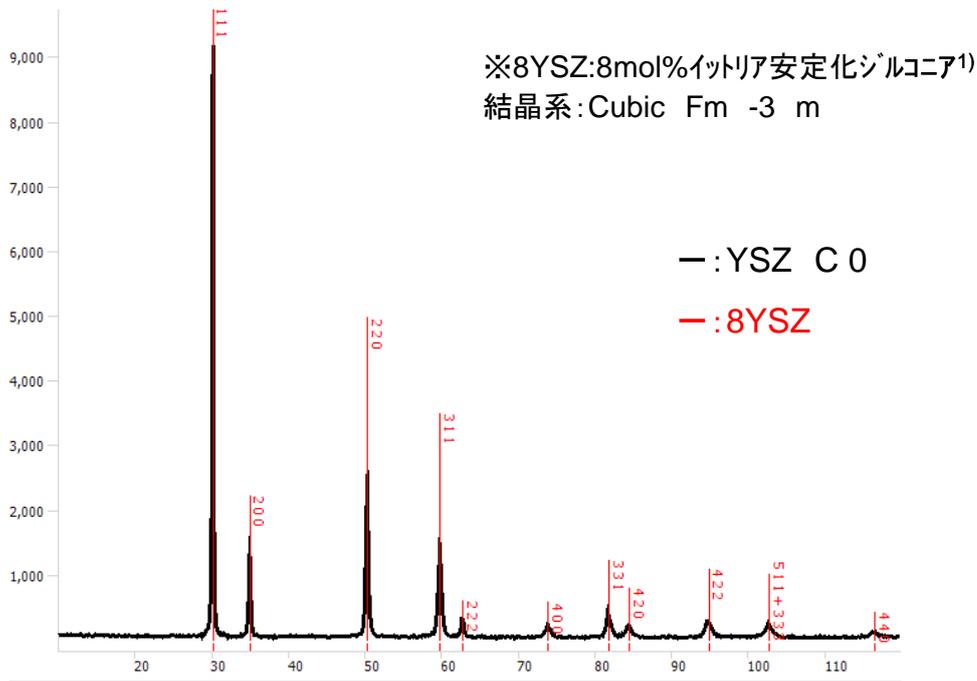
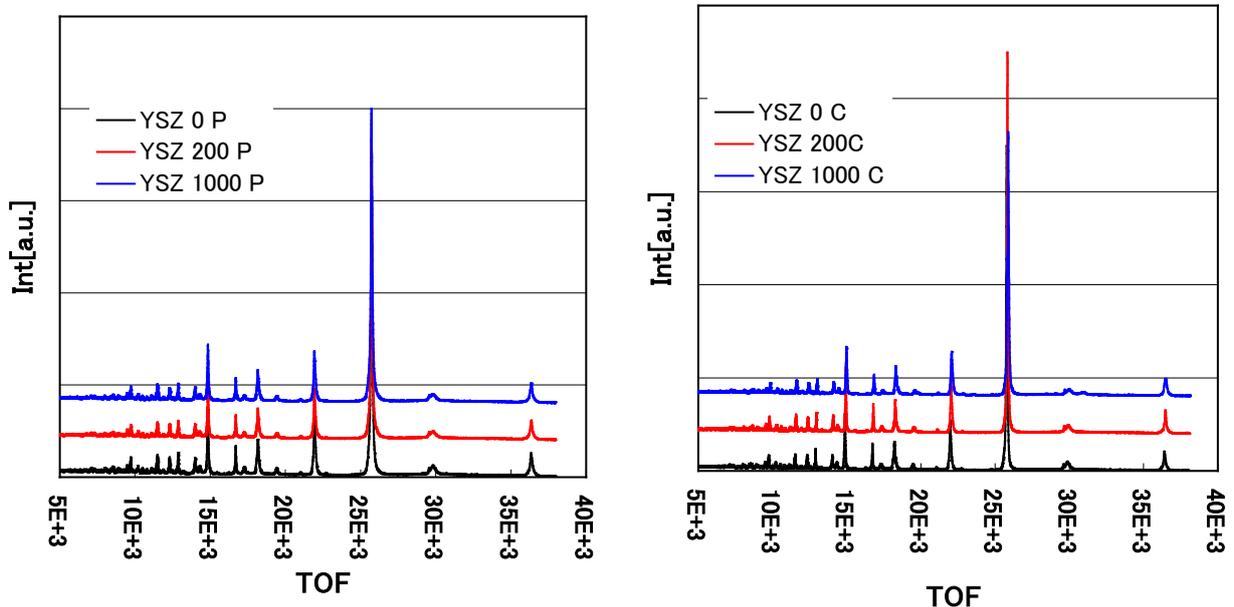


図7 X線回折結果:結晶相の同定

### 2.5 中性子回折

J-PARC BL-20 茨城物質構造解析装置 (iMATERIA)による中性子回折 (NRD)測定結果を図8に示す。X線回折と同様に各試料の回折プロファイルに大きな差異は見られなかった。



装置 J-PARC BL-20 iMATERIA  
フレーム シングルフレーム (S.F)

試料セル パナジウムセル 6.0mm φ  
測定時間 30min

図8 J-PARC BL-20 iMATERIAによる中性子回折測定結果

### 3. X線回折及び中性子回折結果の検討

#### 3.1 X線回折(XRD)による結晶構造解析

取得した XRD データについては、Reitan-FP<sup>2)</sup>により結晶構造解析を行った。なお解析の初期構造モデル<sup>1)</sup>は、結晶系:Cubic , 空間群:A-225 Fm -3m, 格子定数[a b c]:5.13966[ $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ ]:90° , 等方性原子変位パラメータB[O:3.21/Zr:1.0] 酸素席専有率 $g_o$ :0.963とした。

XRDデータの Reitan-FP<sup>2)</sup>による解析は、TCH の pseudo-Vogt 関数及び Finger らの手法によって解析を行い、Rwp=12.26~12.99, Re=9.57~10.24, s=1.22~1.31 とほぼ満足できる結果が得られた。

図9にXRDデータをリートベルト解析より精密化したパラメータの一部を示す。

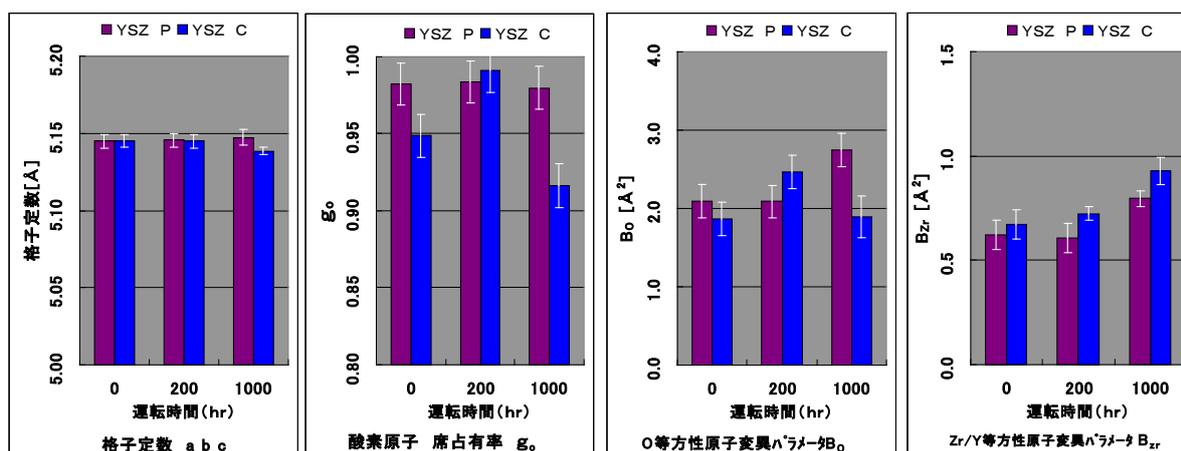


図9 XRD測定データをリートベルト解析により精密化したパラメータ(一部)

格子定数は、C系 1000hr 試料でやや減少した他は、差異が見られなかった。酸素の席占有率 $g_o$ は、P系では変化がほとんど無く、C系では 200hr で増加し、1000hr では大きく減少し変化に差異が見られた。酸素の等方性原子変位パラメータ $B_o$ は、P系では 0hr 及び 200hr は変化せず 1000hr で増加した。C系では、酸素席占有率 $g_o$ と同様の変化が見られ、200hr で増加した後 1000hr で減少した。

Zr/Y の等方性原子変位パラメータ $B_{Zr}$ は、P系及び C系とも、運転時間とともにやや増加した。

#### 3.2 中性子回折(NRD)による結晶構造解析

20mm×20mmの断面積を持つビームを用いたNRDデータについて、Z-Code<sup>3)</sup>を用いリートベルト法による結晶構造解析を行ない、回折プロファイルの変化について検討した。NRDデータの、Z-Code<sup>3)</sup>による解析結果の指標はRwp=15~19, Re=5.0~6.0, s=2.91~3.37とまだ満足できるものとはなっていない。

図10にリートベルト解析より精密化したパラメータの一部を示す。

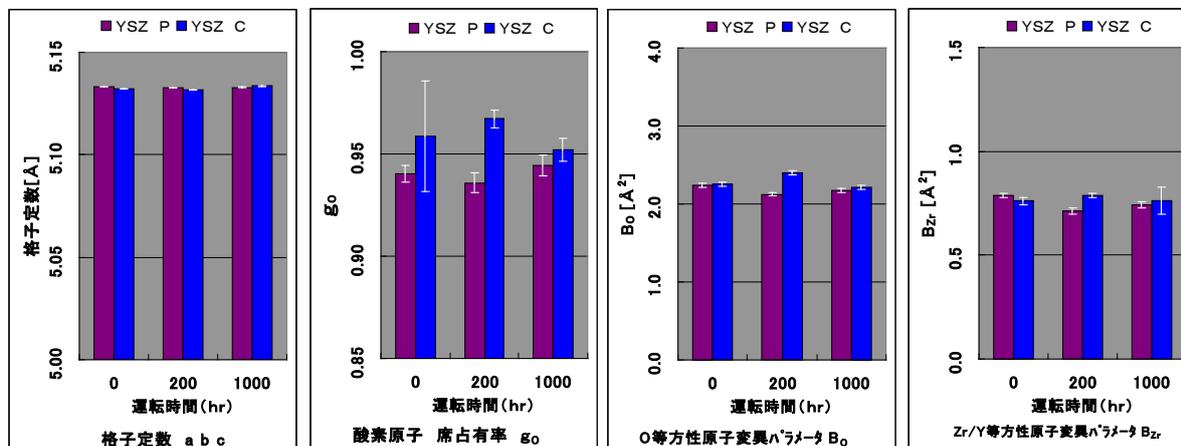
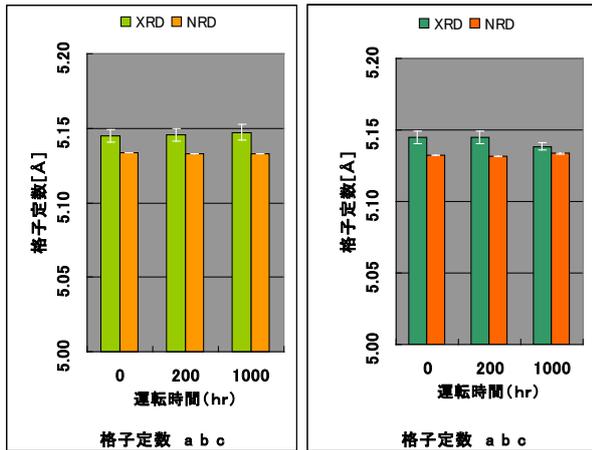


図10 中性子回折データをリートベルト解析により精密化したパラメータ(一部)

各試料の格子定数,  $Zr/Y$ の等方性原子変位パラメータ $B_z$ は, XRD データ解析結果とはやや差異が見られ, 各々の変化に大きな差異は見られなかった。また, 酸素原子の席占有率 $g_o$ 及び等方性原子変異パラメータ $B_o$ は, XRD の解析結果と似たような傾向は見られ, P 系試料ではほぼ変化が無く, C 系では, 0hr と比べ 200hr でやや増加し, 1000hr で減少した。

### 3.3 中性子回折とX線回折データ解析結果の比較

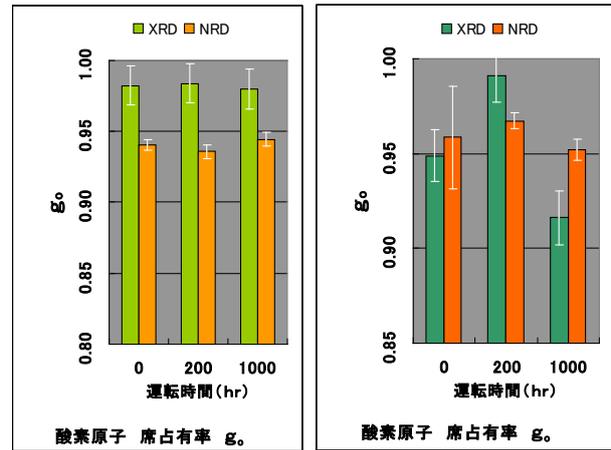
NRDデータのリートベルト解析は, まだ満足できるものとはなっていないが, 現時点での解析結果から, 格子定数, 酸素の席占有率 $g_o$ 及び等方性原子変異パラメータ $B_o$ の比較を図11～図13に示す。



試料:[P]系

試料:[C]系

図11 XRD及び中性子回折データをリートベルト解析により精密化した 格子定数



試料:[P]系

試料:[C]系

図12 XRD及び中性子回折データをリートベルト解析により精密化した酸素席占有率  $g_o$

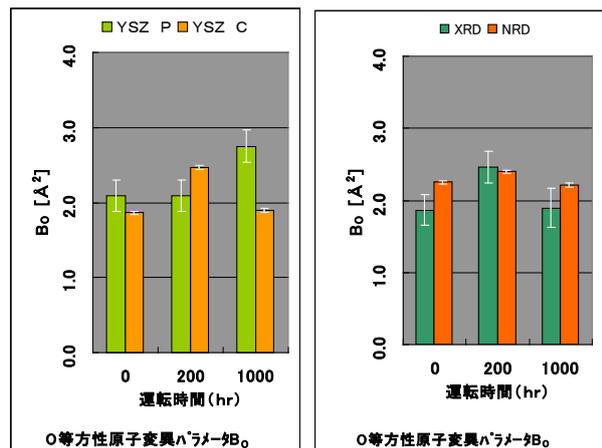
格子定数は, XRDデータの解析結果平均値: 5.146(5) Å (C系 1000hrを除く)に対し, NRD解析結果平均値は 5.133(0) Åと差異が見られた。また, 運転時間経過による格子定数の変化は, P系ではNRDとXRD解析結果はほぼ同様であったが, C系ではやや差異が見られ, XRD解析結果 1000hr で, XRD: 5.138(2) Åに減少したのに対し, NRDでは変化が見られなかった。

酸素原子の席占有率 $g_o$ は, P系ではNRD及びXRDとも変化はほとんど見られなかったが,  $g_o$ の平均値はNRD: 0.940(5)に対しXRD: 0.982(14)と大きな差異が見られた。C系では, 200hr で $g_o$ が増加し 1000hr で減少する変化は両者で同様の傾向が見られたが, その値に差異があった。

酸素原子の等方性原子変異パラメータ $B_o$ は, NRDでは, P及びC系ともに 200hr で増加し 1000hr で減少する変化が見られたのに対し, XRDではC系でNDRと同様の変化が見られたが, P系では 0hr 及び 200hr で変化せず, 1000hr で増加した。

以上のことから, YSZ素子の結晶構造の変化は, 運転時間間の差異が大きい酸素原子の $g_o$ と $B_o$ の変化から酸素原子の挙動に関連していると推察される。

これは仮焼処理及びTG-DTAの結果から変化の大きかったC系 1000hr 試料の $g_o$ 及び $B_o$ の変化が大きいくとも推察される。



試料:[P]系

試料:[C]系

図13 XRD及び中性子回折データをリートベルト解析により精密化した等方性原子変異パラメータ  $B_o$

しかしながら、 $g_o$ 及び $B_o$ の変化だけでYSZ素子が破壊や図3に示したYSZ素子内部の組織変化が起きるとは考えにくい。

このため、今回の測定結果を踏まえ以下に今後の研究を進めるための仮説を提案する。

- 1) YSZ素子組織の一部だけが、長期間 600°C DC10V の条件化で大気( $O_2 \approx 21\%$ )から  $N_2$ ガス(または Ar ガス)中に極低濃度の酸素を移す際に、格子定数など結晶構造変化や他の結晶相への転移などにより内部歪が発生し、素子の劣化及び破壊が発生する。
- 2) 格子定数など結晶構造変化や他の結晶相への転移などは、YSZ 結晶構造中の酸素原子の挙動に関連する。

これらの仮説を検討するため今後以下の検討を行う計画である。

- 1) 結晶中の酸素の挙動を確認するため、今回測定した NRD データの再解析を進める。  
XRD データ解析結果のリートベルト解析結果で格子定数に大きな差異があり、この原因のひとつは、NRD の解析結果の指標Sが 2.91~3.37 と満足できるものではないことが挙げられ、今後さらに解析を進める必要がある。
- 2) 格子定数以外の結晶構造パラメータについては、酸素原子の席占有率 $g_o$ 、等方性原子変異パラメータ $B_o$ 及び分率座標について、特にNRDデータの解析を勧める。
- 3) 今回の実験では、試料全体を平均化した測定及び評価を主に行ったが、YSZ素子組織の一部に変化が観察されたため、XPSなど微少部の観察及び評価を行う。

#### 4. まとめ

- 1) SEMIによる組織観察により 1000hr 運転したYSZ素子内側の組織変化を確認し、この変化が YSZ 素子破壊の直接的原因と推察した。
- 2) C系 1000hr 試料は仮焼及び TG-DTA 測定の結果、酸化雰囲気中約 590°Cで、酸化され約1%の重量増加が観察され、この重量増は、酸素原子として約 0.07mol に相当する。
- 3) 酸素分圧制御装置の長時間運転による試料調整行い、試料[C]系の 1000hr 運転試料のみで、YSZ素子の組織変化と仮焼による重量増加など、YSZ 素子の劣化を再現できたと思われる。
- 4) 上述の各試料のNRD及びXRD測定データを用い結晶構造解析を行った結果、YSZ素子の結晶構造の変化は、結晶構造パラメータの中で酸素原子  $g_o$ と $B_o$ の変化から酸素原子の挙動に関連していると推察される。  
これは仮焼処理及び TG-DTA の結果から変化の大きかった C 系 1000hr 試料の $g_o$ 及び $B_o$ の変化が大きいことから推察される。
- 5) NRD及びXRDデータのリートベルト解析結果で格子定数に大きな差異があり、この原因のひとつは、NRD の解析結果の指標Sが 2.91~3.37 と満足できるものではないことが挙げられ、今後さらに解析を進める必要がある。
- 6) 格子定数以外の結晶構造パラメータについては、酸素原子の席占有率 $g_o$ 、等方性原子変異パラメータ $B_o$ 及び分率座標について、特にNRDデータの解析を進める。
- 7) YSZ素子組織の一部に変化が観察されたため、XPSなど微少部の観察及び評価を行い、XRD及びNRD データの結晶構造解析結果を補完する計画である。

## 参考文献

- 1)(独)産業技術総合研究所 RIO-DB「電気化学デバイス用導電性固体材料データベース(Solid State Conductors Database for Electrochemical Devices: SSCED)」  
<http://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm>
- 2) F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).
- 3) R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, Rietveld analysis software for J-PARC, Nuclear Instruments and Methods A600, 94-96 (2009).
- 4) 粉末X線解析の実際(第2版), 中井泉 泉富士夫編集, 朝倉書店(2009)

## 謝辞

J-PARC BL20 iMATERIA での測定, X線回折測定, データ解析に当たり, ご支援・ご教示いただきました方々に、謝意を表します。

茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 星川 晃範 様

ディア・スリステリアニンティアス 様

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム研究部門 中性子物質科学研究ユニット

新

エネルギー材料研究グループ 研究副主幹 井川 直樹 様

茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 岩瀬 謙二 様