

(77)

チタン酸化物に関する熱力学的研究

(溶鋼のチタン脱酸に関する基礎的研究-III)

70077

東北大学選鉱製鉄研究所

○鈴木 健一郎

三本木 貢治

1. 緒言 前2報に示したように、Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極, Ta, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 電極の高温における安定な動作を確認したので、これらを基準極とし、TiO<sub>2</sub>基固溶体を固体電解質とする酸素濃度電池により測定温度範囲を1800°Kまで拡張した。一方、低酸素分圧下における固体電解質中の電子伝導についての検討と同時にTiO均一相領域内の平衡酸素圧の測定を行い、Ti-O系における平衡酸素圧-組成-温度間の関係と1300~1800°K, O/Ti = 0.6 ~ 1.99 の範囲で求めた結果について報告する。

2. 実験方法 前報と同様にタテ型シリコ=プト炉中で、いわゆるサンドイッチ型の酸素濃度電池を構成した。チタン酸化物はTi粉末, TiO<sub>2</sub> 特級試薬を配合し、10<sup>-4</sup>Torr以下で1300~1600°K, 3~10hr焼成したもので、9mmφのタブレット状のものを用いた。チタン酸化物の組成は燃焼測圧型の酸素分析装置により実験前後の試料について分析し、O/Ti比としてはその平均値を採用した。起電力値の温度変化に対する追従は速やかであり、測定は6時間以内に完了した。

3. 実験結果および考察 図1にCr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電極を基準とする各種の電池の起電力値の温度変化を示す。図中TiO+TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>+Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の直線についてはTa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を基準極とする電池の起電力値により確認している。Fe, FeOを基準極とする1450°K以下の起電力値は同図と比較して低値側に存在するが、1800°Kへの外挿値についてはほぼ一致している。

図1中のAlcockらの測定値はクーロン滴定法によるもので、著者らの測定値とはほぼ一致する。一方、Porterがガス平衡により求めた実験結果は、X線回折を主な分析手段として単一化合物について与えられているが、単一化合物の存在領域はある平衡酸素圧の中を有することから、妥当な表示とは言いがたい。図2はTiO均一相領域内の平衡酸素圧と組成、温度の関係を示したもので、同図より、TiO均一相領域のTi側境界を示す組成-温度曲線は従来の報告と比較してややTi側にずれているものと考えられる。TiO<sub>2</sub>基固体電解質中の電子伝導についてはTiO相内でのクーロン滴定法により検討中である。

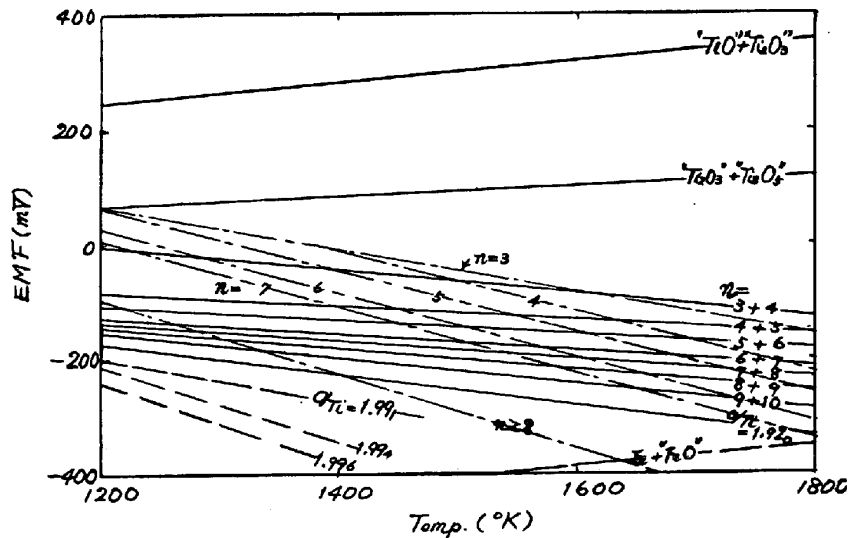
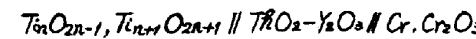


図1 次式の酸素濃度電池の起電力の温度変化



破線は Alcock らの測定値、一点線は H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 混合ガスとの平衡による Porter の測定結果である。

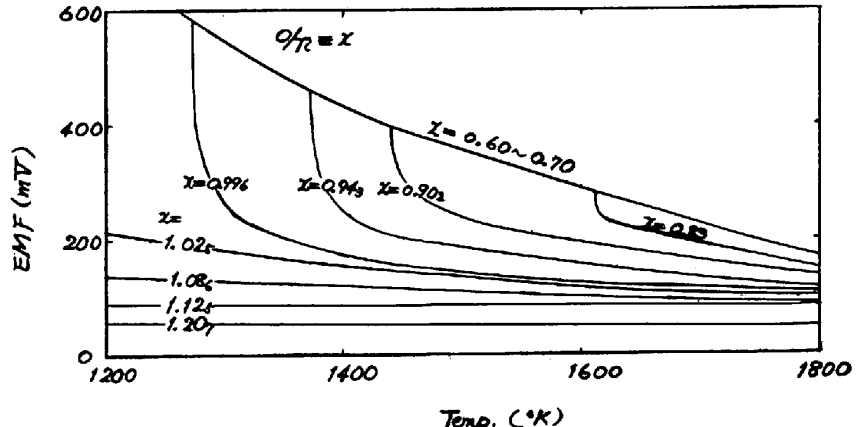


図2 次式の酸素濃度電池の起電力の温度変化

