

更に現場試験を行つて最終的に径を決定した。Fig. 13 には 50mmφ でモーメントフラックスが最大に達しているが、使用中の閉塞等を考慮に入れると現在の 55 mmφ位が適当であると考られる。

最後に臨み本試験遂行に当り御協力下さつた各位に対し深甚なる謝意を表する次第である。

(昭和 31 年 8 月寄稿)

## 酸化チタンを含む溶融スラッグの電気伝導度 (II)\*

(FeO—TiO<sub>2</sub> 系)

森 一 美\*\*

## THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SLAGS CONTAINING TITANIUM—OXIDE (II)

(FeO—TiO<sub>2</sub> System)

*Kazumi Mori*

### Synopsis:

A method suitable to measure electrical conductivity of molten slags in the nitrogen atmosphere at temperature as high as 1450°C, using pure iron as the crucible and the electrode, was described. In order to eliminate leads resistance the "four-terminal method" was applied. By this method the electrical conductivity of the FeO—TiO<sub>2</sub> system was measured in the temperature range of 1450~1200°C.

The specific electrical conductivity was 30~300 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, which was very high as compared with the conductivity of ordinary ionic conductors. The change of conductivity with temperature in molten state was very small. For the range of high TiO<sub>2</sub> contents in the conductivity-temperature curve an anomalous change appeared in the neighbourhood of the solidifying temperature, which was peculiar to the slags of high TiO<sub>2</sub> contents.

Though conductivities could not be measured in the continuous range of composition owing to the high melting point, it was shown that the conductivity decreased with increase of TiO<sub>2</sub> in the range of TiO<sub>2</sub> contents less than about 40 mol%, beyond which the conductivity increased with enhancement of TiO<sub>2</sub>.

Both FeO and TiO<sub>2</sub> are semi-conductors and a similar mechanism of semi-conduction might be predominant in the FeO—TiO<sub>2</sub> system. In the range of low TiO<sub>2</sub> contents the high conductivity was ascribed to semi-conduction concerning Fe ions, while at the high TiO<sub>2</sub> contents the main part in conduction was played by electrons belonging to Ti ions.

The probable forms of ions are presumed to be Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup>, contrary to TiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> and TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> as assumed by O.A. Esin etc.

### I. 結 言

第1報<sup>1)</sup>において TiO<sub>2</sub> を珪酸ソーダに加えて行つた場合の電導度を測定し、その結果 TiO<sub>2</sub> 35 mol % 附近まではイオン電導が行なわれ、TiO<sub>2</sub> は直接電導に与からないことがわかつた。これは Ti—O 引力の強いことを顕著に反映したものであつた。然しながら TiO<sub>2</sub> は他面半導体的な挙動を持ち、高チタンスラッグの場合、或いは他の共存成分如何により、この半導体的な特質が現われてくることが期待される。こゝで前報とは趣を変え

て、イルメナイト又は砂鉄から酸化鉄を還元し、TiO<sub>2</sub> の高いスラッグを作る場合の基本をなす FeO—TiO<sub>2</sub> 系の電導度を測定し、TiO<sub>2</sub> の挙動を基礎的に考察した。

### II. 実 験 方 法

#### (1) 電導度測定原理

FeO—TiO<sub>2</sub> 系の電導度測定は種々の面で困難がある。

\* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて講演

\*\* 茨城大学工学部金属工学教室

第一に粘性が極めて小さく、酸性及び塩基性の耐火物が極めて容易に侵蝕されてしまう。第二に FeO も TiO<sub>2</sub> も雰囲気中に敏感な成分である。第三に電導度が極めて大きく、通常の交流ブリッジ法では平衡点を正確に知ることが困難であり、又配線抵抗がスラッグ自身の抵抗よりも大きく、この補正による誤差が極めて大きくなってしまふことである。これらの点を考慮し、本実験においては N<sub>2</sub> 雰囲気において試料を溶解し、容器には純鉄坩堝を用い、抵抗測定は直流を電源とする 4 端子法を用いた。

測定原理は Fig. 1 に示す通りである。測定容器は Fig. 2 に示すように、純鉄坩堝 (直径 38mmφ、高さ

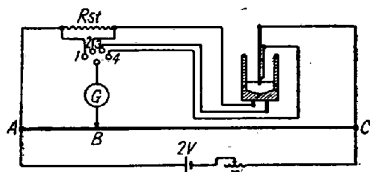


Fig. 1. Circuit for measuring electrical conductivity of molten slags. (Four-terminal method)

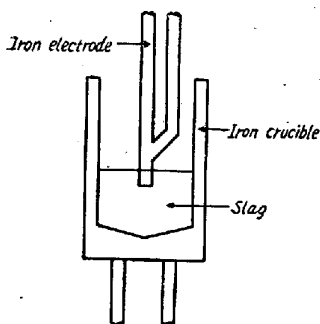


Fig. 2. Conductivity cell

59mm) を一方の電極に兼用させ、他方の電極としては 4mmφ の純鉄棒を用いた。この純鉄棒には先端から 8mm 上方に同様な太さの純鉄棒を付けておく。又坩堝下部に 2 本の純鉄棒を付けておく。これを Fig. 1 のように連結してブリッジを作る。上方の極に付けた純鉄棒と坩堝下部の純鉄棒のいずれか一方はブリッジの検流計に連絡される導線の役目をするものである。切換スイッチ 1, 2, 3, 4 を順々に切換えて行き各々平衡点を検流計 G によつて求め、その場合の A B 間の抵抗を夫々 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> とすれば測定抵抗 R が次の式によつて求められる。

$$R = R_{st} \times (R_4 - R_3) / (R_2 - R_1)$$

但し R<sub>st</sub> は標準抵抗であり、又 R に含まれているものはスラッグ浴の抵抗 R<sub>x</sub> の他に中心電極の先端及び坩堝の抵抗 R<sub>c</sub> だけである。R<sub>c</sub> は坩堝内に銅を溶解し電極を挿入して求めた。かくして比電導度 κ は次の式により求められる。

$$\kappa = C / (R - R_c)$$

こゝに C は容器恒数であり、ニッケル渡金した坩堝及

び電極を用い、0.1N KCl 溶液により求めた。なお電源として直流を用いたが、電源抵抗 r を変化させても測定値に変化が認められなかつた点から分極の影響は無視出来るものと思われた。

(2) 装置

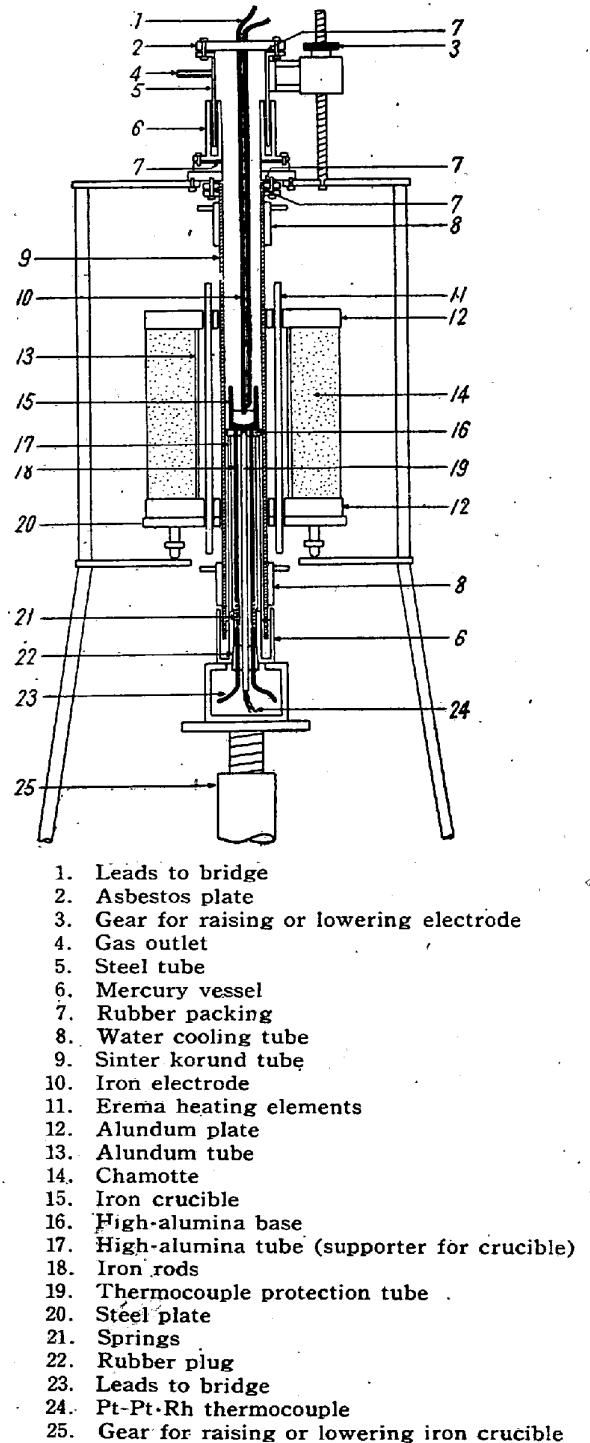


Fig. 3. Apparatus for measuring electrical conductivity of molten slags.

Fig. 3 は測定装置全体である。エレマ 6 本を使用した抵抗炉を用い、シンターコロンド質燃焼管中に高アルミナ管を台とした坩堝を置く。坩堝下部につけた 2 本の

純鉄棒の下方には導線と共にスプリングをつけ、坩堝全体が軽く下方に引かれるような力を加えておき、坩堝が中央に固定されるようにした。管内の気密は上下の水冷水銀溜により保った。測温には Pt-Pt·Rh 熱電対を用い、その先端が坩堝下部に位するようにして行なっているが、この場合実際のスラグ浴との温度差は予めスラグ中に別の熱電対を浸して求めておいた。

(3) 操作

試料は FeO としては硫酸第一鉄アンモンを 800°C に加熱分解させて作った純粋な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を純鉄坩堝内で溶解し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe=3FeO の反応によつて生成されたものを粉末としたもの (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8~9% を含む)、TiO<sub>2</sub> としては市販の化学試薬を用いた。秤量混合粉末試料を入れた鉄坩堝を燃焼管内の所定の位置に置き、管内を洗滌した N<sub>2</sub> ガスにて置換し加熱する。N<sub>2</sub> ガスは測定終了後冷却するまで通じておく。試料が溶解し、1450°C になつてから純鉄極をスラグ中に 5 mm 挿入し、温度を下げながら約 1200°C まで抵抗を求めた。この場合測定温度と実際のスラグ温度とのずれ及び鉄坩堝と試料との平衡到達時間を考慮し、測定は一定の抵抗値の得られるまで各温度に保持して行なつた。所要時間は加熱開始より 1450°C になるまで約 6 h 30mn、測定開始より終了まで約 3 h であつた。

測定後の試料の分析結果によると FeO の他に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 7~1% 程度含まれていたが、TiO<sub>2</sub> 含有量の高くなると共に少なくなる傾向が見られた。本実験の結果として示したものは  $\Delta$ Fe を FeO に換算し、FeO+TiO<sub>2</sub>=100% としたものである。

III. 結 果

本実験においては電極及び坩堝に純鉄を使用したため溶解点の関係から FeO-TiO<sub>2</sub> 系の広い連続した組成範囲及び温度範囲について求めることは出来なかつた\*。比電導度と温度の関係を Fig. 4 及び 5 に示す。

溶解状態においては電導度の温度による変化は非常に小さく、TiO<sub>2</sub> の温度が高くなると凝固点附近において大きな異常変化が現われている。即ち電導度は凝固進行と共に増加してゆき、極大値を示し、以後固体状態において温度と共に減少してゆく。前報<sup>1)</sup>に於いても TiO<sub>2</sub>

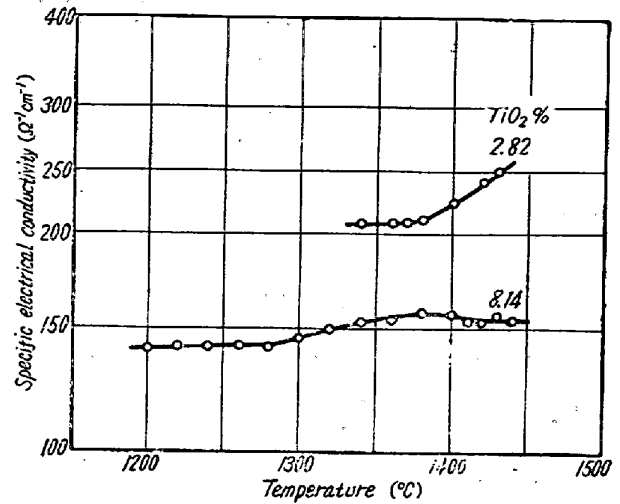


Fig. 4. Dependence of specific electrical conductivity on temperature (FeO-TiO<sub>2</sub> system)

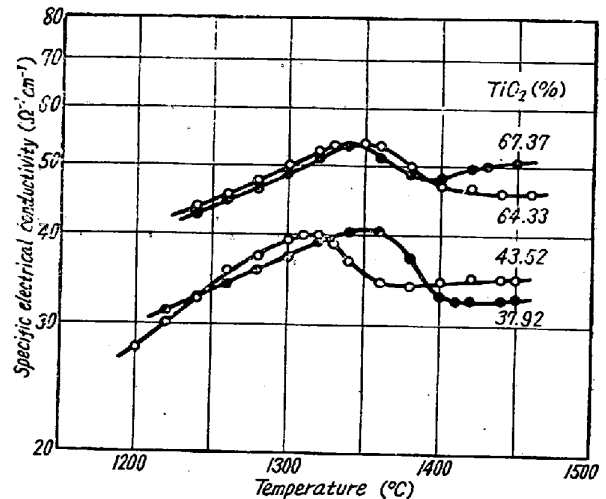


Fig. 5. Dependence of specific electrical conductivity on temperature (FeO-TiO<sub>2</sub> system).

濃度が高い場合にはこのような異常変化が現われ、TiO<sub>2</sub> を多く含むスラグに特有な現象である。

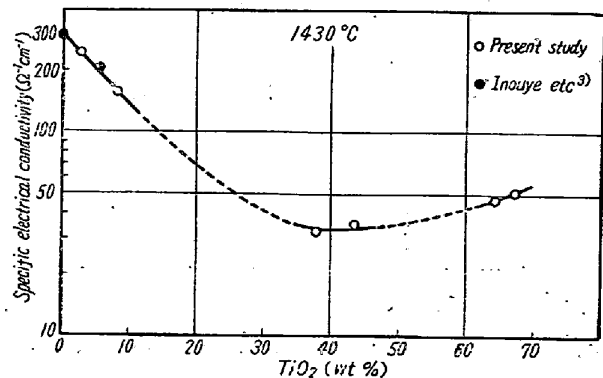


Fig. 6. Dependence of specific electrical conductivity on compositions at 1430°C (FeO-TiO<sub>2</sub> system)

\* Grive 及び White<sup>2)</sup> の求めた FeO-TiO<sub>2</sub> 系の状態図は TiO<sub>2</sub> の高濃度のところが正しくない。実際の融点はこの状態図に示されたものよりも高く、本実験において、溶解状態で測定可能な組成範囲が極めて限られていた。

Fig. 6 は 1430°C における比電導度と TiO<sub>2</sub> 組成の関係を示す。FeO 及びそれに TiO<sub>2</sub> 5.53% を含むスラッグについての H. Inouye 等<sup>9)</sup>の結果を併記した。本実験結果はこれらとよく一致していることが分る。比電導度は溶融状態においては大体 30~300 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> の範囲内にあり、一般の珪酸塩系統のスラッグの 0.1~1 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> の大きさに比べると極めて大きい。

Fig. 6 は連続した組成範囲に互つた結果ではないが、概観して FeO に TiO<sub>2</sub> を加えてゆくと電導度は最初減少し、中央部に谷を作り、以後 TiO<sub>2</sub> 増加と共に再び大きくなると見做すことが出来る。

#### IV. 考 察

##### (1) FeO-SiO<sub>2</sub> 系との比較

本実験で得られた FeO-TiO<sub>2</sub> 系スラッグの電導度の結果は一般の珪酸塩系統のスラッグに比べて全く趣を異にしている。先ず FeO-SiO<sub>2</sub> 系と比較する。この系の電導度については前に森、松下<sup>4)</sup>により SiO<sub>2</sub> 17.5~48.5 mol% についての測定があり、更に Inouye, Tomlinson 及び Chipman<sup>9)</sup> により SiO<sub>2</sub> 0~42mol% の組成範囲について測定が行なわれた。これらの結果と本実験の FeO-TiO<sub>2</sub> 系を 1400°C について比較したものが Fig. 7 である。

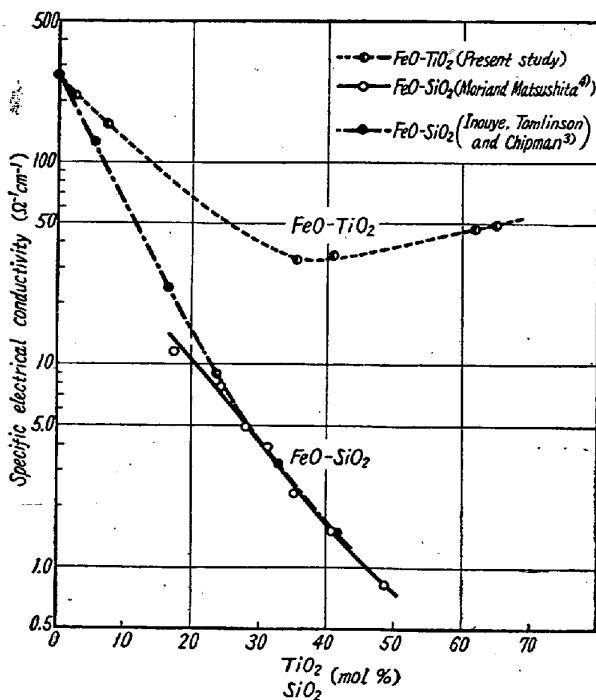


Fig. 7. Comparison of specific electrical conductivity between FeO-TiO<sub>2</sub> system and FeO-SiO<sub>2</sub> system at 1400°C.

FeO-SiO<sub>2</sub> 系は SiO<sub>2</sub> 増加と共に電導度は減少する

のみであるが、FeO-TiO<sub>2</sub> 系は谷をなしている。而も比電導度の値も前者に比べて格段に大きい。電導に関しては TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> とは全く異なつた挙動を持つことが明らかとなつた。

##### (2) 電導の型について

FeO (Wüstite) は周知のように<sup>8)</sup> 固体状態において p 型の半導体であり、又液体状態においても p 型の半導体であると云われている<sup>9)</sup>。これに対し TiO<sub>2</sub> は固体状態において n 型の半導体であり<sup>6)~9)</sup>、酸素分圧を減少させると電導度は増加する。このように FeO, TiO<sub>2</sub> 共に固体では半導体であること、比電導度が通常のイオン電導体と比べて非常に大きいこと、溶融状態における電導度の温度変化が小さいこと及び凝固点附近における温度変化の異常性などの事実から、FeO-TiO<sub>2</sub> 系では半導体的な電子電導が主役をなしていると推定される。

##### (3) 半導体的電導の機構

一般の固体半導体における p 型、n 型の電導機構は実験的及び理論的の面から十分研究されているが、液体状態においては所謂陽孔とか電子が電導するとうことは如何なる機構によるものか未開の問題である。然し固体における事実は液体状態を考える場合大いに参考となるので、一応 FeO-TiO<sub>2</sub> 系の固体状態の試料を検討した。即ち実験終了後 N<sub>2</sub> ガスを通じつつ炉中で常温までそのまま冷却させた試料につき、Fig. 8 に示すように半田銲を用いて<sup>10)</sup>、熱起電力を測定した。その結果は

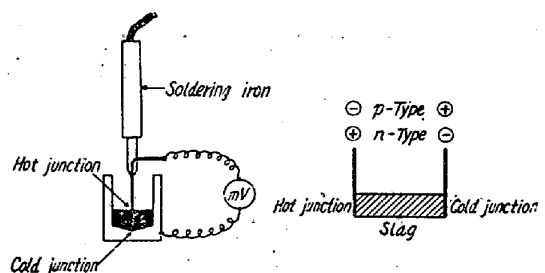


Fig. 8. Method for measuring thermoelectromotive force.

Table 1 に示すように、FeO が多い場合は p 型、TiO<sub>2</sub> が多い場合は n 型であることが分る。

これが高温の液体状態にそのまま適用出来るかどうかは分らないが、とにかく FeO の高い組成範囲では Fe イオンに関する半導体的電導が主役をなし、又 TiO<sub>2</sub> の高い組成範囲では Ti イオンに関する半導体的電導が主役をなすことは確かである。

FeO 溶液は最近の研究<sup>11)12)</sup> によると 90% 電子伝導を行い、Fe<sup>++</sup> と Fe<sup>+++</sup> との間に電子授受が行なわれるが、これに SiO<sub>2</sub> を加えてゆくと、次第に Fe<sup>++</sup> イ

Table 1. Thermo-electromotive force of FeO-TiO<sub>2</sub> solid sample.

Composition TiO <sub>2</sub> (%)	Thermo-electromotive force* (mV)	Conduction type	Slag phases
2.82	-7~-8	p-type	FeO, 2FeO·TiO <sub>2</sub>
8.14		p-type	FeO, 2FeO·TiO <sub>2</sub>
37.92	-7~+7	Intermediate	2FeO·TiO <sub>2</sub> , FeO·TiO <sub>2</sub>
43.52		Intermediate	2FeO·TiO <sub>2</sub> , FeO·TiO <sub>2</sub>
64.33	+15~+20	n-type	FeO·TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> (FeO·2TiO <sub>2</sub> )
67.37		n-type	FeO·TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> (FeO·2TiO <sub>2</sub> )

\* If the hot junction is negative, the e.m.f. is assigned a negative value, and if it is assigned a positive value, it corresponds to the positive hot junction.

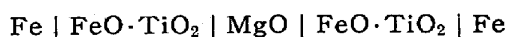
オンによるイオン電導性に移つてゆき、電導度は減少するとゆうことが明らかにされている。これは SiO<sub>2</sub> を加えてゆくと  $\Sigma Fe, Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$  が減少すること<sup>13)</sup>, Si-O 結合が強いことにより Fe<sup>++</sup> が次第に安定な電子構造をとるようになってゆくためである。これに反して FeO-TiO<sub>2</sub> 系においては TiO<sub>2</sub> を加えることにより、 $\Sigma Fe, Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$  は SiO<sub>2</sub> を加えた場合と同じように減少するが、Ti は遷移金属であり、その電子構造は情況により変化し易い。従つて Fe<sup>+++</sup> と Fe<sup>++</sup> の間の他に Fe<sup>++</sup> と Ti<sup>4+</sup> の間でも電子授受が起り、電子伝導を行うために大きな電導度を持つている。これについては更に化合物の結晶構造<sup>14)</sup>からも説明出来る。この系に存在する化合物の中 2FeO·TiO<sub>2</sub> は逆スピネル型構造で Fe(Fe·Ti)O<sub>4</sub> で示され、又 FeO·TiO<sub>2</sub> はイルメナイト型構造で (Fe·Ti)O<sub>3</sub> で示される。( ) 内における Fe-Ti 間において電子授受が行なわれる。

TiO<sub>2</sub> が高い領域では Ti イオン中の電子が電導するが、この場合 Fe<sup>++</sup> は電子移動の媒介を行ない、電子伝導に有利な働きをする。

液体状態における電導度の温度変化が小さいことはこの系の電子伝導機構を裏書きするものである。

#### (4) イオンの形について

O. A. Esin 及び B. M. Lepinskikh<sup>15)</sup> は次のような濃淡電池を組立て、起電力を測定し、その結果から TiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, (TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> の存在を結論しているが、電子電



導の機構を持つこの系の起電力が果してどのようなものか問題があり、また (3) 項で述べた如く、化合物は Fe(Fe·Ti)O<sub>4</sub>, (Fe·Ti)O<sub>3</sub> で示される結晶構造を持つていることから、FeO-TiO<sub>2</sub> 系で TiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, (TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>

などの Titanate イオンが存在するとゆうことには大きな疑問がある。存在するイオンは Fe<sup>++</sup>, Ti<sup>4+</sup> 及び O<sup>-</sup> であると考えべきである。

#### (5) 総括

第1報の考察の結びとして述べたように一般に TiO<sub>2</sub> の挙動は二つの点に基づくものであるが、FeO-TiO<sub>2</sub> 系の電導度は全く第二の TiO<sub>2</sub> の半導体としての本性が現われたものである。而して TiO<sub>2</sub> が半導体的性質を示し得るのは濃度及び共存成分の如何による。

前述で述べたように J. L. Wyatt<sup>16)</sup> がチタンスラッグの電導度が非常に大きいと言つてのに対し、J. W. Tomlinson は TiO<sub>2</sub> は電導に関しては SiO<sub>2</sub> と同様な挙動を持つと反論しているが<sup>17)</sup>、本実験により Tomlinson の反論は見当違いであることが明らかとなつた。即ち実際の高チタンスラッグの高い電導度は根本は TiO<sub>2</sub> の半導体的な電子伝導によるものである。これは現在電気炉操業において困難な技術的問題となつており、これについては更に次報で述べる予定である。

従来スラッグの構造論的研究として主として珪酸塩系のものにつき、電導度測定を中心とした研究により、イオン性電導を行うという立場がとられ、イオンの大きさイオン価から導びかれる陽イオンと酸素イオンの間の引力の強さによつて種々の事実が統一的に説明された。然しながら FeO, TiO<sub>2</sub> など遷移金属酸化物をも含めた一般化されたスラッグを考えるとこれは不十分であり、更にイオンの電子構造という点までも考察する必要がある。これは溶融スラッグの研究において新しい方向であり、将来大いに発展させなければならない。

## V. 結 言

(1) 4端子法により、鉄坩堝及び鉄極を使用し、

1450°C 程度の高温において、窒素ガス気流中でスラッグの電気伝導度を測定する方法を述べた。

(2) FeO-TiO<sub>2</sub> 系の電導度を 1450~1200°C にいて測定した。比電導度は非常に大きく熔融状態において 30~300 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> である。

(3) 熔融状態における電導度の温度による変化は非常に小さく、また TiO<sub>2</sub> の濃度が高くなると凝固点附近において異常変化が現われる。

(4) FeO に TiO<sub>2</sub> を加えて行くと、電導度は最初減少するが、TiO<sub>2</sub> 約 40% 以上では逆に TiO<sub>2</sub> と共に大きくなる傾向がある。

(5) 電導は主に半導体的な電子電導によつて行なわれ、FeO の高い濃度範囲では Fe イオンに関する半導体的電導が主役をなし、また TiO<sub>2</sub> の高い範囲では Ti イオンに関する半導体的伝導が主役をなす。

(6) 可能なイオンの形について考察し、FeO-TiO<sub>2</sub> 系では Fe<sup>++</sup>, Ti<sup>++</sup>, O<sup>--</sup> が存在するものと推定した。

本研究は当時学生だつた堀田積二君の助力によるところが大きく、同君に謝意を表す。又結果について種々有益な討論をして下さつた東京大学生産技術研究所松下幸雄先生及び坂上六郎氏に深く感謝する。

(昭和 31~5 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 森: 昭和28年4月及び昭和30年4月本会講演大会にて講演, 鉄と鋼 **42** (1956) No. 8, 633
- 2) J. Grive, J. White: J. Roy. Tech. Coll., Glasgow, **4** (1939) 441

- 3) H. Inouye, J. W. Tomlinson and J. Chipman: Trans. Farad. Soc., **49** (1953) 796
- 4) 森, 松下: 鉄と鋼, **38** (1952) No. 6, 5
- 5) C. Wagner, E. Koch: Z. Phys. Chem. (B), **22** (1936) 439
- 6) W. Meyer, H. Nelder: Phys. Zeitsch., **38** (1937) 1014
- 7) D. C. Cronemeyer: Phys. Rev., **87** (1952) 876
- 8) K. Hauffe, H. Grunewald und R. Tränckler-Greese: Z. Elektroch., **56** (1952) 937
- 9) R. G. Breckenridge, W. Hosler: Phys. Rev., **91** (1953) 793
- 10) 袋井: 半導体の性質とその応用, 日本金属学会誌 (1950) 3
- 11) M. T. Simnad, G. Derge: J. Chem. Phys., **21** (1953) 533
- 12) M. T. Simnad, G. Derge and I. George: J. Metals, **6** (1954) 1386
- 13) N. L. Bowen, J. E. Schairer: Amer. J. Sci., **24** (1932) 177
- 14) A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, Oxford, (1950) 372~385
- 15) O. A. Esin, B. M. Lepinskikh: Doklad. Akad. Nauk SSSR, **95** (1954) 135
- 16) J. L. Wyatt: J. Metals, **2** (1950) 989
- 17) J. L. Wyatt: J. Metals, **2** (1950) 1382