

酸化亜鉛および酸化ニッケルを含有する溶融  
CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物中の酸素の輸送現象

雀 部 実\*・北 村 真 一\*2

Transport Phenomenon of Oxygen through Molten CaO-SiO<sub>2</sub>  
System Containing Zinc and Nickel Oxides

Minoru SASABE and Shin-ichi KITAMURA

## Synopsis :

Oxygen transfer rates,  $P$ , through molten NiO-CaO-SiO<sub>2</sub>, ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> and NiO-ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> systems were measured by using a molten thin film penetration method developed by the author. Temperatures of the measurement were about 1 450, 1 500 and 1 550°C.

The transfer rates were 1 to 5 time  $10^{-8}$  mol·O<sub>2</sub>·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. They were the same order of the magnitude as that in the case of iron oxide-CaO-SiO<sub>2</sub> system measured previously. In the case of system containing NiO, the more NiO contents the higher oxygen transfer rate. On the other hand, in the case of system containing ZnO, the higher ZnO contents the higher oxygen transfer rate in the case of less than 20mol%ZnO and the higher ZnO contents the lower oxygen transfer rate in the case of more than 20%ZnO.

Effects of constituent on oxygen transfer rate,  $P$ , with the unit of mol O<sub>2</sub>·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> are empirically expressed as follows :

System less than 12.5 mol% NiO :  $P = 3.15 \times 10^{-9}$  (mol%NiO)

System less than 35mol% ZnO :  $P = -8.5 \times 10^{-11}$  (mol%ZnO-22)<sup>2</sup> + 4.2 × 10<sup>-8</sup>

Temperature dependencies of the oxygen transfer rates are as follows :

7.5 mol%NiO-46.3 mol%CaO-46.3 mol%SiO<sub>2</sub> :  $P = 3.51 \times 10^{-2} \exp(-25.3 \times 10^3 / T)$

10 mol%ZnO-45 mol%CaO-45 mol%SiO<sub>2</sub> :  $P = 3.24 \times 10^{-2} \exp(-25.3 \times 10^3 / T)$

20 mol%ZnO-40 mol%CaO-40 mol%SiO<sub>2</sub> :  $P = 6.39 \times 10^{-2} \exp(-25.3 \times 10^3 / T)$

30 mol%ZnO-35 mol%CaO-35 mol%SiO<sub>2</sub> :  $P = 4.96 \times 10^{-2} \exp(-25.3 \times 10^3 / T)$

It was estimated that NiO and ZnO acted as p- and n-type semiconductors, respectively, on the basis of the discussion on the dependency of the transfer rate on oxygen partial pressure at the surface of the molten oxide.

**Key words :** ironmaking ; steelmaking ; oxygen ; diffusion ; transfer rate ; molten oxide ; molten slag ; NiO ; ZnO ; SiO<sub>2</sub> ; temperature.

## 1. 緒 言

著者らは、溶融酸化物中の酸素の輸送機構を解明するため酸素濃淡電池を利用する溶融膜透過法を開発し、溶融酸化物中の酸素の拡散輸送量の測定を行ってきた<sup>1)~6)</sup>。この一連の研究で、p型半導体酸化物を含有する酸化物中の酸素の拡散輸送量は、それを含まない場合に比べ桁違いに大きくなることを明らかにした。例えば、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物にp型半導体である酸化鉄をわずか0.2%添加しただけで、酸素の拡散輸送量は10桁大きくなることを明らかにした<sup>2)</sup>。

その後、溶融酸化物中にIrやPtのような金属線を気相にまで突き出るようにして立てると、気相から酸化物相への酸素の拡散輸送量が大きくなるということが報告されている<sup>7)8)</sup>。すなわち、溶融酸化物中の酸素の輸送には、電子の移動が重要な役割を担っていることが示唆されるようになった。

本研究は、n型半導体を含有する酸化物もp型と同じような拡散輸送現象を示すかどうか、また、n型とp型半導体を共に含有する酸化物ではその拡散輸送現象はどのようなになるのか、を明らかにすることを目的とした。溶融酸化物の半導体的性質についての報告は少ないの

昭和60年10月本会講演大会にて発表 平成元年5月12日受付 (Received May 12, 1989)

\* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\*2 千葉工業大学大学院 (現: 日本電子(株)) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now JOEL Ltd.)

で、固体酸化物の半導体的性質を液体にも持ちきたすことができるかと推定して、*n* 型半導体として酸化亜鉛を、*p* 型半導体として酸化ニッケルを選んだ<sup>9)</sup>。これらの酸化物を選定した理由は、*n* 型半導体となる酸化物は種類が少なく、最も容易に入手できるものが酸化亜鉛であったこと、そして、その相互作用を明らかにするための *p* 型半導体には、一連の酸化亜鉛に関連する測定を行った後、この酸素の拡散輸送量とほぼ同じ値を有する酸化ニッケル<sup>6)</sup>を選定した。

## 2. 実験方法

測定方法は筆者らの考案した従来の方法と同じものである。この装置を Fig. 1 に示す。反応管は内径 35 mm、外径 42 mm、長さ 1000 mm のムライト管を用いた。この反応管の上下はシリコンゴム製の栓で封じてある。上部の栓にはシールド管と呼んでいる両端が開いた内径 6 mm、外径 10 mm の純アルミナ製の管と、内径 6 mm、外径 10 mm のガラス管が取り付けられている。シールド管の下部には熔融酸化物がその粘性と表面張力だけで付着している。ガラス管はキャリアガスであるアルゴンの出口である。シールド管の内側にもう一本別の両端が開いている内径 2 mm、外径 4 mm の純アルミナ製の管が入れてあり、ここから熔融酸化物の表面に純酸素または空気を 10 ml/min で供給した。酸素または空気の吹出し口とスラグ表面の距離は約 20 mm である。下部のシリコン栓にはキャリアガスであるアルゴンを導入するためのガラス管と熱電対の保護管が取り付けられている。キャリアガスの流量は 500 ml/min とした。シールド管内の酸素は熔融酸化物表面から酸化物中に溶解し、反対

側に拡散して酸化物底面でキャリアガス中に放出される。酸化物中を拡散してきた酸素を含有したキャリアガスは酸素濃淡電池とブリーダを経由して大気に放出される。

純酸素、空気、アルゴンなどのガスの流量はすべて精密流量制御器にて±1%の変動範囲に納めるように制御した。これらのガスの洗浄はシリカゲルによる脱水だけとした。反応管内に水柱で 5 mm の静圧がかかるようにするために、アルゴンの出口にブリーダを付けた。

熔融酸化物中を輸送される酸素量は、アルゴン中の酸素分圧とアルゴン流量から求めた。輸送された酸素がアルゴン中に混入する前と後の酸素濃淡電池の起電力の変化の様子の一例を、Fig. 2 に示す。この例では熔融酸化物中を輸送された酸素が混入する前のアルゴン中の酸素分圧は、ステージ(1)が示すように約  $2.3 \times 10^{-4}$  atm、熔融酸化物中を輸送された酸素が混入した後ではステージ(2)が示すように  $2.6 \times 10^{-4}$  atm である。すべての測定で、ステージ(1)は  $2.0 \times 10^{-4}$  ~  $2.3 \times 10^{-4}$  atm となるようにしたが、このようにするとステージ(2)は  $2.5 \times 10^{-4}$  ~  $5.0 \times 10^{-4}$  atm の間になった。酸化物中を輸送された酸素が混入する前のアルゴン中の酸素分圧を約  $2 \times 10^{-4}$  atm と以前の研究の  $1 \times 10^{-10}$  atm より高にしたのは、酸化物中の NiO あるいは ZnO が還元されないようにするための配慮である。

筆者らの従来の一連の研究では(1)式をもって酸素の透過度  $P$  と定義していたが、この定義は一般の透過率の定義<sup>10)</sup>とは異なっていてまぎらわしいので、(1)式中の  $P$  を酸素輸送率 (Oxygen transfer rate) と呼ぶことにする。

$$P = QL/S \dots\dots\dots (1)$$

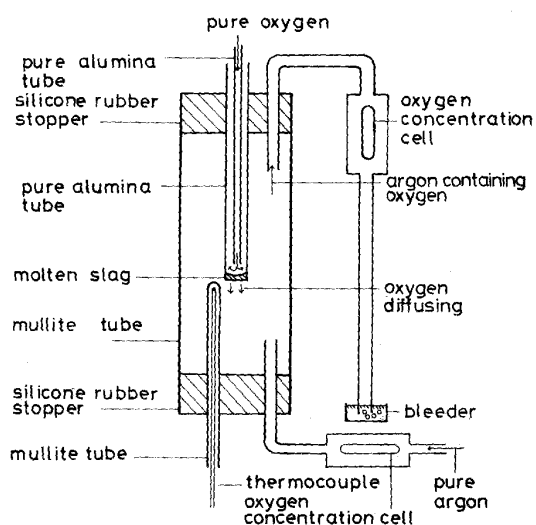


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

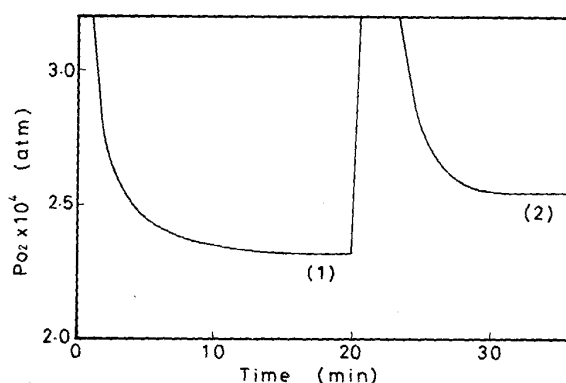


Fig. 2. An example of EMF change of oxygen concentration cell before and after permeation of oxygen through molten oxide into argon. 1st and 2nd stages show before and after permeation of oxygen, respectively.

ここで、 $Q$  は単位時間当たりの酸素の輸送量 (mol/s),  $L$  は酸化物の厚さ (cm),  $S$  は酸化物の表面積 (cm<sup>2</sup>) である. ところで、X 線透視観察からシールド管に支えられている熔融酸化物の断面形状は Fig. 3 に示すように上面が放物面を底面は平面を形成していることが分かり、 $S$  を簡単に決めることができないので  $P$  は次のようにして求めた.

放物面の投影断面は(2)式で与えられる.

$$L_x = ax^2 + b \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $L_x$  は酸化物の中心からの距離  $x$  における酸化物の厚さ、 $a$  は定数、 $b$  は酸化物の中心での酸化物の厚さ、である. 位置  $x$  と  $x+dx$  の間の極く薄い酸化物層を輸送される酸素量を  $dQ$  とすると、

$$dQ = P(2\pi x dx)/(ax^2 + b) \quad \dots\dots\dots (3)$$

が得られる.(3)式より、

$$Q = \int_0^R \{P(2\pi x)/(ax^2 + b)\} dx \quad \dots\dots\dots (4)$$

が得られる. ここで、 $R$  はシールド管の半径である. 以上より

$$P = aQ/[\pi \ln \{L_0/(L_0 - aR^2)\}] \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる. ここで、 $L_0$  はシールド管と接している部分の酸化物の厚さである. 本研究条件下では X 線透視観察から、常に  $a = 2.22 \text{ cm}^{-1}$  とできているので、 $Q$ 、 $L_0$ 、 $R$  から酸素輸送率を求めることができる. 本研究では、 $Q$  は mol O<sub>2</sub>·s<sup>-1</sup>、 $L$  と  $R$  は cm、 $a$  は cm<sup>-1</sup> の単位を用いて測定したので  $P$  の単位は mol

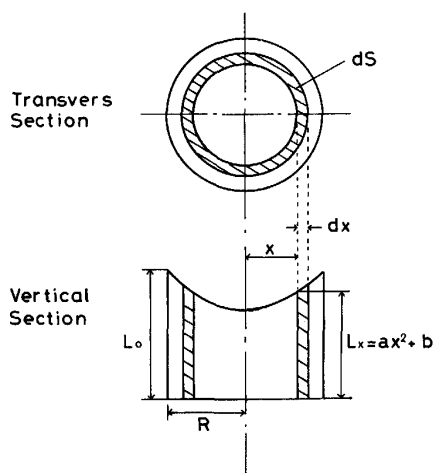


Fig. 3. Schematic illustration of transverse and vertical sections of molten oxide hung in shield tube. The curvature of the surface is expressed as a paraboloid as  $L_x = ax^2 + b$ . Where  $L_x$ ; thickness of the oxide at point  $x$ ,  $x$ ; distance from center of oxide,  $a$ ; constants,  $b$ ; the thickness of the oxide at the center.

O<sub>2</sub>·cm<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> となる.

### 3. 実験結果

試料は CaO/SiO<sub>2</sub> をモル比で 1 としたものを基本酸化物とし、これに ZnO あるいは NiO を単味あるいは両者を同時に添加した. 測定終了後のいくつかの試料を Ni または Zn について EPMA で試料内部の濃度勾配を観察したが、これは認められなかったので試料からの Ni あるいは Zn の蒸発はないと判断し、以後試料組成は配合値で記述する. 測定温度は 1450, 1500, 1550°C の 3 点とした.

Fig. 4 に、1500°C における ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系あるいは NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の添加酸化物量と酸素輸送率の関係を示した. ZnO 系の場合、添加酸化物量が 20 mol% までは酸素輸送率は添加量の増加と共に増加するが、それを超すと添加量の増加と共に減少した. ZnO 添加量と酸素輸送率の関係は、近似的には(6)式で記述できる.

$$P = -8.5 \times 10^{-11} (\text{mol\%ZnO} - 22)^2 + 4.2 \times 10^{-8} \quad \dots\dots\dots (6)$$

NiO の場合 12.5 mol% までは基本酸化物に溶解したが 15 mol% では未溶解 NiO が見られたため、測定は 12.5 mol% までとした. この濃度範囲では、NiO 添加量が増大すると共に酸素輸送率は増加した. 両者の関係は、近似的には(7)式で記述できる.

$$P = 3.15 \times 10^{-9} (\% \text{NiO}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

なお、著者の一人は以前に 1450°C における ZnO 系および NiO 系について一部研究し報告している<sup>6)</sup>が、ZnO 系の測定結果を本報告と比較すると、本報告の方がやや値が小さくなっている. 本報告の方が流量制御、起電力測定を精密に行っており、より正確である. NiO 系については、本研究結果と従前の結果との間にはほとんど差はない.

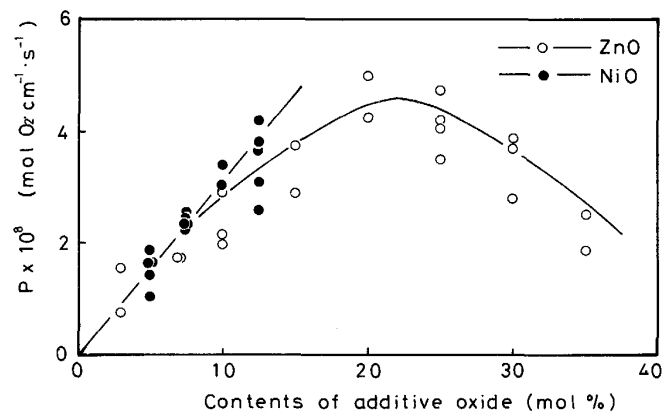


Fig. 4. Relationship between oxygen transfer rate and oxide content at 1500°C.

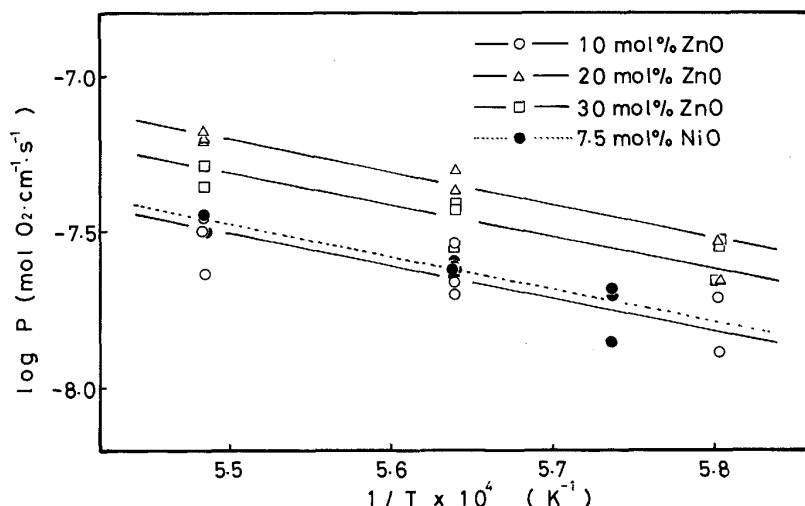


Fig. 5. Relationship between logarithm of oxygen transfer rate and reciprocal temperature in the case of ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> and NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> systems with unity of ratio of CaO to SiO<sub>2</sub>.  $R = 1.98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ .

Fig. 5 に酸素輸送率と温度の関係を示した。測定した系は、ZnO 系では添加量の増加とともに酸素輸送率が大きくなる領域にある 10 mol% ZnO, 酸素輸送率が最高値を示した 20 mol% ZnO, 添加量の増加とともに酸素輸送率が減少する領域にある 30 mol% ZnO を選んだ。NiO 系では 7.5 mol% NiO を選んだ。どの試料とも見掛けの活性化エネルギーは 50 kcal/mol であった。各試料ごとの温度依存性は次のようになる。

10 mol% ZnO-45 mol% CaO-45 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.24 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

20 mol% ZnO-40 mol% CaO-40 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 6.39 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

30 mol% ZnO-35 mol% CaO-35 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 4.36 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

7.5 mol% NiO-46.3 mol% CaO-46.3 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.51 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

ただし、 $R$  の単位は  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$  である。

Fig. 6 に 5 mol% ZnO-47.5 mol% CaO-47.5 mol% SiO<sub>2</sub>, 7.5 mol% ZnO-46.3 mol% CaO-46.3 mol% SiO<sub>2</sub>, 10 mol% ZnO-45.0 mol% CaO-45.0 mol% SiO<sub>2</sub> にそれぞれ NiO を添加したときの酸素輸送率の変化を示した。Fig. 6 の横軸は ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系 100 mol に対して添加した NiO の mol 数を表示してある。例えば、5 mol% ZnO 系の線上での 5 mol NiO という位置は、5 mol% ZnO-47.5 mol% CaO-47.5 mol% SiO<sub>2</sub> 系酸化物 100 mol に 5 mol の NiO を添加したことを意味しており、その組成は 4.8 mol% NiO-4.8 mol% ZnO-45.2 mol% CaO-45.2 mol% SiO<sub>2</sub> となっている。NiO を ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系に添加してゆくとはじめのうちは添加量の増加と共に酸素輸送率は小さくなるが、やがて NiO 添加量の増加とともに大きくなってゆく。いずれの系でも ZnO/NiO が約

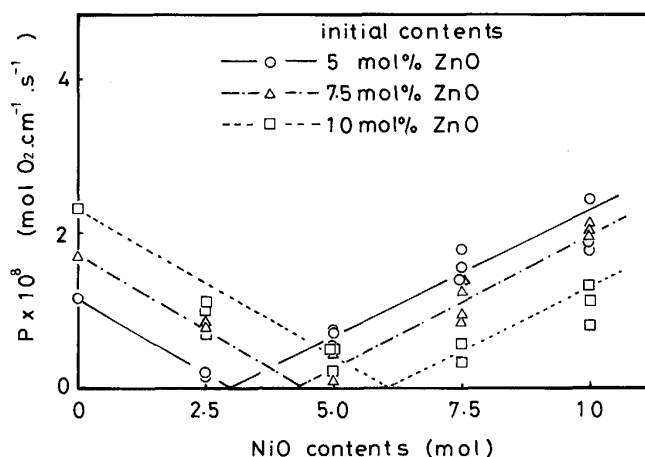


Fig. 6. Effect of NiO content on oxygen transfer rate through molten ZnO-NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1500°C.

1.65 となったとき、酸素輸送率は最小値をとる。

Fig. 7 に NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系および ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物の酸素輸送率におよぼす酸素供給側の酸素分圧の影響を示した。10 mol% ZnO 系の場合には酸素分圧が高くなると酸素輸送率は小さくなっているが、他のものは酸素分圧が大きくなると大きくなる。各組成の酸素分圧依存性は以下のとおりである。

10 mol% ZnO-45 mol% CaO-45 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 2.23 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{-1/4.2}$$

20 mol% ZnO-40 mol% CaO-40 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 4.59 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/5.7}$$

30 mol% ZnO-35 mol% CaO-35 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.39 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/1.6}$$

7.5 mol% NiO-46.3 mol% CaO-46.3 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 2.37 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/3.6}$$

ここで、 $P_{\text{O}_2}$  の単位は atm を用いている。

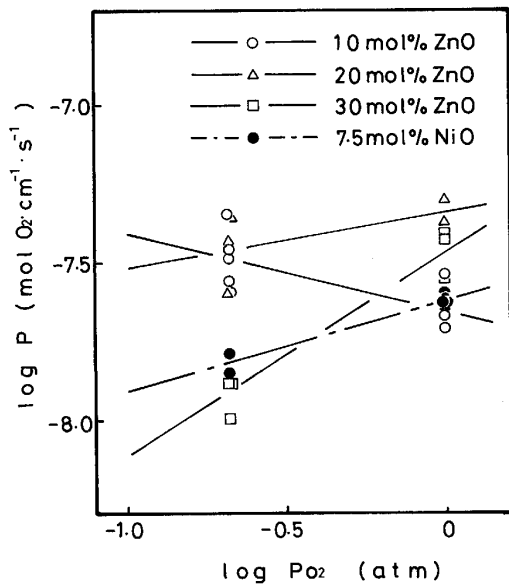


Fig. 7. Effect of oxygen partial pressure at surface of molten oxide supplying oxygen on oxygen transfer rate through molten ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> and NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> system with unity of ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> at 1500°C.

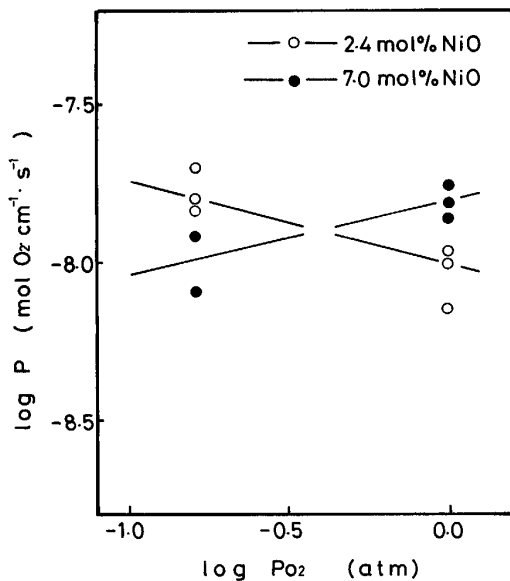


Fig. 8. Effect of oxygen partial pressure at surface of molten oxide supplying oxygen on oxygen transfer rate through molten 2.4 mol%NiO-9.8 mol%ZnO and 7.0 mol%NiO-4.7 mol%ZnO systems with unity of ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> at 1500°C.

Fig. 8 に NiO-ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物の酸素輸送率におよぼす酸素供給側の酸素分圧の影響を示した。測定に供した試料は、Fig. 6 に示した NiO 添加量が増加すると酸素輸送率が減少する領域にある 2.4 mol% NiO-9.6 mol% ZnO-44 mol% CaO-44 mol% SiO<sub>2</sub> と、NiO

添加量が増加すると酸素輸送率が増加する領域にある 7.0 mol% NiO - 4.7 mol% ZnO - 44.2 mol% CaO - 44.2 mol% SiO<sub>2</sub> である。NiO が多い場合には NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物の挙動に似ており、NiO が少ない場合には NiO を添加する前の挙動に似ている。各組成の酸素分圧依存性は以下のとおりである。

2.4 mol% NiO-9.6 mol% ZnO-44 mol% CaO-44 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 1.0 \times 10^{-8} P_{O_2}^{-1/3.3}$$

7.0 mol% NiO-4.7 mol% ZnO-44.2 mol% CaO-44.2 mol% SiO<sub>2</sub> :

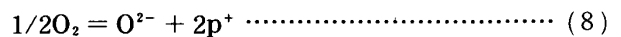
$$P = 1.6 \times 10^{-8} P_{O_2}^{1/3.8}$$

#### 4. 考 察

##### 4.1 酸素の輸送機構

筆者らは先に、酸化鉄を含む溶融酸化物は p 型半導体の性質を持ち、気相の酸素は酸素イオンと正孔となって溶融酸化物中に溶解し、両者が酸化物中の電気的中性条件を満たすように同時に拡散し、酸素が輸送されることを提唱した<sup>2)</sup>。本研究結果も酸素イオンと正孔または過剰電子との組合せによる拡散として説明できるかどうかを検討する。

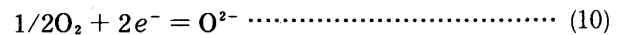
p 型半導体を含有する酸化物中では、酸素分圧の高い側の気相の酸素は(8)式の反応が右方向に進行することにより溶融酸化物中に溶解し、酸素分圧の低い側では左方向に進行することにより酸化物から排出される。



ここで、p<sup>+</sup> は正孔である。このとき、拡散している酸素イオンの数 n<sub>O<sup>2-</sup></sub> と正孔の数 n<sub>p<sup>+</sup></sub> との間には、電気的中性条件を満たすために(9)式の関係がある。

$$2n_{O^{2-}} = n_{p^+} \dots\dots\dots (9)$$

n 型半導体酸化物中でも類似の輸送機構を考えることができる。すなわち、酸素は(10)式に従って酸化物中に溶解し、酸素イオンと過剰電子が対向拡散することにより酸素は輸送される。



ここで、e<sup>-</sup> は過剰電子である。ここでも電気的中性条件を考慮すると、(11)式が必要条件である。

$$2n_{O^{2-}} = n_{e^-} \dots\dots\dots (11)$$

一方、拡散により酸素が輸送されるときには、酸素輸送率、拡散定数および酸素イオン濃度差の関係は(12)式で与えられる。

$$P = D\Delta C = D(C_{O^{2-}(h)} - C_{O^{2-}(l)}) \dots\dots\dots (12)$$

ここで、D は O<sup>2-</sup> の拡散定数、ΔC は酸素イオンの濃度差、C<sub>O<sup>2-</sup>(h)</sub> と C<sub>O<sup>2-</sup>(l)</sub> はそれぞれ酸素供給側と放出側

の酸素イオン濃度, である.  $P_{O_2(h)} \gg P_{O_2(l)}$  の条件下では (8) または (10) 式から (12) 式は近似的に (13) 式となる.

$$P = DAC = DC_{O^{2-}(h)} \dots\dots\dots (13)$$

$D$  が定数であるならば (13) 式より  $P$  は  $C_{O^{2-}(h)}$  によって決まるので, 以下に  $C_{O^{2-}(h)}$  の性質を検討する.

(8) 式および (10) 式の平衡定数は, (14) および (15) 式で与えられる.

$$K_8 = a_{O^{2-}} (a_{p+})^2 / P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

$$K_{10} = a_{O^{2-}} / \{P_{O_2}^{1/2} (a_{e-})^2\} \dots\dots\dots (15)$$

ここで,  $K$  は平衡定数,  $P$  は分圧,  $a$  は活量である.

また,  $a_{O^{2-}} = \gamma_{O^{2-}} N_{O^{2-}}$  であり,  $a_{e-} = N_{e-}$ ,  $a_{p+} = N_{p+}$ , 酸化物の組成が一定の時には  $\gamma_{O^{2-}}$  は一定と仮定すると, (14)(15) 式より,

$$N_{O^{2-}} = K_8' (N_{p+})^{-2} P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (16)$$

または,

$$N_{O^{2-}} = K_{10}' (N_{e-})^2 P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (17)$$

となる. ここで,  $N$  はモル分率,  $\gamma$  は活量係数,  $K_8'$  と  $K_{10}'$  は定数である.

$N_{O^{2-}(h)} \gg N_{p+(h)}$  あるいは  $N_{O^{2-}(h)} \gg N_{e-(h)}$  の場合には拡散できる  $O^{2-}$  の濃度は十分であるが, 電気的中性条件を満たすための正孔または過剰電子の濃度が小さいため, 拡散できる  $O^{2-}$  の濃度は正孔または過剰電子の濃度によって決まる. そこで,  $C_{O^{2-}(h)} = \alpha N_{p+(h)}$  あるいは  $C_{O^{2-}(h)} = \alpha N_{e-(h)}$  とし,  $N_{O^{2-}(h)}$  を定数とみなすと, (13) と (16) 式あるいは (13) と (17) 式から (18) あるいは (19) 式が得られる. ここで  $\alpha$  は定数である.

$$P = K_8'' P_{O_2}^{1/4} \dots\dots\dots (18)$$

$$P = K_{10}'' P_{O_2}^{-1/4} \dots\dots\dots (19)$$

ここで,  $K_8''$  と  $K_{10}''$  は定数である. すなわち, p 型半導体では正孔濃度が小さい場合には, 酸素輸送率は酸素供給側の気相の酸素分圧の 1/4 乗に比例する. また, n 型半導体では過剰電子濃度が小さい場合には, 酸素輸送率は酸素供給側の気相の酸素分圧の -1/4 乗に比例する.

一方,  $N_{O^{2-}(h)} \ll N_{p+(h)}$  あるいは  $N_{O^{2-}(h)} \ll N_{e-(h)}$  の場合には, 電気的中性条件を満たすために  $O^{2-}$  と共に拡散する正孔または過剰電子は十分に存在するので,  $C_{O^{2-}(h)} = \beta N_{O^{2-}(h)}$  とできる. ここで  $\beta$  は定数である. この場合には,  $N_{O^{2-}(h)}$  にくらべ  $N_{p+(h)}$  あるいは  $N_{e-(h)}$  を定数とすることができるので, (13)(16) 式または (13)(17) 式からともに (20) 式が得られる.

$$P = K'' P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (20)$$

ここで,  $K''$  は定数である. すなわち, 正孔あるいは過剰電子の濃度が大きいときには, p 型 n 型を問わず,

酸素輸送率は酸素供給側の気相の酸素分圧の 1/2 乗に比例する.

以上の推論が正しいかどうか, 実験結果に沿って検討する.

Fig. 7 での 7.5 mol% NiO 系の場合, 酸素輸送率は  $P_{O_2}^{1/3.6}$  に比例している. これは, (18) 式がほぼ成立していることを示しており, NiO が p 型半導体であることを示している. 10 mol% ZnO 系では酸素輸送率は  $P_{O_2}^{-1/4.2}$  に比例している. これは (19) 式がほぼ成立していることを示しており, ZnO が n 型半導体であることを示している. 30 mol% ZnO 系では, 酸素輸送率は  $P_{O_2}^{1/1.6}$  に比例している. これは, (20) 式がほぼ成立していることを示している. 20 mol% ZnO 系では, 酸素輸送率は  $P_{O_2}^{1/5.7}$  に比例している. これは, ZnO 濃度が上昇するにつれ過剰電子の濃度が大きくなると共に  $O^{2-}$  濃度が小さくなる過程にあって, (19) 式に従っていた酸素輸送率が (20) 式に従うようになる途上にあるものと考えられる. NiO 系では (18) 式から (20) 式に変わる様子を観察していないが, 以前の研究で同じ p 型半導体である酸化鉄を含む熔融酸化物ではこの現象が観察されている<sup>6)</sup>.

Fig. 4 では, NiO 系あるいは ZnO 系ではこれらの添加量を増やしてゆくと, はじめのうちは酸素輸送率が大きくなってゆく. これは CaO 由来の  $O^{2-}$  が十分に存在している中で, 拡散の際の電気的中性条件を満たすための過剰電子あるいは正孔の数が増加してゆく過程に対応している. ZnO 系の場合, 添加量をさらに増やしてゆくと酸素輸送率が小さくなるのは, 過剰電子あるいは正孔の数はすでに十分存在するが, 拡散できる  $O^{2-}$  の濃度が減少するためと考えられる. すなわち, Zn の電気陰性度は Ca に比べかなり大きく Si の値に近い<sup>11)</sup>, ZnO は CaO に比べネットワークを作りやすい. そのため, ZnO の添加量を増やしてゆくと, 酸化物中の CaO 濃度が減少することにもない酸化物のネットワークに組み込まれていない  $O^{2-}$ , すなわち酸素の輸送に寄与する  $O^{2-}$  の濃度が減少するために酸素輸送率は減少する.

ZnO を含有する酸化物に NiO を添加してゆくと, Fig. 6 に示したようにはじめのうちは酸素輸送率が減少しやがて増加に転ずる現象は, NiO を添加するにつれ ZnO に由来する過剰電子が NiO に由来する正孔により中和され,  $O^{2-}$  と共に移動すべき電子数が減少するためである. 過剰電子が正孔によってすべて中和されてしまった後は, 正孔の増加と共に酸素輸送率は増加する.

Fig. 8 の NiO 添加量の少ない系は, NiO 由来の正孔の数がすくないため ZnO 由来の過剰電子を中和しきれず, いまだ ZnO 系酸化物の特徴である n 型半導体の性質を示している. 一方, NiO 添加量が多い系では, 過剰電子は正孔によりすべて中和され, NiO 系酸化物の特徴である p 型半導体の性質を示している.

#### 4.2 酸素輸送率の温度依存性

ZnO 系酸化物, NiO 系酸化物とも見かけの活性化エネルギーは 50 kcal/mol となった. この値は, 筆者らが以前に測定した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系とほぼ同じである<sup>6)</sup>.

(12)式から推定すると, 求められた見かけの活性化エネルギーは, 酸素の溶融酸化物中への溶解のエンタルピーと拡散の活性化エネルギーの和である. 前節では, ZnO 系酸化物では ZnO 濃度の小さいときには酸素輸送率は過剰電子の数により決まり, ZnO 濃度の大きいときには拡散可能な O<sup>2-</sup>, すなわち酸化物のネットワーク構造に組み込まれていない O<sup>2-</sup> の数により決まることを考察した. しかし, 見かけの活性化エネルギーに ZnO 濃度の影響は見られなかった. この現象は, 拡散の活性化エネルギーは酸素イオンの拡散のための活性化エネルギーである, と考えると説明がつく. すなわち, 正孔や過剰電子は酸素イオンに比べ溶融酸化物中を容易に移動できる. すなわち, これらの拡散の活性化エネルギーは O<sup>2-</sup> のそれに比べかなり小さいものと考えられる.

## 5. 結 言

ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系, NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系, あるいは ZnO-NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の酸素輸送率を溶融膜透過法で測定した. 測定結果は以下のとおりである.

(1) 1500°C における酸化物添加量と酸素輸送率の関係は, 近似的には下記の式で記述できる.

ZnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系

$$P = -8.5 \times 10^{-11} (\text{mol\% ZnO} - 22)^2 + 4.2 \times 10^{-8}$$

NiO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系

$$P = 3.15 \times 10^{-9} (\text{mol\% NiO})$$

(2) 各組成ごとの酸素輸送率の温度依存性は次のとおりである.

10 mol% ZnO-45 mol% CaO-45 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.24 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

20 mol% ZnO-40 mol% CaO-40 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 6.39 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

30 mol% ZnO-35 mol% CaO-35 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 4.36 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

7.5 mol% NiO-46.3 mol% CaO-46.3 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.51 \times 10^{-2} \exp(-50 \times 10^3/RT)$$

ただし,  $R$  の単位は cal·mol<sup>-1</sup>·deg<sup>-1</sup> である.

(3) 各組成ごとの酸素輸送率の酸素分圧依存性は次のとおりである.

10 mol% ZnO-45 mol% CaO-45 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 2.23 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{-1/4.2}$$

20 mol% ZnO-40 mol% CaO-40 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 4.59 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/5.7}$$

30 mol% ZnO-35 mol% CaO-35 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 3.39 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/1.6}$$

7.5 mol% NiO-46.3 mol% CaO-46.3 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 2.37 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/3.6}$$

2.4 mol% NiO-9.6 mol% ZnO-44 mol% CaO-44 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 1.0 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{-1/3.3}$$

7.0 mol% NiO-4.7 mol% ZnO-44.2 mol% CaO-44.2 mol% SiO<sub>2</sub> :

$$P = 1.6 \times 10^{-8} P_{\text{O}_2}^{1/3.8}$$

ここで,  $P_{\text{O}_2}$  の単位は atm を用いている.

以上の実験結果から次のことを考察した.

1) NiO を含有する酸化物中では, 酸素は O<sup>2-</sup> として正孔と共に輸送される. すなわち, NiO は p 型半導体としての性質を有する.

2) ZnO を含有する酸化物中では, 酸素は O<sup>2-</sup> として過剰電子と共に輸送される. すなわち, ZnO は n 型半導体としての性質を有する.

3) 半導体酸化物の含有量が少ないときには, 酸素輸送率は溶融酸化物中の正孔あるいは過剰電子の数に支配され, 半導体酸化物の含有量が多いときには, 酸素輸送率は溶融酸化物中の酸化物ネットワークに組み込まれていない酸素イオンの数に支配される.

本研究は, 千葉工業大学学生, 岸 敏幸 (現: シチズン時計(株)), 柴田浩延 (現: 日立建機(株)), 小林則之 (現: 理想科学工業(株)), 三浦隆典 (現: 宇佐美商会(株)), 森山誠一 (現: 国産金属工業(株)), 角谷吉治 (現: 日本プレシジョンキャスティング(株)) 諸君の協力の下に行われた. 記して謝意を表する.

## 文 献

- 1) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1313
- 2) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1727
- 3) M. SASABE and Y. KINOSHITA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **20** (1980), p. 801
- 4) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 767
- 5) M. SASABE and M. JIBIKI: Canadian Metal. Quar., **122** (1983), p. 29

- 
- 6) M. SASABE and A. ASAMURA: 2nd Intl. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, Proc., ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, USA (1984), p. 651 [The Metallurgical Society of AIME]
  - 7) K. G. LEEWIS, W. F. CALEY and C. R. MASSON: 2nd Intl. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, Proc., ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, USA (1984), p. 685 [The Metallurgical Society of AIME]
  - 8) U. PAL, T. DEBROY and G. SIMKOVICH: Metall. Trans. B, **16** (1985), p. 77
  - 9) 植村泰忠, 菊地 誠: 半導体の理論と応用 (上) (1966), p. 135 [裳華房]
  - 10) 岩波理化学辞典第3版(玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏編) (1971), p. 930 [岩波書店]
  - 11) 第3版鉄鋼便覧1基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 388 [丸善]
-