

酸化チタンを含む熔融スラッグの電気伝導度 (I)*

(Na₂O-SiO₂-TiO₂ 系)

森 一 美**

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SLAGS
CONTAINING TITANIUM-OXIDE (I)(Na₂O-SiO₂-TiO₂ System)

Kazumi Mori

Synopsis:

In order to study the behaviour of TiO₂ in molten slags, the electrical conductivity of the Na₂O-SiO₂-TiO₂ system was measured. The measured range of composition was TiO₂ 0~35 mol % at Na₂O/SiO₂=0.40, 0.50 and 0.61. The conductivity decreases smoothly with temperature. At constant temperature the conductivity remains almost unchanged for the slags containing TiO₂ less than 10 mol%, but with more TiO₂ the conductivity decreases with increase of TiO₂.

The conduction mechanism is ionic, and the mobile ion is Na⁺. Ti ion cannot move, because the bonds Ti-O is strong owing to small ionic radius and large ionic valency.

The molar electrical conductivity, which corresponds directly to the mobility of Na⁺, was calculated. At the range of low TiO₂ contents Ti ions distort Si-O network, raising the mobility of Na⁺, while at the range of high TiO₂ contents oxygen ions impede the conduction of Na⁺, thus lowering the mobility of Na⁺. The latter behaviour of TiO₂ is different from SiO₂ or Al₂O₃, because TiO₂ lowers viscosity of sodium-silicate contrary to SiO₂ and Al₂O₃. TiO₂ is amphoteric, and it behaves as basic oxide at low contents, while it is like an acidic oxide at high contents.

For the series Na₂O/SiO₂=0.50 the conductivity of slags containing TiO₂ 40~50 mol% was measured. In the conductivity-temperature curve an anomalous point appears in the neighbourhood of solidifying temperature, suggesting the behaviour of TiO₂ as a semi-conductor.

It was summarized that the peculiar behaviour of TiO₂ would be ascribed to the following facts:

- (1) The bonds Ti-O are strong, and Ti ion has the strong action of "network distortion"
- (2) Ti is a transition metal, and TiO₂ is a typical semi-conductor.

I. 緒 言

最近国内資源の活用とゆう見地から砂鉄を一般製鉄原料として使用したり、あるいはチタニウム資源として高チタンスラッグの製造原料に用いる問題が大きく取り上げられているが、この場合スラッグ中に含まれる TiO₂ の本質的挙動を知ることが極めて重要である。TiO₂ はスラッグ中では種々の特異な興味ある挙動を持つているが、これについての深い理論的研究は従来ほとんど行なわれていない。

珪酸塩系統の熔融スラッグについては電気伝導度、粘性等の物性論的研究および活量の測定が行なわれ、幾多の現象がイオン、原子などの基礎的数値により、かなり系統的に説明されるようになった。

しかしながらこのような珪酸塩系統のスラッグについて得られた理論を TiO₂ を含むスラッグに適用せんとする場合、種々の矛盾が生ずる。その一つに高チタンスラッグの熔融状態における電気伝導度の問題がある。イルメナイトから製造される高チタンスラッグの電導度は通常の珪酸塩系のスラッグにくらべて非常に大きいとゆう J. L. Wyatt¹⁾ の研究に対し、J. W. Tomlinson は TiO₂ は電導度に関しては SiO₂ と同様な挙動を持っており、事実 SiO₂-TiO₂ (TiO₂ 10%) スラッグの電導度は非常に小さいと反論している²⁾。

* 昭和 28 年 4 月及び昭和 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

著者は前に^{3)~6)}熔融スラッグの本質を電気伝導度測定により、かなりの程度まで解明し得たが、その第3報³⁾として、珪酸ソーダにスラッグを構成する種々の酸化物を加えた場合の電気伝導度を測定し、その結果からこれらの成分のスラッグ中における性質、すなわち酸性、塩基性ないしは塩基の強さなどが系統的に説明できたことから同様な趣旨のもとに珪酸ソーダに TiO₂ を加えた系の電導度を測定し、TiO₂ の本質的挙動について若干の考察を加えた。

II. 実験方法

従来^{3)~6)}著者が用いてきた通常のコールラウシ型交流ブリッジ法により抵抗を求めた。電源としては音叉発振器により 700 サイクルの交流を発生させ、これをブリッジに入れ、その平衡点は真空管二段増巾による回路で増巾し、受話器によつて求めた。求められた抵抗値から導線および電極を含めた配線抵抗を差引き、0.1 N/KCl 溶液により測定した容器恒数を除し、比電導度を算出した。

6本のエレマを有する電気炉により、緻密なアランダム増巾内に試料を溶解した。電極としてはニッケル鍍金した 3mmφ の純鉄棒を使用した。この場合後記の分析結果が示すようにスラッグによる増巾の侵蝕および電極の侵蝕は無視できるものと思われる。測温は Pt-Pt.Rh 熱電対により、スラッグ表面に保護管の先端が触れるごとくして行なつた。

試料は Na₂CO₃、水晶粉末および TiO₂ を正確に秤量混合したものを増巾に入れ、溶解してから約 1300°C に保持し、Na₂CO₃ の分解を完了させ、気泡のないのを確かめてから間隔を 13mm とした 2本の電極を液中に 7mm 挿入し、温度を下げながら測定を行なつた。

III. 結果

Table 1 に試料の秤量値と分析値の比較を示したが、両者の間の差は非常に少なく、以下の結果はすべて秤量値で示す。

Table 1. Comparison of calculated and analysed compositions in the system Na₂O-SiO₂-TiO₂.

Composition (%), Calculated			Composition (%), Analysed				
Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃
29.22	70.78	—	28.80	70.98	—	0.22	Tr.
27.32	66.19	6.49	26.75	66.32	6.70	0.22	Tr.
23.71	57.42	18.87	23.45	57.40	18.90	0.24	Tr.
17.09	41.40	41.51	17.01	41.40	41.40	0.29	0.10
38.75	61.25	—	38.33	61.24	—	0.22	0.06
29.17	46.10	24.73	28.89	45.98	24.90	0.20	Tr.
20.65	32.65	46.70	20.64	32.20	46.80	0.36	Tr.

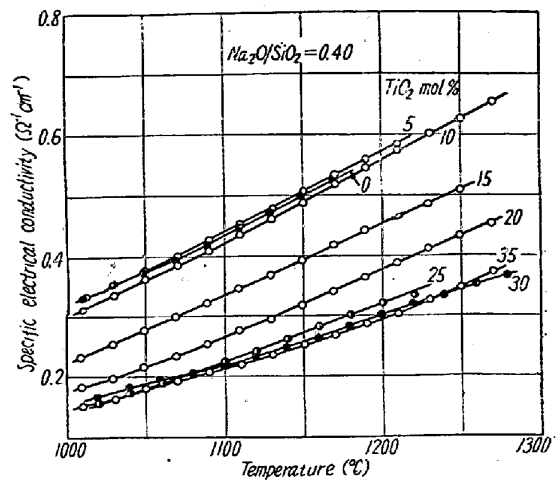


Fig. 1. Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series Na₂O/SiO₂=0.40 (Na₂O-SiO₂-TiO₂ system)

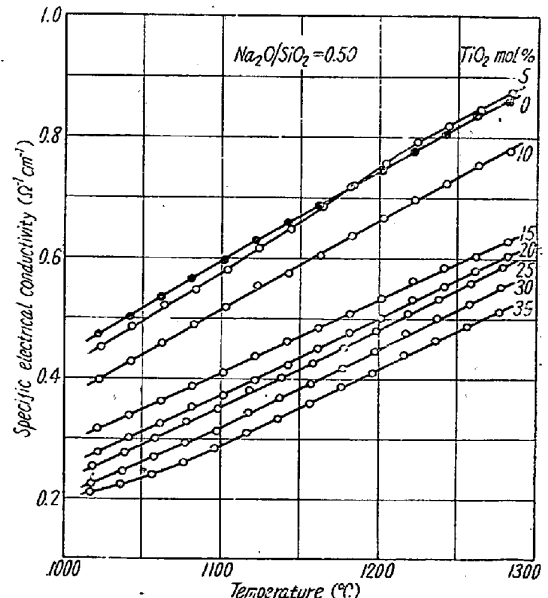


Fig. 2. Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series Na₂O/SiO₂=0.50 (Na₂O-SiO₂-TiO₂ system) 測定は Na₂O/SiO₂ をそれぞれ 0.40, 0.50, および 0.61 に一定にし、TiO₂ を 5 mol% 毎に変化させた組成について行なつた。Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に

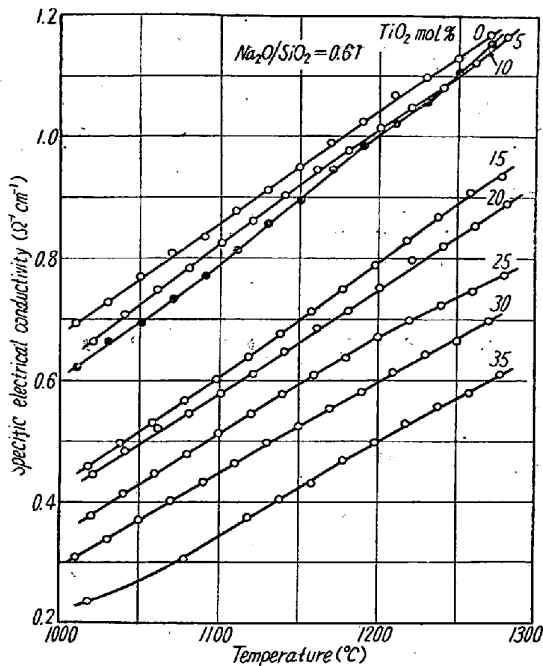


Fig. 3. Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.61$ ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ system)

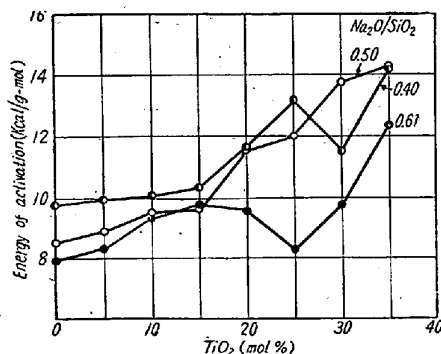


Fig. 4. Energy of activation for electrical conductivity ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ system)

それぞれの系列について TiO_2 35 mol% までの比電導度と温度の関係を示した。これから分ることはいずれの系列についても比電導度は温度の下るとともに滑らかに減少している。比電導度の対数 $\log \kappa$ と絶対温度の逆数との関係は概して二本の直線にて示されるが、その中の高温部のものから活性化エネルギーを求めたのが Fig. 4 である。各系列とも TiO_2 が增加するとともに活性化エネルギーの増加している傾向が認められ、また $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が減少するほど活性化エネルギーは大きい。

これらはいずれも TiO_2 35 mol% までの結果であるが、 TiO_2 がそれ以上になると電導度と温度の関係は少しく異なってくる。Fig. 5 に $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.50$ の系列につき、 TiO_2 40, 45, 50 mol% の電導度を示した。これから分ることは TiO_2 が 40 mol% 以上になると凝固

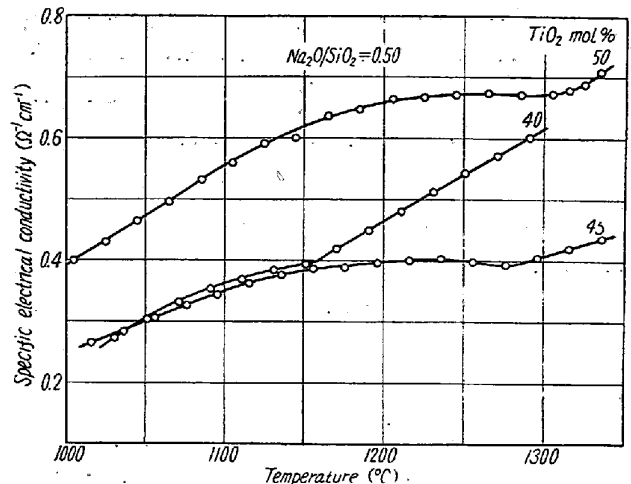


Fig. 5. Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.50$ at high concentrations of TiO_2 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ system).

開始とともに電導度減少が一度止るとゆう異常変化が現われた。凝固に伴うこのような異常現象は従来測定された珪酸塩系のスラグには見られなかつた。さらに測定後炉中冷却した試料が TiO_2 35 mol% まではいずれもガラス状に凝固したのに対し、これらの TiO_2 の高いスラグは淡黄色の結晶したものであつた。 TiO_2 40 mol% 以上になると電導の機構が TiO_2 がそれ以下の場合とは次第に異なってくるものと思われる。

Fig. 6 は 1200°C における比電導度と TiO_2 濃度の関係である。概観して TiO_2 10 mol% 附近までは電導度には余り大きな変化はないが、15 mol% になると急に減少し、以下ゆるやかに減少してゆく。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.50$ の系列について、 TiO_2 の多い場合の Fig. 5 の結果をも含めてみると、 TiO_2 40 mol% 以上高くなると、 TiO_2 濃度による電導度変化は複雑な関係を示してることが分る。

IV. 考 察

(1) 電導の機構

Fig. 1~3 から分るように電導度が温度とともに大きくなつてゐること、比電導度がイオン電導をする一般の珪酸塩系スラグとおなじく $0.1 \sim 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の大きさであること³⁾、および Fig. 4 に示すように活性化エネルギーの大きさも典型的なイオン電導体である $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系³⁾と同程度であるから、少くとも TiO_2 35 mol% まではイオン電導の機構を持つことは確かである。

つきに電導に与るイオン如何とゆう問題である。著者は前に³⁾珪酸ソーダに種々の酸性、塩基性酸化物を加

えて行つた場合の電導度を測定し、一般に塩基性酸化物を加えると電導度は大きくなり、酸性酸化物を加えると小さくなつてゆくことをみい出し、それは塩基性酸化物では原成分の Na^+ の他に陽イオンが電導に関与することが一つの理由であることを明らかにした。

Fig. 6 から分るように、 TiO_2 が増加してゆくと共に一般に電導度が減少しているのは SiO_2 , Al_2O_3 を加えた場合と同様に原成分において電導にあずかる Na^+ 濃度減少が一つの理由である。この点に関しては TiO_2 は直接電導に関与していない。

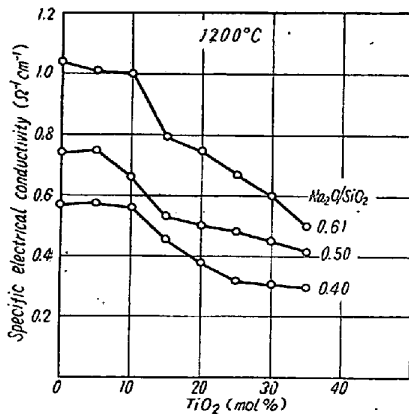


Fig. 6 Change in specific electrical conductivity with concentration of TiO_2 ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system).

(2) 分子伝導度と TiO_2 の挙動

元来 Ti^{4+} はイオン半径が 0.68Å (結晶半径) で小さく、またイオン価は 4 で大きい。したがつて Ti-O の引力は極めて大きく、 Ti^{4+} は Si^{4+} , Al^{3+} と同様に電気伝導に直接関係することができない。この点が前項で述べたとき TiO_2 の SiO_2 および Al_2O_3 との類似性となつて現われているのである。

しかるに電導におけるもう一つの因子であるイオンの易動度を考えると TiO_2 と SiO_2 および Al_2O_3 との差異が明らかに現われてくる。電導に与る Na^+ の易動度を考えるために Na_2O に関して分子伝導度 μ を 1200°C について計算した。これに用いた密度の値は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系についての実測値⁷⁾と凝固試料の値から両者の比を求め、その両者の比は $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ が一定の場合には変化しないものと見做し、凝固試料の値から推算した。すなわち $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=0.40, 0.50$ および 0.61 の系列についてこの比を $0.91, 0.90$ および 0.89 とした。 Na_2O に関しての分子伝導度 μ はつぎの式によつて求められる。

$$\mu = \kappa M / dn$$

d : 密度

M : Na_2O の分子量

n : Na_2O の wt% を 100 で割つた値。

その結果を Table 2 に示す。 TiO_2 が少ない間は分子伝導度はむしろ増加しているが、 TiO_2 濃度が高くなると、次第に減少する傾向がある、この結果はそのまま Na^+ の易動度の変化を示しているわけである。

Table 2. Molar electrical conductivity of Na_2O for the system $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ at 1200°C .

TiO_2 (mol%)	Molar electrical conductivity		
	$\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ =0.40	$\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ =0.50	$\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ =0.61
0	53.89	60.29	74.41
5	58.11	63.65	75.44
10	57.80	58.67	78.33
15	49.40	49.62	65.37
20	43.22	49.22	65.04
25	38.62	50.27	61.79
30	39.11	49.99	58.71
35	40.57	49.10	52.31

K. Endell および H. Hellbrügge⁸⁾の研究によると SiO_2 , Al_2O_3 は珪酸ソーダの粘性を増加させるが TiO_2 は逆に減少させることが見出されている。これは Ti^{4+} が SiO_4 network の Si-O 結合をゆるめるいわゆる“network distortion”⁹⁾の作用を持つためである。本実験において Table 2 に示されたように TiO_2 が少ないところで Na_2O の分子伝導度が増加するのは実にこの“network distortion”によるものである。

さらに TiO_2 が高くなつた場合に逆に分子伝導度が減少するのは $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ により O^{2-} が多くなり、これが Na^+ を束縛するようになり、 Na^+ の易動度を減少させるからである。前述のごとく TiO_2 を加えると珪酸ソーダの粘性はかなり減少するから、この場合の Na^+ の易動度の減少は SiO_2 や Al_2O_3 を加えた場合のそれとは異なつた作用によるわけである。実際上の問題としてイルメナイトから高チタンスラッグと銑鉄を製造する場合、 Na_2CO_3 または NaOH を加えるソーダ法¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾においてはスラッグ中に Na_2O が含有されるが、この場合 Na_2O と TiO_2 との間には結合が生ずるわけであり、また実際にチタン酸ソーダのような組織も見出されている。

(3) TiO_2 の酸性、塩基性の問題

元来 TiO_2 は両性酸化物であるといわれている。K. H. Sun¹³⁾は酸化物の酸、塩基の強さを示すものとして、陽イオンと酸素イオンの結合の相対的強さを求めているが、Sun の論文からいくつかのものを引用して Table 3

に示した。

Table 3. Scale of acidity and basicity in glass¹³⁾

SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ *	TiO ₂	MgO	CaO
106	88~111	79~101 (4) 53~67 (6)	73	37	32

* Figures in the parentheses indicate coordination numbers of Al ion.

これで見ると TiO₂ は Al₂O₃ とおなじく普通の酸性酸化物と塩基性酸化物の中間に位する。

前記のスラッグ中の Al₂O₃ の挙動を考察した際に述べたように両性酸化物の酸、塩基としての挙動はその濃度と塩基度によって決ってくる。本実験結果によると TiO₂ の濃度が低い間は Na⁺ の易動度が TiO₂ により促進される点で TiO₂ は塩基として働き、濃度がさらに高くなると Na⁺ の易動度を妨げ TiO₂ は次第に酸としての働きが強くなっていくことが推測された。これは SiO₂-Al₂O₃ 系の電導度における Al₂O₃ の挙動と類似であるのは極めて意義深い¹⁴⁾。然しながら TiO₂ の両性とゆうことに関してはさらに塩基度による変化を考慮する必要がある、この点についてはさらに研究を進める予定である。

(4) 高濃度における TiO₂ の挙動

Fig. 5 で示されたように TiO₂ が高いところでは電導度-温度曲線に凝固点付近で異常性が現われたが、このような異常性はイオン電導体にはみられない。これは TiO₂ 自身の持つ半導体的性質が現われはじめたものと解される。一般に TiO₂ は固体状態において n 型半導体で電子伝導をすることが知られている。しかしながら溶融スラッグにおける半導体的電導については、ここではまだ詳細な検討の段階には達していない。

(5) 総括

要するに以上種々議論したことから、スラッグ中における TiO₂ の特異な挙動は根本的にはつぎの二点に基因することが分つた。

(i) Ti⁴⁺ が 4 価であり、イオン半径が小さく、Ti-O 結合が強いとゆうこと。しかし TiO₂ はいわゆる“network-former”ではなく強い“network distortion”の働きをする。

(ii) Ti が遷移金属であり、TiO₂ が半導体酸化物であること。緒論で述べたように Wyatt と Tomlinson の見解の相違¹²⁾ もこの TiO₂ の有する本質を混同しているためである。事実、本実験で得られたように TiO₂

は電導に直接関与しないとゆうことは Tomlinson の考に近い。また Wyatt の見解は (ii) の事実を考慮すればよく説明されるであろう。これについては後報で述べる予定である。

このような TiO₂ の有する二面は実際操業においては TiO₂ を含むスラッグの種々の特徴を究明する上に大きな手掛りを与える。例えば TiO₂ は一般にスラッグの粘性をかなり減少させることが知られている¹⁵⁻¹⁸⁾。これは (i) の“network distortion”の働きによる。しかるに従来知られてきたように溶鋳炉で有害な作用をするのは Ti が遷移金属で低級化合物を作り、溶融点の高い成分に変化するからである。

V. 結 論

スラッグ中における TiO₂ の挙動を明らかにする目的を以つて本研究を行なつたが、要約するとつぎの通りである。

(1) Na₂O/SiO₂=0.40, 0.50 および 0.61 において TiO₂ を 5mol% ずつ 35mol% まで増加させた組成について、溶融状態の電導度を測定した。電導は Na⁺ によるイオン電導の機構を持つている。各系列とも TiO₂ 約 10mol% までは電導度は余り大きく変化しないが、それ以上になると次第に減少する。

(2) Na⁺ の易動度を知る目的で Na₂O に関しての分子伝導度を求めた。TiO₂ が低いところでは TiO₂ を加えると分子伝導度はむしろ増加し、さらに TiO₂ が高くなるとこれが減少の傾向に変わつてゆく。

(3) TiO₂ は両性であり、TiO₂ が低い濃度では塩基性が強く、高くなると次第に酸性が強くなることが推測された。

(4) Na₂O/SiO₂=0.50 の系列につき、TiO₂ 40~50mol% の範囲につき、電導度を測定した。TiO がこのように高くなると、電導度-温度曲線に凝固点付近において異常変化が現われてくる。これは TiO₂ の半導体的性質が現われはじめたことを示すものである。

(5) 要するにスラッグ中の TiO₂ の挙動は (i) Ti-O 結合が強くて Ti⁴⁺ は強い“network distortion”の働きを持つていること、(ii) Ti は遷移金属であり、TiO₂ が半導体的性質を持つていることの二点に帰着する。

本研究は当時学生だった古林孝一君、大貫輝君および櫻村脩君の助力によるところが大きく、同君等に謝意を表す。なお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および坂上六郎

氏に深く感謝する。(昭和 31 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) J. L. Wyatt: J. Metals, 2 (1950) 989
- 2) J. L. Wyatt: J. Metals, 2 (1950) 1382
- 3) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 5, 6
- 4) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 6, 5
- 5) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 7, 11
- 6) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 8, 15
- 7) G. Heidtkamp, K. Endell: Glastechn. Ber., 14 (1936) 80
- 8) K. Endell, H. Hellbrügge: Angew. Chem., 53 (1940) 271
- 9) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Trans. Farad Soc., 48 (1952) 75
- 10) A. Chrétien et W. Freundlich: Compt. rend., 233 (1951) 413
- 11) W. Schaller: Z. Erz. Metall. 7 (1954) 18
- 12) 武井: 電気化学, 23 (1955) 433
- 13) K. H. Sun: Glass Ind., 29 (1948) 73
- 14) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Discuss. Farad Soc., (1948) 4, 265
- 15) K. Endell und G. Brinkmann: Stahl und Eisen, 59 (1939) 1319
- 16) P. Kozakevitch: Rev. Mét., 46 (1949) 572
- 17) M. G. Urbain: Compt. rend., 232 (1951) 330
- 18) A. M. Chernyshev, L. M. Tsylev i A. V. Rudneva: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, (1953) No. 7, 1044

熔鋼中の水素に関する研究 (III)*

(鋼滓含有水素の定量について)

沢 繁 樹**

HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (III)

(Analysis of Hydrogen in Steelmaking Slag)

Shigeki Sawa. Dr. Eng.

Synopsis:

A study was made of vacuum heating method up to 1200°C, and vacuum fusion method up to 1800°C in a graphite or Mo crucible for determination of hydrogen content in steelmaking slag. To analyse the gas extracted by vacuum fusion of the specimen, thermoconductivity method was applied, the accuracy of which was improved by means of new type thermoconductivity cells, made from thin Cu tubes dipped in ice water which was stirred by an impeller and separated from contact with ice by a network. The following conclusions were reached:

- 1) Hydrogen in steelmaking slag could not be extracted completely by vacuum heating only up to 1200°C for complete extraction of hydrogen. It should be heated to above 1400°C or its melting point.
- 2) H₂O in the specimen was quantitatively decomposed in the vacuum furnace and extracted as H₂ when it was melted in a graphite crucible. This fact was confirmed by extracting H₂ in minerals such as gypsum and actinolite.
- 3) Strong adsorption of H₂ caused by vaporization of reduced material of slag specimen in the vacuum furnace was found, when it was heated at high temperature in a graphite crucible. The effect was minimized, on the contrary, when a Mo crucible was used.

* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて要旨発表 ** 日本特殊鋼株式会社研究所, 工博, 工