

16/55

Investija Akademii nauk SSSR
Otdelenie tekhnicheskich nauk
Metallurgija i toplivo
(1961) 4, S.24/28

Balichin, V.S., Resničenko, V.A. (Moskau):

ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT VON SCHMELZEN DES SYSTEMS EISENOXYD-TITANDIOXYD

Ilmenitkonzentrate sind einer der Hauptrohstoffe für die Herstellung von metallischem Titan. Das Problem der Trennung von Eisen und Titan darin wird am effektivsten durch Reduktionsschmelzen in Lichtbogenöfen gelöst, wobei man Roheisen und Titanschlacke, die bis zu 90 % TiO_2 enthält, gewinnt [1]. Es ist offensichtlich, daß die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Schlacken von erheblichen theoretischen Interesse ist und große Bedeutung für die Vervollkommnung der Technologie des erzreduzierenden Elektroschmelzverfahrens für Titanbeschickungen hat.

Da die Schlacke beim Schmelzvorgang ein Heißenkörper ist, bestimmt die Größe ihres ohmschen Widerstandes unmittelbar die Tiefe des Eintauchens der Elektroden in die Schmelze und die Bedingungen für ihre Durchwirkung. Trotz der Wichtigkeit dieser Frage gibt es jedoch sehr wenig veröffentlichte Angaben über die elektrische Leitfähigkeit von Titanschlacken, was sich wahrscheinlich mit den ersten experimentellen Schwierigkeiten, die bei der Arbeit mit derartigen hochschmelzenden, aggressiven und hochleitenden Schmelzen auftreten, erklären läßt.

In unseren vorhergehenden Arbeiten [2, 3] wurde gezeigt, daß die Größe der Leitfähigkeit von industrieller Titanschlacke hauptsächlich durch das darin enthaltene Titanoxid bestimmt wird, wobei die Aufbereitung der Schlacken verschiedener Zusammensetzung nach Titan stetig zum Anwachsen ihrer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bis zu hundert reziproker Ohm führte. Es wurde der Einfluß des Verhältnisses von Ti_2O_3 zu TiO_2 in der Schlacke sowie des Gehalts an Eisenoxid und Flußmitteloxiden auf ihre Leitfähigkeit festgestellt.

Große Bedeutung für die Praxis erzreduzierenden Schmelzens von Il-

mentkonzentration hat die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken des Systems FeO-TiO_2 als des wichtigsten Systems, das die Eigenschaften von Titanschlacken im Verlaufe eines Elektroschmelzverfahrens ohne Flußmittel in Lichtbogenöfen bestimmt.

Als eine der ersten Arbeiten, die die Untersuchung dieses Systems zum Gegenstand haben, kann die Arbeit von J. Chipman [4] gelten, der die elektrische Leitfähigkeit von Wüstit mit geringen Zusätzen anderer Oxide, darunter auch von Titandioxyd, untersuchte (Tabelle 1).

Die hohen Werte für die Leitfähigkeit der Schlacken ermöglichten dem Autor [4], Vermutungen über die Elektronenleitfähigkeit von Eisenoxyd anzustellen.

Der japanische Forscher Katsumi Nori [5] kam bei der Untersuchung des Systems FeO-TiO_2 im Bereich $1200 - 1450^\circ$ zu dem Schluß, daß die Leitfähigkeit der Schmelzen Elektronencharakter hat, da sie sich bei einer Temperaturänderung sogar in der Nähe des Erstarrungspunktes wenig ändert.

Die Leitfähigkeit von Eisentitanat wurde auch von O.A. Esin und Mitarbeitern untersucht [6]. Das Fehlen von Leitfähigkeitssprüngen bei der Kristallisationstemperatur erklärten sie entweder mit dem Elektronencharakter der Leitfähigkeit oder mit der Bildung einer Flüssigphase mit größerer Leitfähigkeit in einem heterogenen System.

Die Ergebnisse der Arbeiten [5, 6] sind in Abbildung 1 (Kurven 1, 5, 6) angeführt. Den großen Unterschied in den von verschiedenen Autoren gewonnenen Werten für die elektrische Leitfähigkeit der FeO-TiO_2 -Schmelzen kann man bis zu einem gewissen Grad mit dem Unterschied bei den Versuchsbedingungen erklären. Wie weiter unten gezeigt ist, beeinflusst die Reduktionsfähigkeit der Atmosphäre, in der der Schmelzvorgang stattfindet, in erheblichem Maße die Leitfähigkeit von Schmelzen, die Titandioxyd enthalten.

Untersuchungsmethode

Die elektrische Leitfähigkeit der Schlacken wurde nach der von uns früher entwickelten Methode einer nicht ausgeglichenen Brücke gemessen.

sen, die es ermöglicht, bei Wechselstrom überaus kleine Werte des elektrischen Widerstands (bis zu 10^{-4} Ohm) bei Temperaturen bis 1900° zu messen, was bei der Arbeit mit Titanschlacken unbedingt notwendig ist [2, 3].

Die Ausgangsproben wurden durch Vermischen und Brikettieren chemisch reiner Bestandteile präpariert, wobei das Eisenoxyd in Form von $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingeführt wurde. Sesqui (Einsiebenhalf-) - Titanoxyd wurde durch Sintern von Briketts aus Titandioxyd und Pulver metallischen Titans im Vakuum hergestellt, die in stöchiometrischen Verhältnis gewählt wurden.

Als Stromzuführungen dienten bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der geschmolzenen Molybdänstäbe mit dem Durchmesser 4 mm. Die Temperatur wurde mit einem Wolfram-Molybdän-Thermoelement gemessen. Die brikettierten Oxymischungen wurden in einem Stickstoffstrom in Molybdäntiegeln in einem Widerstandsofen mit Graphiterhitzer geschmolzen. Nach dem Schmelzen wurde die Schlacke mit dem Molybdänstab vermischt, um die Zusammensetzung auszugleichen; in die Schmelze wurde eine Elektrode versenkt (der Tiegel diente als zweite Elektrode); danach schritt man zum Messen des elektrischen Widerstands bei einer Abkühlung mit der Geschwindigkeit von 10 grad/min .

Um zuverlässige Mittelwerte des elektrischen Widerstands zu gewinnen, wurden die Messungen für jede Zusammensetzung 3 - 4 mal ausgeführt, und bei einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde das Gefäß mit einer erneuten Probe beschickt. Nach Beendigung des Versuchs wurde mittels eines Quarz- oder Stahlrohre eine Probe der Schlacke für die mineralogische Analyse und für eine Röntgenstrukturuntersuchung abgesaugt.

Die Untersuchungsergebnisse und ihre Diskussion

Die Zusammensetzung der untersuchten Schlacken ist in Tabelle 2 dargestellt.

Die mineralogischen und röntgenographischen Untersuchungen der Schlack-

ken¹ zeigten, daß die Phasenzusammensetzung des untersuchten Systems der Gleichgewichtszusammensetzung² nach dem Zustandsdiagramm für FeO-TiO₂ entspricht (Abbildung 1). So wurden beispielsweise nach der Ätzung mit 1 %iger HF-Lösung in Alkohol in den Schlacken 2 und 3 (Tabelle 2) deutlich kubische Kristalle und dendritische Bildungen von Eisen-Orthotitanat in Wüstit sichtbar. Die Schlacken 7 und 8 bestanden im wesentlichen aus Ilmenit (Eisen-Metatitanat). In den Schlacken 9 - 11 wurde Eisen-Dititanat entdeckt. Die Einführung von Sesqui-Titanoxyd (Schlacken 14 - 18) in das Beschickungsgut förderte die Bildung von Anosovit-Mineral; ein Teil des Sesquioxyds (Ti₂O₃) löst sich offensichtlich in Ilmenit, das das gleiche Kristallgitter hat.

Die von uns gewonnenen Werte für die elektrische Leitfähigkeit der Schlacken bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Aus den in Tabelle 3 aufgeführten Daten folgt, daß die Temperatur die elektrische Leitfähigkeit der Schlacke im Falle von eisenoxydreichen Zusammensetzungen merklich beeinflusst.

Beim Übergang des Systems FeO-TiO₂ in den Titanbereich und besonders beim Vorhandensein von Sesqui-Titanoxyd in der Schmelze (Schlacken 14 - 18) nimmt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Schlacken stark ab. Die Tatsache, daß im Gegensatz zu anderen Oxyd- und Salzsyste men Titanschlacken überhaupt keinen Knick auf den Elektroleitfähigkeit-Temperatur-Kurven beim Erstarren der Schmelze haben (Abbildung 2), erregt die Aufmerksamkeit. Die schwache Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Schlacken weist darauf hin, daß die Aktivierungsenergie dieses Prozesses, die aus dem Neigungswinkel der Kurven $\lg \kappa - 1/T$ berechnet wird, einen Null ähnlichen Wert hat.

In Abbildung 1 sind die von uns errichteten Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit (die Kurven 2, 3 und 4 jeweils für die Temperaturen 1750, 1550 und 1300°) im Vergleich zu dem Zustandsdiagramm des Systems FeO-TiO₂ angeführt. Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß beim Zusatz von TiO₂ zu FeO die elektrische Leitfähigkeit der Schlacken stark abnimmt und ein Minimum in einem der Zusammensetzung von Il-

1 An der Arbeit beteiligte sich T. Ja. Malyševa

2 N. I. Šepečkina. Dissertacija. M., 1956

ment entsprechenden Punkt hat. Eine klare Biegung ist auf den Kurven auch in der Nähe der Zusammensetzung zu bemerken, die Eisen-Orthotitanat entspricht; auf der Isotherme bei 1750° glättet sie sich jedoch. Beim Durchgang der Isothermen durch die Eisen-Dititanat entsprechende Zusammensetzung wurden keinerlei Abweichungen von der Geradlinigkeit der Zusammensetzung-Eigenschaft - Kurven beobachtet, und die Leitfähigkeit der Schmelzen dieses Bereichs des Systems wächst stetig (bis zu 90 % TiO_2) und erreicht einen Wert von $130 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die nicht ausreichende Anzahl von untersuchten Zusammensetzungen der Schlacke im rechten (Titan-) Teil des $FeO-TiO_2$ - Diagramms erlaubt es jedoch nicht, mit voller Sicherheit die Existenz von Knickungen darin auf den Leitfähigkeits-Isothermen zu verneinen.

Die Tatsache einer hohen Elektronenleitfähigkeit von Eisenoxyd kann heute als bestimmt angenommen werden [4, 5]; eine metallische Leitfähigkeit mit hohen Werten der Elektroleitfähigkeit in der Größenordnung $3000 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wurde ebenfalls für Titanmonoxyd festgestellt [7].

Hinsichtlich Titandioxyd gibt es in der Literatur Hinweise, daß es praktisch ein hundertprozentiger Elektronenleiter mit einer Gitterfehlstelle hinsichtlich Sauerstoff ist [8], ebenso wie auch Kalzium-, Strontium- und Bariumtitanate [9]. S.F. Pal'guev und A.D. Neujmin, die den Elektronencharakter der Leitfähigkeit von Titandioxyd bestätigen, weisen jedoch auf ihren sehr niedrigen Wert von der Größenordnung $0,025 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von 700° hin [10].

Auf der Basis der Untersuchungen zur Erforschung der Leitfähigkeitseigenart einer Reihe von Oxyden mittels des EMK - Verfahrens kamen sie zu dem Schluß, daß die Defekt-Elektronen-Leitfähigkeit für Oxyde charakteristisch ist, beispielsweise CeO_2 , ThO_2 , die leicht einen Teil des Sauerstoffs bei Erhitzung in einer Reduktionsatmosphäre oder im Vakuum abgeben. Der Übergang zur Luft- oder Sauerstoffatmosphäre kann den Charakter der Leitfähigkeit wesentlich beeinflussen dadurch, daß sie deren Elektronenkomponente merklich gesenkt hat. So hat beispielsweise die feste Lösung $0,85 CeO_2 + 0,15 MgO$, die praktisch vollständig ein Elektronenleiter bei $700 - 1000^{\circ}$ in

einer Atmosphäre ohne Sauerstoff ist, beim Kontakt mit Luft eine 90 %ige Ionenleitung [10] .

Man kann daher mit gutem Grund annehmen, daß Titandioxyd, das an sich eine geringe Leitfähigkeit besitzt, bei einer Erhitzung bis zu 1700° in einer Reduktionsatmosphäre (was beim Schmelzen von Titantankonzentraten in Lichtbogenöfen sowie in Laboröfen mit Graphit-erhitzer zutrifft) einen Teil des Sauerstoffs verliert, was die Zahl der freien Elektronen im Dioxyd-Gitter erhöht und seine erhöhte Leitfähigkeit bringt. Die Möglichkeit des Auftauchens von ähnlichen sauerstoffarmen Phasen, die aber ein Rutilgitter haben, wurde in der Arbeit [11] aufgeweigt. Mittels der Röntgenstrukturan- tersuchung deckte der Autor eine Reihe von Phasen auf, die der Zusam- mensetzung nach einer homologen Reihe von Ti_3O_5 bis $Ti_{10}O_{19}$ mit der gemeinsamen Formel $Ti_n O_{2n-1}$ entsprechen.

Eine Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen und magneti- schen Eigenschaften von Oxyden von dem Atomverhältnis des Sauerstoffs zum Metall in ihnen wurde von N.I. Bogdanov und S.M. Arija am Bei- spiel von Vanadium durchgeführt [12]. Dabei entfiel die größte elek- trische Leitfähigkeit für seine Oxyde auf den Bereich der Zusamen- setzungen $VO_{1.75}$ - $VO_{1.95}$.

Um diese Gesetzmäßigkeit für Titanoxyde zu überprüfen, führten wir eine Versuchsserie zur Bestimmung des elektrischen Widerstands der Titandioxyd-Briketts durch, die teilweise im Sinterprozeß mit Titanpulver in Vakuum reduziert wurden. Wegen der unzureichenden Zahl der Messungen und der schlechten Reproduzierbarkeit ihrer Resulta- te geben wir nicht die absoluten Werte für die elektrische Leitfähig- keit der von uns synthetisierten Oxyde, sondern nur die qualitative Art der Änderung des elektrischen Widerstands der Proben in Abhängig- keit von ihrer Herstellungsweise an.

In Tabelle 4 sind die Durchschnittswerte dreier bei Zimmertempera- tur vorgenommener Messungen des elektrischen Widerstands von zylin- drischen Briketts mit den Abmessungen 20×20 mm dargestellt.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Werte für den elektrischen Wider- stand zeigen, daß bei geringfügiger Sauerstoffentfernung von Titan-

dioxyd seine Leitfähigkeit stark anwächst und ein Maximum bei dem Molverhältnis O/Ti gleich 1.8 erreicht. Mit Verringerung dieses Verhältnisses nimmt die Leitfähigkeit etwas ab, bleibt aber genügend hoch.

Schlussfolgerungen

Es ist festgestellt worden, daß Titanoxyde eine (für Oxyde) hohe Elektronenleitung haben. Auf den Isothermen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Schlacken wurden in dem System FeO-TiO₂ Biegungen entdeckt, die Eisen-Ortho- und Eisen-Metatitanatverbindungen entsprechen.

Die hohe Elektronenleitfähigkeit von Titandioxyd unter den Bedingungen einer schwachen Reduktion ist offensichtlich durch das Auftreten von Fehlstellen im Rutilgitter durch teilweisen Sauerstoffverlust bedingt.

Die hohe Elektronenleitung der untersuchten Schlacken im System FeO-TiO₂-Ti₂O₃ läßt die Vermutung zu, daß feste Lösungen auf der Basis der Gitter Ti₃O₅ und Ti₂O₃ (Anosovit und Tagirevit) ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit besitzen.

Diese Minerale sind die wichtigsten Phasen der industriellen Titanschlacken und gewährleisten ihnen eine hohe Leitfähigkeit.

Eingegangen am 3.3.1961

Erläuterungen der Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1

Die Isothermen der Elektroleitfähigkeit des Systems FeO-TiO₂ im Vergleich zum Zustandsdiagramm:

- 1 - bei 1450° nach Angaben der Arbeit [5],
- 2, 3, 4 - jeweils bei 1750, 1550 und 1300° nach unseren Angaben,
- 5, 6 - bei 1460 und 1350° nach Angaben der Arbeit [6].

Abbildung 2

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Schlacken des Systems FeO-TiO₂ (die Ziffern auf den Kurven bezeichnen die Nummern der Schlacken in Tabelle 2)

Tabelle 1

Elektroleitfähigkeit von Wüstit und Wüstit mit einem Titandioxydsatz (nach Angaben der Arbeit [4])

Zusammensetzung Elektroleitfähigkeit, $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, bei t °C

Tabelle 2

Chemische Zusammensetzung der Schlacken

Nr der Schlacke Zusammen- Nr der Zusammen- Nr der Zusammen-
 setzung % Schlacke setzung, % Schlacke setzung, %

Tabelle 3

Elektroleitfähigkeit von Schlacken* des Systems FeO-TiO₂

Nr der Schlacke Elektroleitfähigkeit, $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, bei t , °C

* Die Zusammensetzungen der Schlacken sind in Tabelle 2 aufgeführt

Tabelle 4

Der elektrische Widerstand, R, von Briketts aus Titanoxyd in Abhängigkeit von dem Atomverhältnis von Sauerstoff zu Titan *

Nr der Probe	Ausgangszusammensetzung, g		R, Ohm	Ti _{met} ** , Gew. %	$\frac{O}{Ti}$
	TiO ₂	Ti _{met}			

* Herstellungsverfahren der Briketts: 1 - Brikettierung bei 150 at ohne Sinterung, 2 - das gleiche Brikett ist im Tamann-Ofen 2 Stunden lang bei 1600° gesintert, 3 - 8 - die Briketts sind bei Induktionsheizung im Vakuum 2 Stunden lang bei 1600° gesintert.

** Nach den Werten der chemischen Analyse

Literatur

1. Bardin, I.P., Resničenko, V.A. Issledovanija po metallurgii titana. Sb. 40 let sovetsoj metallurgii. Metallurgizdat, 1959
2. Resničenko, V.A., Balichin, V.S., Karjagin, I.A. Vlijanie dvovalentnogo titana na elektroprovodnost' šlakov. Sb. Titan i ego splavy, vyp. 4. Izd-vo AN SSSR, 1960
3. Resničenko, V.A., Balichin, V.S. Elektroprovodnost' titanovykh šlakov. Sb. Titan i ego splavy, vyp. 5. Izd-vo AN SSSR, 1961
4. Chipman, J. The electrical conductivity of wustite melts. Trans. Faraday Soc., 1953, part 7, v. 49, p. 796
5. Katsumi Mori Tetsu-to Hagane, 1956, 42, No 11, 1024
6. Esin, O.A., Lepinskich, B.M. Elektroprovodnost' titanovykh šlakov. Tr. soveščanija po eksperimental'noj tehnike i metodam issledovanija pri vysokich temperaturach. 1959.
7. Pearson, D. Studies on the lower oxides of titanium. Phys. Chem. Solids. 1958, v. 5, No 4, p. 316 - 324
8. Hauffe, K., Grünewald, H., Tränckler-Gresse, R. Z. Elektrochem., 1952, Bd. 56, S. 937
9. Maškovič, M.D. Priroda provedimosti titansoderžasčich keramičeskich materialov. Tr. Elektrokemičeskogo in-ta, 1957, vyp. 2, str. 92 - 100
10. Pal'guev, S.F., Henjain, A.D. Issledovanie charaktera provedimosti tverdykh oksidov metodom E.D.S. Tr. In-ta elektrochimii UFAH, 1960, vyp. 1, str. 111 - 119

11. Andersson, S.

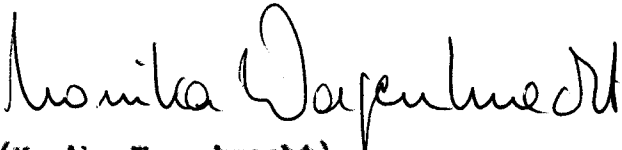
Acta chem. scand., 1957, No 11, 1641
- 1652

12. Bogdanov, N.I., Arija, S.M.

Porxy vyšších oxidů vanadija po dan-
nám ob ich elektropovednosti. Ž. obšš.
chin., 1960, t. XXX, vyp. 1, str. 3 - 7

Stuttgart, den 30.9.1969

i.A.


(Monika Wagenknecht)
Dipl.-Übersetzerin

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЗАКИСЬ ЖЕЛЕЗА-ДВУОКИСЬ ТИТАНА

В. С. БАЛИХИН, В. А. РЕЗНИЧЕНКО

(Москва)

Ильменитовые концентраты являются одним из основных видов сырья для производства металлического титана. Проблема разделения в них железа и титана наиболее эффективно решается путем восстановительной плавки в дуговых печах с получением чугуна и титанового шлака, содержащего до 90% TiO_2 [1]. Очевидно, что изучение физико-химических свойств этих шлаков представляет значительный теоретический интерес и имеет важное значение для совершенствования технологии рудовосстановительной электроплавки титановых шихт.

Так как при плавке шлак является телом нагрева, величина его омического сопротивления непосредственно определяет глубину погружения электродов в расплав и условия его прогрева. Однако, несмотря на всю важность этого вопроса, опубликованных данных по электропроводности титановых шлаков очень немного, что, вероятно, объясняется серьезными экспериментальными трудностями, возникающими при работе с такими тугоплавкими, агрессивными и высокопроводящими расплавами.

В наших предыдущих работах [2, 3] было показано, что величина проводимости промышленного титанового шлака определяется главным образом содержанием в нем окислов титана, причем обогащение по титану шлаков различного состава неизменно приводило к возрастанию их удельной электропроводности до сотни обратных омов. Было установлено влияние отношения Ti_2O_3 к TiO_2 в шлаке, а также содержания закиси железа и флюсующих окислов на его проводимость.

Важное значение для практики рудовосстановительной плавки ильменитовых концентратов имеет изучение электропроводности шлаков системы $FeO-TiO_2$, как основной системы, определяющей свойства титановых шлаков в ходе бесфлюсовой электроплавки в дуговых печах.

Одной из первых работ, относящихся к исследованию этой системы, можно считать работу Д. Чинмана [4], изучающего электропроводность вюстита с небольшими добавками других окислов, в том числе и двуокиси титана (табл. 1).

Таблица 1

Электропроводность вюстита и вюстита с добавкой двуокиси титана
(по данным работы [4])

Состав	Электропроводность, $ом^{-1} см^{-1}$, при t °C						
	1380	1400	1420	1440	1460	1480	1500
FeO	213	269	286	307	315	320	324
FeO+5%TiO ₂	192	196	203	213	225	241	—

Высокие значения проводимости шлаков позволили автору [4] сделать предположение об электронной проводимости закиси железа.

Японский исследователь Кацуми Мори [5], изучая систему $FeO-TiO_2$ в интервале 1200—1450°, пришел к выводу об электронном характере проводимости расплавов из-за ее слабого изменения с изменением температуры даже вблизи точки затвердевания.

Проводимость титанатов железа изучалась также О. А. Еоным с сотрудниками [6]. Отсутствие скачков проводимости при температуре кристаллизации они объясняли либо электронным характером проводимости, либо образованием в гетерогенной системе жидкой фазы с большей проводимостью.

Результаты работ [5, 6] приведены на фиг. 1 (кривые 1, 5, 6). Сильное различие в значениях электропроводности расплавов $FeO-TiO_2$, полученных разными авторами, можно до некоторой степени объяснить различием условий эксперимента. Как показано ниже, на проводимость расплавов, содержащих двуокись титана, в значительной степени влияет восстановительная способность атмосферы, в которой проводится плавка.

Методика исследования. Электропроводность шлаков измерялась по ранее разработанной нами методике неуравновешенного моста, дающей возможность измерять на переменном токе весьма малые значения электросопротивления (до 10^{-4} ом), при температурах до 1900° , что совершенно необходимо при работе с титановыми шлаками [2, 3].

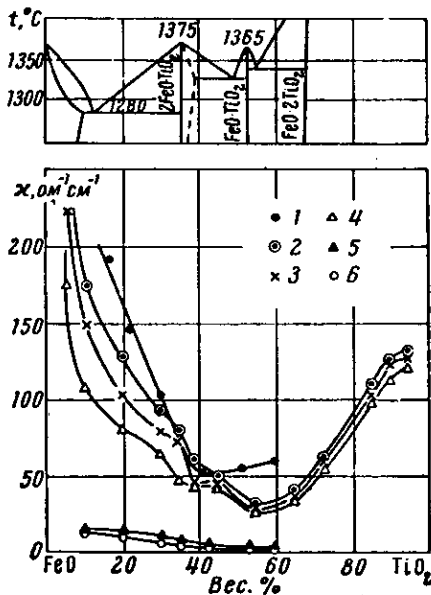
Исходные пробы готовились смешиванием и брикетированием химически чистых компонентов, причем закись железа вводилась в виде $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Полутораокись титана готовилась спеканием в вакууме брикетов из двуокиси титана и порошка металлического титана, взятых в стехиометрическом соотношении.

Токоподводами при измерении электропроводности расплавов служили молибденовые прутки диаметром 4 мм. Температура измерялась вольфрам-молибденовой термопарой. Сбрикетированные смеси окислов плавилась в токе азота в молибденовых тиглях в печи сопротивления с графитовым нагревателем. После расплавления шлак перемешивался молибденовым прутком для выравнивания состава, в расплав погружался электрод (вторым электродом служил тигель), после чего приступали к замерам электросопротивления при охлаждении со скоростью 10 град/мин.

Для получения надежных средних значений электросопротивления замеры для каждого состава производились 3—4 раза, а при плохой воспроизводимости результатов зашихтовывалась повторная проба. По окончании опыта при помощи кварцевой или стальной трубки из тигля отсасывалась проба шлака для минералогического и рентгеноструктурного анализов.

Результаты исследований и их обсуждение. Состав изученных шлаков представлен в табл. 2.

Минералогические и рентгенографические исследования шлаков¹ показали, что фазовый состав исследованной системы отвечает равновесному² согласно диаграмме состояния $FeO-TiO_2$ (фиг. 1). Так, например,



Фиг. 1. Изотермы электропроводности системы $FeO-TiO_2$ в сравнении с диаграммой состояния: 1 — при 1450° по данным работы [5], 2, 3 и 4 — соответственно при 1750, 1550 и 1300° по нашим данным, 5, 6 — при 1460 и 1350° по данным работы [6]

Таблица 2

Химический состав шлаков

№ шлака	Состав, %		№ шлака	Состав, %		№ шлака	Состав, %		
	FeO	TiO ₂		FeO	TiO ₂		FeO	TiO ₂	Ti ₂ O ₃
1	95	90	7	55	45	13	5.0	95.0	—
2	90	10	8	44	56	14	42.5	47.5	10
3	80	20	9	35	65	15	37.8	42.2	20
4	70	30	10	37	73	16	33.0	37.0	30
5	65	35	11	15	85	17	26.0	29.0	45
6	61	39	12	10	90	18	18.9	21.1	60

после травления 1%-ным раствором HF в спирте в шлаках 2 и 3 (табл. 2) четко выявились кубические кристаллы и дендритные образования ортотитаната железа в вюститите. Шлаки 7 и 8 состояли в основном из ильменита (метатитаната железа). В шлаках 9—11 обнаружился

¹ В работе принимала участие Т. Я. Малышева.

² Н. И. Щепочкина. Диссертация. М., 1956.

Таблица 3

Электропроводность шлаков * системы FeO-TiO₂

№ шлака	Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, при t , °C									
	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
1	166	175	168	207	220	222	231	236	252	265
2	108	117	124	130	134	148	152	155	170	173
3	79	86	85	98	102	104	107	110	124	129
4	64	70	74	79	82	80	81	89	88	92
5	49	53	60	70	71	73	72	74	78	81
6	41	42	45	44	46	45	47	49	53	58
7	43	43	46	45	46	47	48	47	51	50
8	26	25	26	27	27	28	27	28	29	31
9	34	35	34	35	37	36	38	37	39	38
10	56	58	56	59	57	59	57	58	60	62
11	99	99	95	104	107	103	111	108	111	110
12	113	117	122	119	117	124	119	127	127	128
13	123	125	119	124	124	127	130	134	130	132
14	35	35	36	35	35	36	37	37	36	38
15	30	29	30	32	31	30	32	31	30	31
16	31	32	35	34	36	37	35	35	38	39
17	48	48	49	50	51	50	51	52	51	52
18	74	75	74	76	75	76	76	75	77	78

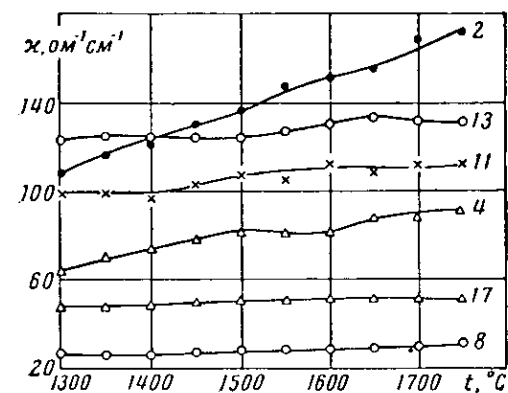
* Составы шлаков приведены в табл. 2.

дититанат железа. Введение в шихту полутороакиси титана (шлаки 14—18) способствовало образованию минерала аносовита; часть полутороакиси (Ti₂O₃), по-видимому, растворяется в ильмените, имеющем одинаковую с ней кристаллическую решетку.

Полученные нами значения электропроводности шлаков при различных температурах представлены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что в случае составов, богатых закисью железа, температура заметно влияет на электропроводность шлака.

При переходе в титановую область системы FeO-TiO₂ и особенно при наличии в расплаве полутороакиси титана (шлаки 14—18) температурная зависимость проводимости шлаков резко понижается. Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от других окисных и солевых систем титановые шлаки совершенно не имеют перегиба на кривых электропроводность — температура при затвердевании расплава (фиг. 2).



Фиг. 2. Температурная зависимость электропроводности шлаков системы FeO-TiO₂ (цифры на кривых показывают номера шлаков в табл. 2)

Слабая температурная зависимость проводимости шлаков указывает на то, что энергия активации этого процесса, рассчитанная из угла наклона кривых $\lg \kappa - 1/T$, имеет значение, близкое к нулю.

На фиг. 1 приведены построенные нами изотермы электропроводности (кривые 2, 3 и 4 соответственно для температур 1750, 1550 и 1300°) в сопоставлении с диаграммой состояния системы FeO-TiO₂. Из этих данных видно, что при добавлении TiO₂ к FeO электропроводность шлаков резко падает и имеет минимум в точке, отвечающей составу

ильменита. Четкий изгиб на кривых заметен также вблизи состава, отвечающего ортотитанату железа; однако на изотерме при 1750° он сглаживается. При прохождении изотерм через состав, соответствующий дититанату железа, никаких отклонений от прямолинейности кривых состав — свойство не наблюдалось, и проводимость расплавов этой области системы неуклонно растет (до 90% TiO_2), достигая значения $130 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Однако недостаточное число изученных составов шлака в правой (титановой) части диаграммы FeO-TiO_2 , не позволяет с полной уверенностью отрицать наличие в ней изгибов на изотермах проводимости.

В настоящее время можно считать установленным факт высокой электронной проводимости закиси железа [4, 5]; металлическая проводимость с высокими значениями электропроводности порядка $3000 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ отмечалась также для монооксида титана [7].

В отношении диоксида титана в литературе имеются сведения о том, что она является практически стопроцентным электронным проводником с дефектной по кислороду кристаллической решеткой [8], так же как и титанаты кальция, стронция и бария [9]. С. Ф. Пальгуйев и А. Д. Неуймин, подтверждая электронный характер проводимости диоксида титана, указывают, однако, на очень низкое ее значение порядка $0,025 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при температуре 700° [10].

На основе исследований по изучению природы проводимости ряда окислов методом э. д. с. они пришли к выводу, что электронно-дырочная проводимость характерна для окислов, например CeO_2 , ThO_2 , легко отдающих часть кислорода при нагревании в восстановительной атмосфере или вакууме. Переход к атмосфере воздуха или кислорода может существенно повлиять на характер проводимости, значительно снизив ее электронную составляющую. Так, например, твердый раствор $0,85 \text{ CeO}_2 + 0,15 \text{ MgO}$, являющийся практически полностью электронным проводником при $700\text{--}1000^\circ$ в атмосфере без кислорода, при контакте с воздухом имеет 90%-ную ионную проводимость [10].

С полным основанием поэтому можно предположить, что диоксид титана, имея сама по себе небольшую проводимость, при нагреве до 1700° в восстановительной атмосфере (что имеет место при плавке титановых концентратов з дуговых печах, а также в лабораторных печах с графитовым нагревателем) теряет часть кислорода, что увеличивает число свободных электронов в решетке диоксида и обуславливает ее повышенную проводимость. Возможность появления подобных фаз, обедненных кислородом, но имеющих решетку рутила, была показана в работе [11]. Посредством рентгеноструктурного анализа автор обнаружил ряд фаз, отвечающих по составу гомологическому ряду от Ti_2O_5 до $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ с общей формулой $\text{Ti}_n \text{O}_{2n-1}$.

Изучение зависимости электрических и магнитных свойств окислов от атомного отношения в них кислорода к металлу было проведено Н. И. Богдановым и С. М. Ария на примере ванадия [12]. При этом наибольшая электропроводность для его окислов приходилась на область составов $\text{VO}_{1,75}$ — $\text{VO}_{1,95}$.

С целью проверки этой закономерности для окислов титана нами проведена серия опытов по оценке электросопротивления брикетов диоксида титана, частично восстановленных в процессе спекания с титановым порошком в вакууме. Из-за недостаточного числа измерений и плохой воспроизводимости их результатов мы указываем не абсолютные значения электропроводности синтезированных нами окислов, а лишь качественный характер изменения электросопротивления образцов в зависимости от способа их приготовления.

В табл. 4 представлены средние значения трех измерений электросопротивления цилиндрических брикетов размером $20 \times 20 \text{ мм}$, произведенных при комнатной температуре.

Таблица 4

Электросопротивление, R , брикетов из окислов титана в зависимости от атомного отношения кислорода к титану *

№ образца	Исходный состав, г		R , ом	$Ti_{мет}^{**}$ вес. %	$\frac{O}{Ti}$
	TiO_2	$Ti_{мет}$			
1	14	—	100000.0	60.1	1.99
2	14	—	300.0	61.0	1.92
3	14	—	100.0	61.1	1.91
4	14	0.1	2.5	61.9	1.87
5	14	0.3	0.5	62.4	1.81
6	14	0.8	3.4	63.1	1.75
7	14	1.5	5.2	64.5	1.65
8	14	2.0	30.0	65.6	1.57

* Способ приготовления брикетов: 1—брикетирование при 150 ат без спекания, 2—этот же брикет спечен в печи Таммана в течение 2 час при 1600°, 3—8—брикеты спечены при индукционном нагреве в вакууме в течение 2 час при 1600°.

** По данным химического анализа.

Приведенные в табл. 4 значения электросопротивления показывают, что при незначительном обескислороживании двуокиси титана проводимость ее резко возрастает и достигает максимума при мольном отношении O/Ti , равном 1.8. С уменьшением этого отношения проводимость несколько снижается, хотя и остается достаточно высокой.

Выводы. Установлено, что окислы титана имеют высокую (для окислов) электронную проводимость. На изотермах изменения электропроводности шлаков в системе $FeO-TiO_2$ обнаружены перегабы, отвечающие соединениям орто- и метатитаната железа.

Высокая электронная проводимость двуокиси титана в слабовосстановительных условиях, видимо, обусловлена появлением дефектов в решетке рутила за счет частичной потери кислорода.

Высокая электронная проводимость изученных шлаков в системе $FeO-TiO_2-Ti_2O_3$ позволяет предположить, что твердые растворы на основе решеток Ti_3O_5 и Ti_2O_3 (аносовит и тагировит) обладают также высокой проводимостью.

Эти минералы являются основными фазами промышленных титановых шлаков и обеспечивают им высокую проводимость.

Поступило 3 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Бардин И. П., Резниченко В. А. Исследования по металлургии титана. Сб. 40 лет советской металлургии. Металлургиядат, 1959.
2. Резниченко В. А., Балихин В. С., Карязин И. А. Влияние двуокиси титана на электропроводность шлаков. Сб. Титан и его сплавы, вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
3. Резниченко В. А., Балихин В. С. Электропроводность титановых шлаков. Сб. Титан и его сплавы вып. 5. Изд-во АН СССР, 1961.
4. Chipman J. The electrical conductivity of wustite melts. Trans. Faraday Soc., 1953, part 7, v. 49, p. 796.
5. Katsumi Mori. Tetsu-to Hagane, 1956, 42, No. 11, 1024.
6. Есин О. А., Лепинских Б. М. Электропроводность титановых шлаков. Тр. совещания по экспериментальной технике и методам исследования при высоких температурах. 1959.
7. Pearson D. Studies on the lower oxides of titanium. Phys. Chem. Solids. 1958, v. 5, No. 4, p. 316—324.
8. Hauffe K., Grünwald H., Tränckler-Gresse R. Z. Elektrochem., 1952, Bd. 56, S. 937.
9. Машкович М. Д. Природа проводимости титаносодержащих керамических материалов. Тр. Электрокерамического ин-та, 1957, вып. 2, стр. 92—100.
10. Пальгуйев С. Ф., Неуймин А. Д. Исследование характера проводимости твердых окислов методом Э. Д. С. Тр. Ин-та электрохимии УФАН, 1960, вып. 1, стр. 111—119.
11. Andersson S. Acta chem. scand., 1957, No. 11, 1641—1652.
12. Богданов Н. И., Ария С. М. Формы высших окислов ванадия по данным об их электропроводности. Ж. общ. хим., 1960, т. XXX, вып. 1, стр. 3—7.