



TiO₂-FeO-X(SiO₂,CaO,MgO)三元高钛渣 导电特性及其熔体结构

胡 凯, 张 润, 李生平, 吕学伟, 党 杰, 游志雄

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 采用交流阻抗谱法, 系统测试 TiO₂-FeO-X(SiO₂,CaO,MgO)三元高钛渣导电性随各成分和温度的变化规律。研究表明: 随温度升高, 高钛渣电导率逐渐升高, 电导率值在 40~187 S/cm 之间。TiO₂-FeO-X(SiO₂,CaO,MgO)三元高钛渣电导率在高温下受电子-离子导电混合控制, 具有明显的半导体性质, 并且 CaO、SiO₂、MgO 氧化物的加入可以降低钛渣电导率。X 射线衍射分析结果和热力学计算结果均表明高钛渣凝固后的主要物相为黑钛石 (Fe,Ca,Mg)_xTi₃O₅ 和金红石 TiO₂。

关键词: 高钛渣; 电导率; 电子导电; 熔体结构

文章编号: 1004-0609(2019)-01-0161-09

中图分类号: TF803.3

文献标志码: A

随着钛工业的日益发展, 高品位天然金红石资源日趋枯竭, 采用电炉冶炼钛铁矿已成为目前制备高钛渣的主流工艺^[1-2]。电导率是炉渣最重要的高温物化特性之一, 其大小由炉渣的组成、温度和气氛等因素决定。在电炉冶炼时, 熔渣导电性直接影响电炉供热制度, 熔池温度分布以及冶炼过程的综合能耗。此外通过熔渣导电性的研究, 也有助于理解炉渣导电机理和结构变化。

近几十年来, 国内研究学者对炉渣电导率的研究主要集中在 MnO-CaO-SiO₂^[3]、Fe_xO-CaO-SiO₂^[4-5]、CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO_x^[6-9]等硅酸盐高炉渣系, 而有关钛渣电导率的报道甚少。公开发表的文献主要有日本研究学者 MORI^[10-11]采用交流电桥法和中心坩埚电池法测定了 CaO-SiO₂-TiO₂ 和 Na₂O-SiO₂-TiO₂ 渣系的电导率, 报道指出含 TiO₂ 熔渣具有半导体特征, 高温时表现出电子导电特征行为, 并且当熔渣中 TiO₂ 质量分数大于 35%时, 电子导电性会逐渐增强。另外 MORI 对比前人的实验还发现, 在实际电炉冶炼过程中, 炉渣中存在 Fe²⁺, 以及 Ti⁴⁺还原成的 Ti³⁺, Ti⁴⁺、Fe²⁺和 Ti³⁺三者同时存在会导致能级发生变化, 使得电子导电容易进行, 从而导致炉渣电导率急剧增大, 这对电炉冶炼实践操作有重要意义。WANG 等^[12]测定了含钛高炉工业渣以及 CaO-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂-MgO 五元合成渣系

的电导率, 并得出了电导率与温度的经验公式, 遗憾的是仅给出了一组合成渣与工业渣的对比数据, 更为详细的实验数据没有公开。LIU 等^[13]研究了炉渣成分, 气氛以及温度对含钛高炉渣电导率的影响以及钛渣的导电机理。研究发现, 高温熔融钛渣是一种离子-电子混合型导电熔体, 并且对于特定成分渣, 随着氧势的降低, 电子电导率和离子电导率都呈相似的增大趋势, 这与渣中生成的 Ti³⁺有关。石玉洪等^[14]研究了五元渣系(CaO-SiO₂-TiO₂-MgO-SiO₂)电导率, 发现随着 TiO₂ 质量分数从 10%增加到 70%, 炉渣电导率显著增加, 并且该五元渣系电导率随温度的升高变化并不显著; 另外, 在其他相同条件下, 含 3%Ti₂O₃ 钛渣的电导率与含 10%FeO 渣的电导率相当。这说明钛氧化物电导性很强, 并非为单纯的离子导电。

就目前来看, 由于高钛渣的超高的熔化性温度, 相关测试系统制作困难, 国内外缺乏钛渣物化性质相关的系统测试研究, 而有关电炉高钛渣电导率的研究极少。另外, 国内现有大型电炉冶炼钛渣工艺冶炼能耗偏高, 使得钛渣冶炼成本高。基于此, 本文作者结合我国攀枝花地区生产的高钛渣具有高钙镁硅的特点, 研究了成分和温度对不同组元高钛渣的电导率的影响规律, 为大型电炉冶炼高钛渣工艺在降低能耗、节约成本、冶炼参数优化等方面提供理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374262)

收稿日期: 2017-11-28; 修订日期: 2018-04-10

通信作者: 吕学伟, 教授, 博士; 电话: 13658335559; E-mail: lvxuewei@cqu.edu.cn

1 实验

1.1 实验原料及制备

攀钢钛渣厂现场 85 型渣的化学成分如表 1 所列。实验原料均为分析纯试剂 TiO_2 、 FeO 、 CaO 、 SiO_2 、 MgO ，基于现场 85 型渣成分按一定规律配制的合成渣，固定 $w(\text{TiO}_2)/w(\text{FeO})=6.04$ ，设计的合成渣具体成分如表 2 所列。其中 FeO 、 CaO 分别由草酸亚铁和碳酸钙在隔绝空气下加热分解得到。按表 2 中配比后的混合试剂，在高纯氩保护气氛下， 1200°C 充分预熔得到实验用合成渣待用。根据前期的研究可知，实验前后渣样的成分会略微发生变化，主要是 TiO_2 含量略微减少，其他组分几乎不发生变化。

1.2 实验方法

为了有效地减少电极极化，扣除导线及电极的电阻，采用自主开发的超高温高真空加热装置，借助美国普林斯顿 PARSTAT2273 化学工作站利用四电极交流阻抗谱法来测量高钛渣电导率，测试装置示意如图 1 所示。实验用的四电极($d2\text{ mm}$)和坩埚(壁厚 $d1.5\text{ mm}$)均为金属钼。测试前，选用氟化钙 CaF_2 熔体在 1600°C 下(在 1600°C 下电导率值为 6.4 S/cm)校准电池常数 C 。将装填 230 g 充分预熔的渣样的钼坩埚置于高温实验炉中，进行 3 次的抽真空-冲氩气循环洗气后，按照一定升温速率升至 1700°C 以上，当炉温达到实验温度后保温 60 min ，使炉渣均匀熔化，精确控制温度在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。测试时，由电化学工作站提供的

交流阻抗激励振幅为 10 mV ，频率范围为 $0.1\sim 1\times 10^5\text{ Hz}$ ，并通过计算机在线记录不同温度下各熔渣的交流阻抗谱图，分析图谱就可以得到炉渣实际阻值。电极

表 1 攀钢现场 85 渣化学成分

Table 1 Chemical composition of Panzhihua 85 slag (mass fraction, %)

TiO_2	Ti_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	V_2O_5
69.18	13.29	9.55	2.85	1.33	0.575	2.07	1.37	0.133	0.288

表 2 三元高钛渣测试化学成分

Table 2 Chemical composition of binary and ternary titanium slags

No.	Mass fraction/%				
	TiO_2	FeO	SiO_2	MgO	CaO
1	84.08	13.92	2		
2	82.37	13.63	4		
3	80.65	13.35	6		
4	78.94	13.06	8		
5	84.94	14.06		1	
6	84.08	13.92		2	
7	83.23	13.77		3	
8	82.37	13.63		4	
9	85.38	14.12			0.5
10	84.94	14.06			1
11	84.52	13.98			1.5
12	84.08	13.92			2

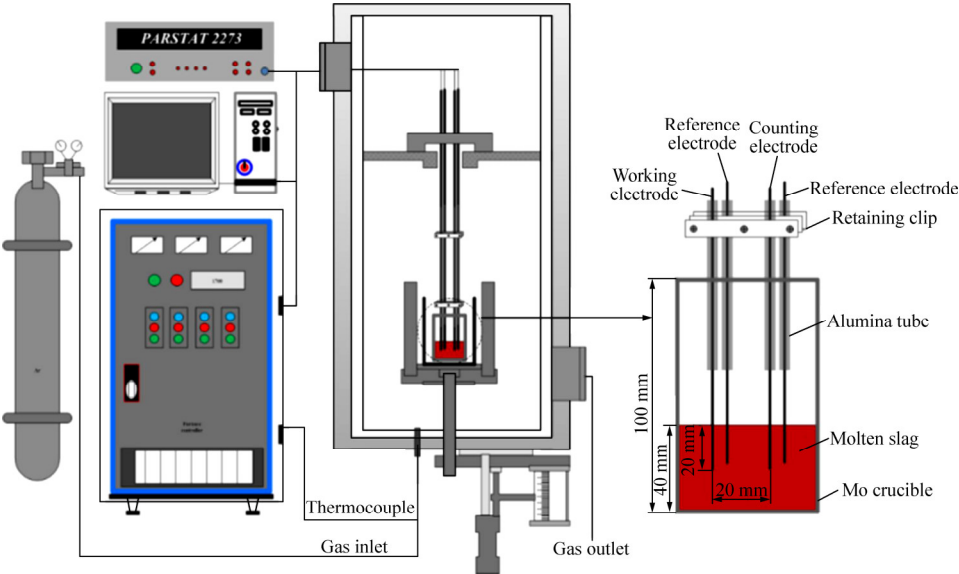


图 1 高温钛渣电导率测定设备

Fig. 1 Experimental apparatus of electrical conductivity measurement

交流阻抗由实部 Z_{re} 和虚部 Z_{im} 组成:

$$Z = Z_{\text{re}} + Z_{\text{im}} \quad (1)$$

以实部值为 X 轴, 虚部值为 Y 轴作 Nyquist 图, 虚部为 0 时的实部阻值即为炉渣电阻的真实值。

结合电化学工作站所测得的钛渣电阻值 R_{slag} , 据下式可计算出钛渣电导率值:

$$k = \frac{C}{R_{\text{slag}}} \quad (2)$$

式中: C 为电池常数, 可由已知电导率 CaF_2 熔体校准而得; k 为钛渣电导率, S/cm ; R_{slag} 为钛渣电阻, Ω 。

2 结果与分析

2.1 交流阻抗谱测试

图 2(a)和(b)分别为 1600 °C 恒温 1 h 时 CaF_2 熔体在 5 mV 和 10 mV 激励电压下 Nyquist 图和 1710 °C 恒温 1 h 时 $\text{TiO}_2\text{-FeO-4\%SiO}_2$ 熔体在 5 mV 和 10 mV 激励电压下 Nyquist 图, 扫描频率为 $0.1 \sim 1 \times 10^5$ Hz。由图 2(a)和(b)可知, 在交流阻抗谱图的高频区, 激励振幅 10 mV 的测试稳定性均要优于 5 mV 的, 因此在测试三元高钛渣的电导率时选用 10 mV 作激励振幅。交流阻抗谱反映了炉渣体系电阻、电感以及双层电容等信息, 其中电容有隔直流电而通交流电的作用, 而电感则有通直流电而隔交流电的作用。从图 2(a)可以看到, 当扫描速频率在高频段时, 电容器相当于短路, 阻抗主要由炉渣电阻和电感组成; 随着扫描频率的降低, 容抗作用逐渐增强, 感抗作用减弱, 出现了典型的特征半圆弧, 这是由于体系电阻与体系电容并联所产生。交流阻抗谱与 X 轴交点所对应的横坐标值即为炉渣的电阻值, 可直接从图中读数, 其等效电路图如图 2(a)所示。图 2(a)中 R_s 为炉渣电阻, R_{ct} 为电荷在电极界面的迁移电阻(越过离子界面的迁移电阻), C_d 为电极界面双电层电容, Z_p 为电感。在测量以电子离子共存, 甚至电子导电为主导的熔体如钛渣的阻抗谱时, 图中特征半圆几乎不存在, 如图 2(b)所示。此时按照普遍采用的方法^[15-16], 选取虚部为 0 附近的最为密集的一些实验点的实部阻值并求取其平均值得到阻值 R_{slag} 。然后根据电导率式(1)即可得到其相应的电导率值。

2.2 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 渣系电导率

SiO_2 对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣电导率影响规律分别如图 3(a)和(b) 所示。由图 3(a)可知, 该渣系的电导率值达 40~170 S/cm , 是普通不含钛高炉渣电导率

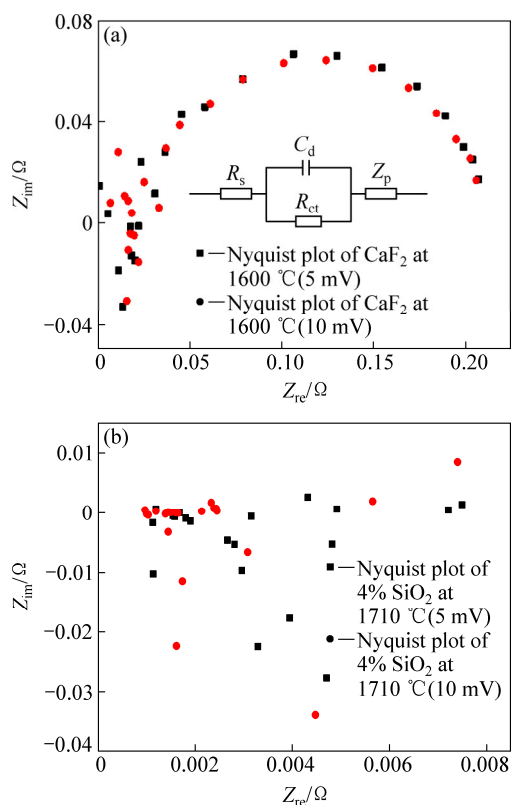


图2 分别在 5 mV 和 10 mV 激励电压下 1600 °C 时 CaF_2 熔体和 1710 °C 时 $\text{TiO}_2\text{-FeO-4\%SiO}_2$ 熔体 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist diagrams of CaF_2 at 1600 °C (a) and $\text{TiO}_2\text{-FeO-4\%SiO}_2$ melt at 1710 °C (b) with 5 mV and 10 mV excitation voltage, respectively

(0.1~10 S/cm)数十倍, 甚至上百倍。但与不含钛炉渣^[17-18]相比, 该钛渣的电导率对温度的依赖性非常小, 并且整体随温度的降低而减小。对于同一成分钛渣, 当温度从 1993 K 降低到 1870 K, 该钛渣电导率的变化最大不超过 25 S/cm 。这可解释为由于 TiO_2 是 n 型半导体, 具有电子导电特征, 钛渣的导电类型具有半导体性质, 渣中 TiO_2 是晶格缺氧的电子导体或叫电子空穴传导, 与 MORI^[10-11]所述结论相吻合。在还原气氛下或在真空(低氧分压)加热 TiO_2 时, TiO_2 很容易失去一部分氧而变成低价钛氧化物, 从而导致其晶格中氧缺位以及自由电子数量增多, 可显著提高 TiO_2 电导率^[19]; 另一方面, TiO_2 与其他成分构成钛渣时, 又具有离子结构特征, 表现出一定的离子导电特性。因此, 本文作者推测钛渣的导电性同时受这两种导电机制的影响, 但高温时钛渣熔融状态, 主要是电子导电, 随温度的降低, TiO_2 晶格中氧空位浓度减少, 电子导电的影响逐渐减弱。

由图 3(b)可知, 随 SiO_2 含量从 2%增加到 8%(质

量分数), 钛渣电导率几乎降低了 120 S/cm, 表明 SiO_2 可显著降低钛渣的电导率。这可能是由两方面原因, 一是随着 SiO_2 含量的增加, 炉渣中可电子导电型组分 TiO_2 含量降低; 二是 SiO_2 能与 FeO 形成硅酸铁网状结构的聚合离子团或是生成铁橄榄石^[19]。这种离子的体积很大, 运动较困难, 导致钛渣电导率下降。高温下熔渣电导率主要由离子大小、迁移速率、带电荷数所决定。离子半径越大, 迁移速率越慢, 带电荷数越小, 则电导率值越小。本文作者之一曾经研究过同样

成分 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣的黏度, 发现 SiO_2 能使钛渣黏度增大, 使渣中离子迁移速率减小^[20]。

本文作者曾对相同成分 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元随炉冷却渣样进行 X 射线衍射分析^[20], 渣中主要物相是金红石(TiO_2)和假板钛矿(FeTi_2O_5), 并未发现含硅的物相。 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣理论物相计算图如图 4 所示, 从图 4 中可知不同含量的 SiO_2 的三元钛渣随温度变化规律基本类似, 主要物相有 TiO_2 、钛铁矿、假板钛矿、 SiO_2 等。随温度的降低, 假板钛矿析出量不断

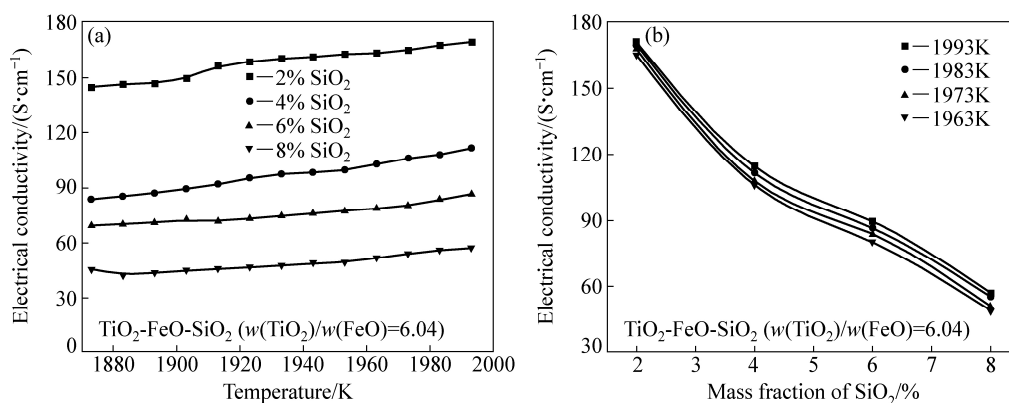


图 3 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元渣系电导率-温度曲线和电导率- SiO_2 含量曲线

Fig. 3 Electrical conductivity-temperature curve (a) and electrical conductivity- SiO_2 content curve (b) of ternary slags $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$

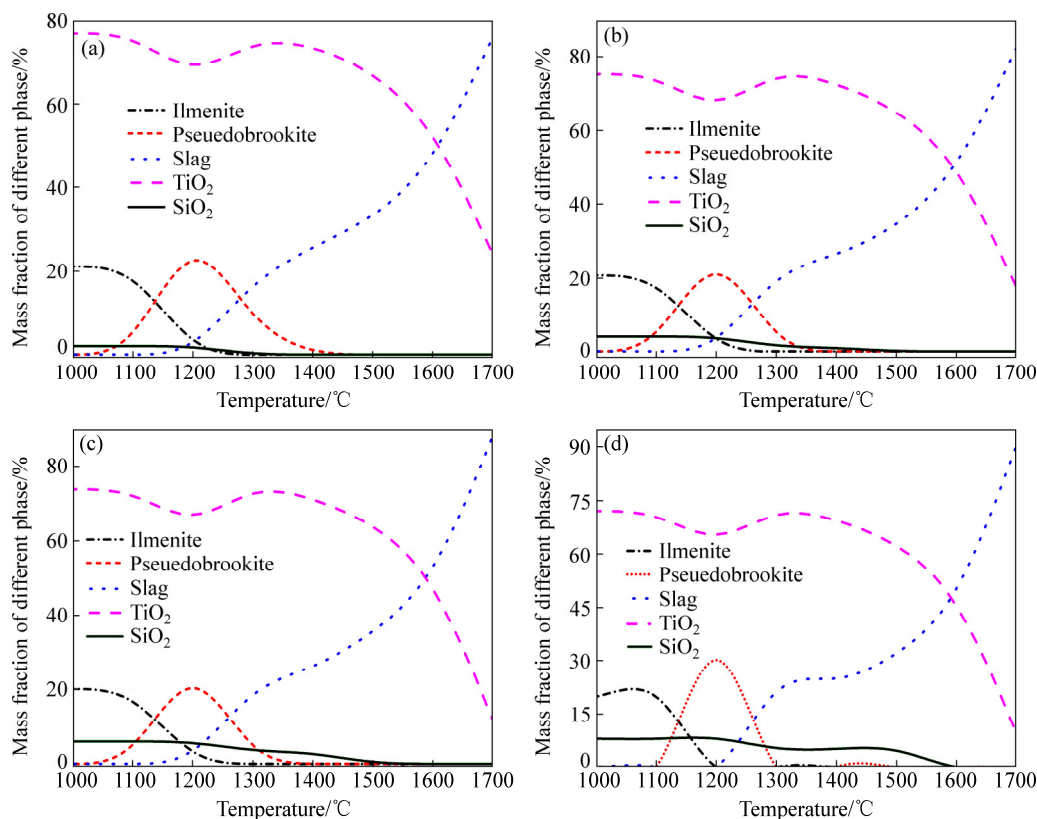


图 4 不同 SiO_2 含量的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣物相理论计算

Fig. 4 Theoretical calculations of $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ ternary slag system with different SiO_2 contents: (a) 2%; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%

增加。 SiO_2 在1273 K时会发生晶型转变,由白色六方晶系磷石英转变为稳定的白色方晶系方石英。这种晶型的 SiO_2 ,结构稳定,具有完全化学惰性和中性酸碱值,即使在高温或恶劣的条件下也不会发生裂解。因此,图4中 SiO_2 含量在1000~1300 °C温度范围内变化很小;当温度高于1300 °C后, SiO_2 开始进入渣相。

2.3 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 渣系电导率

CaO 对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣电导率影响规律如图5所示。由图5(a)可知,不同 CaO 含量的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣电导率均随温度的降低而减小,电导率值在90~169 S/cm 之间变化。但整体上电导率随温度的变化并不显著,同样表现出了电子导电特征。从图5(b)可以看出,随 CaO 含量从0.5%变化到2.0%, $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 钛渣电导率最多降低了45 S/cm ,这表明 CaO 可以降低钛渣电导率,但不如 SiO_2 显著。然而这与戴曦等^[17]研究 FeO-MgO-CaO-SiO_2 系炉

渣电导率以及巨建涛等^[21]研究 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 五元渣系电导率时所得到的结论相反,他们都认为 CaO 的添加,一方面增加熔渣中 Ca^{2+} 的浓度,另一方面能促进聚合阴离子 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 解体,减小导电离子在熔渣中的迁移阻力,从而使得炉渣中电导率增高。这就表明,高温下含 TiO_2 渣的导电机制并非单纯的离子导电,与普通炉渣导电机制不同。

本文作者之一^[20]曾对相同成分的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣黏度进行测定发现, CaO 能显著降低该渣系的黏度。从一般常识来讲,在相同条件下,炉渣黏度越小,导电离子定向迁移阻力越小,其电导率应越大。然而本测试显示的数据趋势与之正相反。为了探究其中原因,本文作者对不同 CaO 含量的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣随温度的物相变化进行了理论计算,结果如图6所示。从图6可以看出,不同含量的 CaO 钛渣物相随温度变化规律相似;当温度低于1300 °C时,渣相中主要有钙钛矿(CaTiO_3)相、 TiO_2 相、假板钛矿相和钛铁矿相,但并没有发现 CaTi_4O_9 存在;并且随 CaO 含量增加,渣相中 CaTiO_3 数量不断增多,降低了渣中 TiO_2 含量,从而降低了电导率。另外,本文作者曾对相同成分 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣进行X射线衍射分析^[20],XRD谱显示4种不同含量 CaO 的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣的衍射峰趋势基本相近,主要物相为金红石(TiO_2)和假板钛矿(FeTi_2O_5)。当 CaO 含量为0.5%和1.0%时,XRD谱中物相几乎全部为 TiO_2 和 FeTi_2O_5 ,但在29°处出现了微弱的 CaTi_4O_9 相衍射峰。随着 CaO 含量增大到1.5%和2.0%时, CaTi_4O_9 相衍射峰越来越明显,并且在约34°处还有 CaTiO_3 新相产生。这表明熔渣中 CaO 与 TiO_2 结合生成了新物相钙钛矿(CaTiO_3)以及 CaTi_4O_9 。由此可见:随着渣中 CaO 含量的增加,产生的钙钛矿(CaTiO_3)以及 CaTi_4O_9 相不断增多,不仅降低了渣中 TiO_2 含量,还消耗了熔渣中导电离子 Ca^{2+} ,从而使熔渣的电导率下降。WANG等^[12]在研究 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 五元渣系电导率时,也得出相同的结论:在1673 K时,由于 CaTiO_3 晶体的析出,消耗了熔渣中 Ca^{2+} ,导致熔渣电导率降低。如上文所述, TiO_2 具有半导体特征,是一种具有晶格缺陷的电子导体,导电性比一般熔渣离子的导电性强,渣中 TiO_2 含量的降低会导致钛渣电导率的急剧减小。可见,XRD检测结果与理论计算结果一致。

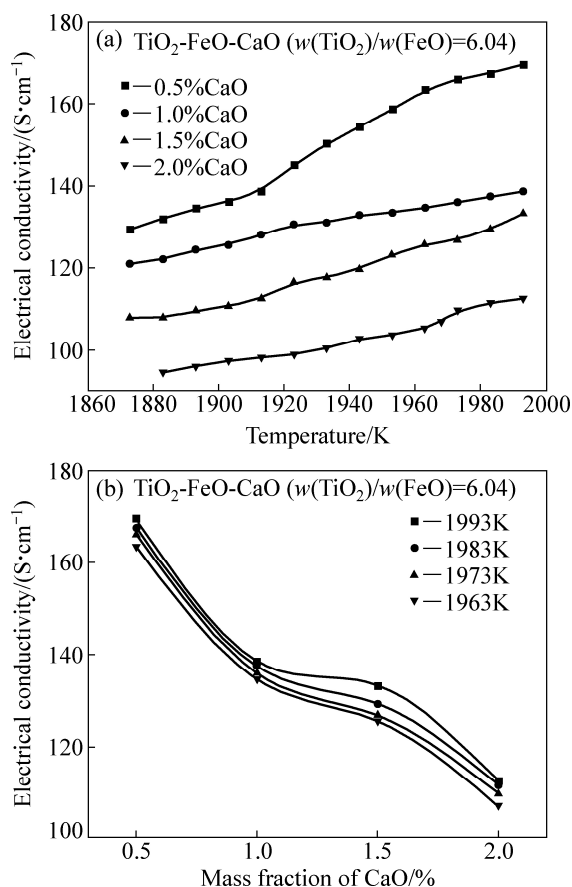


图5 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元渣系电导率-温度曲线和电导率- CaO 含量曲线

Fig. 5 Electrical conductivity-temperature curve (a) and electrical conductivity- CaO content curve (b) of ternary slags $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$

2.4 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 渣系电导率

MgO 对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣电导率影响规律如图7所示。从图7(a)可以看出,该渣系电导率整体也是随温度的降低而减小,当温度从1993 K降低到

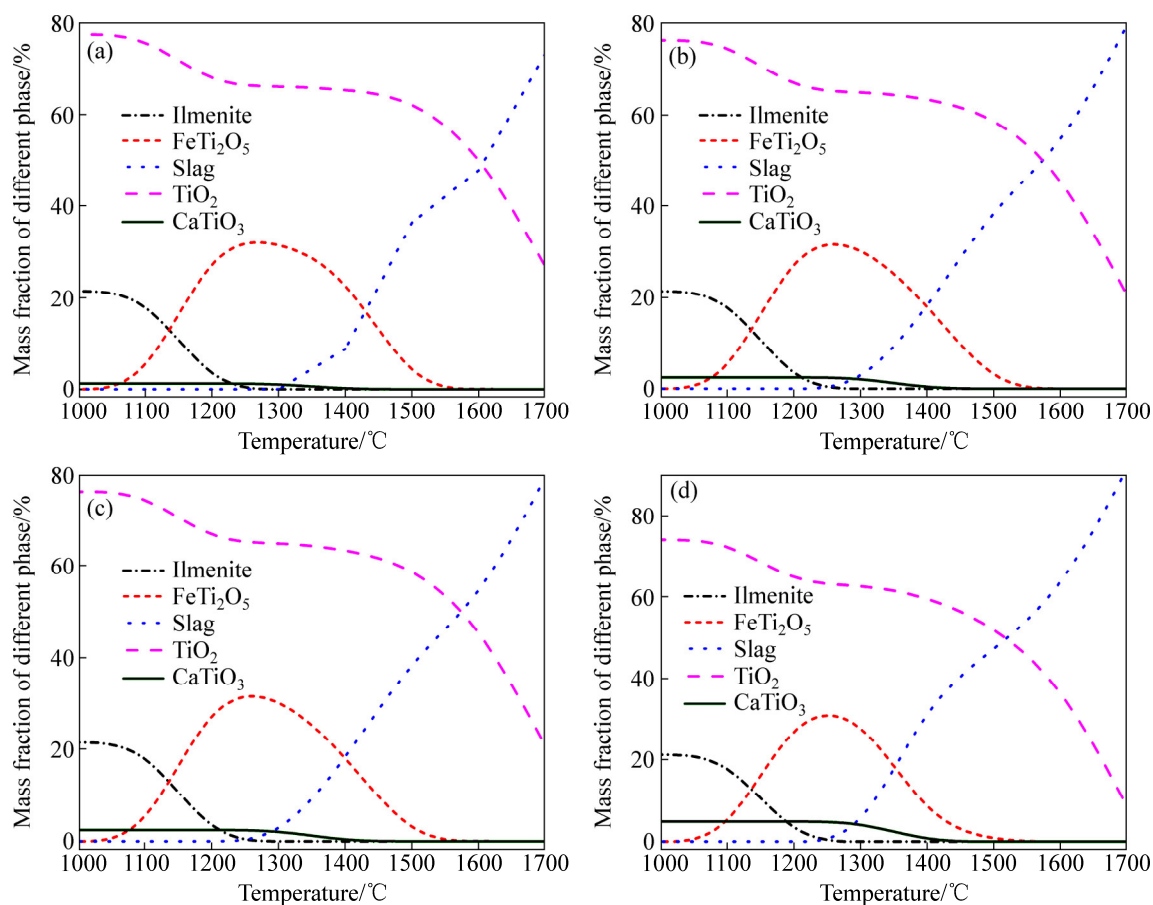


图6 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣物相理论计算

Fig. 6 Theoretical calculations of $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ ternary slag system with different CaO contents: (a) 0.5%CaO; (b) 1.0%CaO; (c) 1.5%CaO; (d) 2.0%CaO

1873 K, 电导率值高达 65~187 S/cm。当 MgO 的添加量在 1% 时, 该钛渣电导率随温度的降低, 变化较显著; 当 MgO 添加量为 2%、3% 或 4% 时, 该钛渣电导率对温度依赖性很小, 表现出电子导电特性。从图 7(b) 可知, 随 MgO 含量从 1% 添加至 4%, $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣电导率显著下降, 表明 MgO 可显著降低高钛渣的电导率。这可能是高温下, MgO 能与 TiO_2 固溶生成 MgTi_2O_5 相, Mg^{2+} 以网络修饰子(网络破坏者)形式进入钛氧八面体, 部分 $[\text{TiO}_6]$ 进入 MgTi_2O_5 [22, 20]。

本文作者对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣随温度变化的物相变化进行了理论计算, 结果如图 8 所示。从图 8 中可知, 随着温度从 1700 °C 降低到 1500 °C 过程中, 液相中有 TiO_2 和假板钛矿晶体开始慢慢析出, 钛铁矿含量不断增多。当 MgO 含量从 1% 增加到 4% 过程中, 钛铁矿的析出温度分别为 1250、1200、1175、1150 °C, 这表明 MgO 的添加可降低钛铁矿晶体的析出温度。本文作者曾对相同成分的 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元随炉冷却的渣样进行了 X 射线衍射物相检测 [20], 结果显示,

不同 MgO 含量 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣 X 射线衍射图谱趋势类似, 主要物相为金红石(TiO_2)和铁镁板钛矿($(\text{Fe-Mg})_x\text{Ti}_y\text{O}_5$)。XRD 结果与理论计算结果基本吻合。

综上所述, SiO_2 、CaO、MgO 三者的添加均能使高钛渣的电导率降低, 相比 CaO, SiO_2 、MgO 对高钛渣电导率的影响更为显著。一方面, 熔渣电导率越小即电阻率越大, 则电极下方熔渣发热密度也会越大, 有利于提高熔池温度, 降低电耗 [23]。另一方面, 这些氧化物在电炉高钛渣熔炼过程中都是杂质, 其含量越少越好, 并且高钛渣结晶性能很强, 随着温度的降低, 均能与 TiO_2 固溶成一系列高结晶性能的高温矿物。

3 结论

1) 采用交流阻抗四电极法测定了 $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ 三元钛渣的电导率, 熔渣电导率均

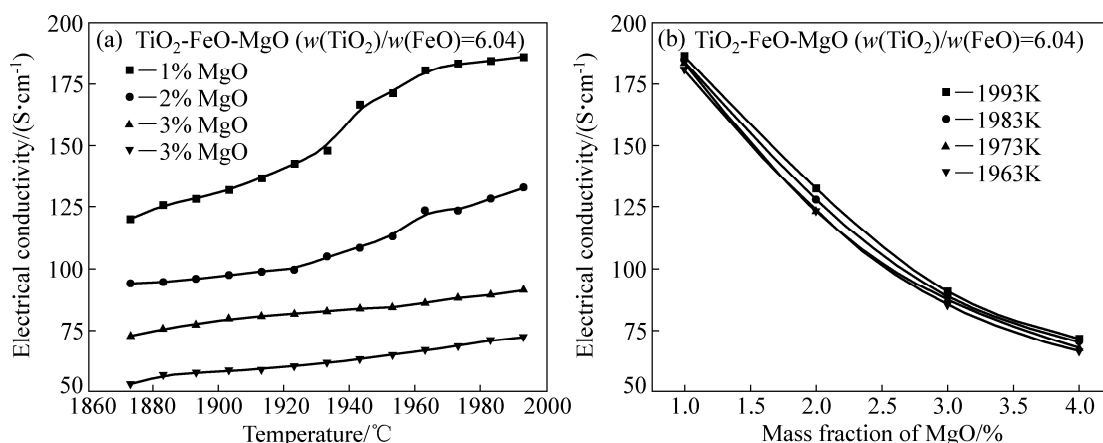


图7 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元渣系电导率-温度曲线和电导率-MgO 含量曲线

Fig. 7 Electrical conductivity-temperature curve (a) and electrical conductivity-MgO content curve (b) of ternary slags $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$

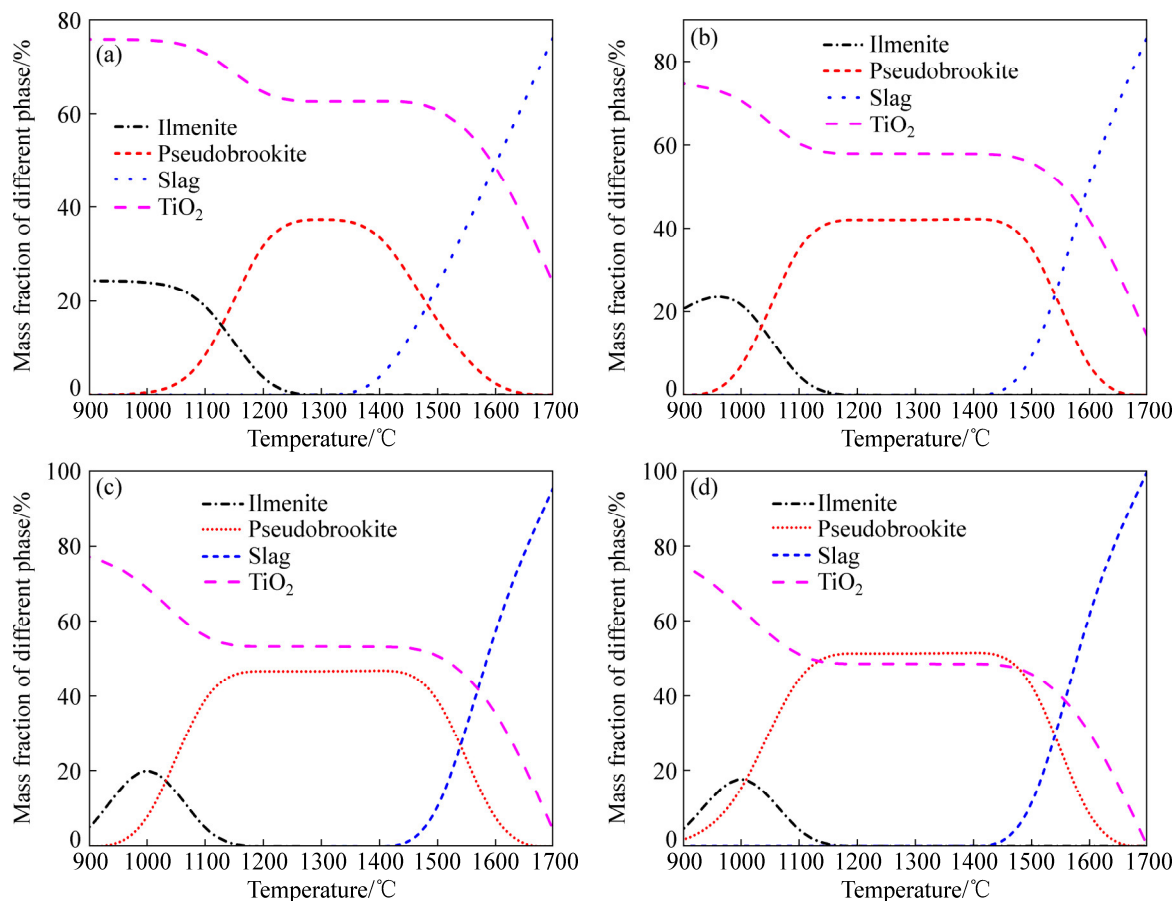


图8 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣物相理论计算

Fig. 8 Theoretical calculations of $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ ternary slag system with different MgO contents: (a) 1%MgO; (b) 2%MgO; (c) 3%MgO; (d) 4%MgO

随温度的下降而减小, 熔渣电导率值在 $40\sim 187\text{ S/cm}$, 是普通不含钛炉渣电导率的数十倍甚至上百倍, 且 SiO_2 、 CaO 、 MgO 三者增加均能使钛渣电导率减小。

2) $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ 三元钛渣的导电性同时受电子-离子两种导电机制的影响, 高温时钛渣熔融状态, 主要是由于电子导电, 随温度的降低, TiO_2

晶格中氧空位浓度减少, 电子导电的影响逐渐减弱。

3) $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ 三元高钛渣结晶性能很强, 随着温度的降低, CaO 、 MgO 均能与 TiO_2 固溶成一系列高结晶性能的高温矿物, 如 CaTiO_3 和 CaTi_4O_9 、 MgTi_2O_5 等。

REFERENCES

- [1] SONG B, ZHANG K, XI F, LÜ X W. Carbothermic reduction of ilmenite concentrate with coke assisted by high energy ball milling[J]. TMS, 2014: 563–571.
- [2] 胡克俊, 锡淦, 姚娟, 席歆. 国内钛渣科研及生产现状[J]. 中国材料进展, 2007, 26(3): 7–15.
HU Ke-jun, XI Gan, YAO Juan, XI Xin. Research and production status of titanium slag in China[J]. Materials China, 2007, 26(3): 7–15.
- [3] LIU J H, ZHANG G H, WANG Z. Experimental study on electrical conductivity of MnO-CaO-SiO_2 slags at 1723K to 1823K (1450 °C to 1550 °C) and various oxygen potentials[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017: 1–5.
- [4] BARATIA M, COLEY S. Electrical and electronic conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ slags at various oxygen potentials: Part I. Experimental results[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2006, 37(1): 41–49.
- [5] BARATIA M, COLEY S. Electrical and electronic conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ slags at various oxygen potentials: Part II. Mechanism and a model of electronic conduction[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2006, 37(1): 51–60.
- [6] LIU J H, ZHANG G H, CHOU K C. Electronic/ionic properties of $\text{Fe}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags at various oxygen potentials and temperatures[J]. ISIJ International, 2015, 55(11): 2325–2331.
- [7] ZHANG G H, LIU J H, CHOU K C. Study on electrical conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ slags[C]//Proceedings of the 10th international conference on molten slags, fluxes and salts. Cham: Springer International Publishing, 2016: 1335–1342.
- [8] LIU J H, ZHANG G H, CHOU K C. Study on electrical conductivity of $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016(2): 755–760.
- [9] XIONG G, LI F S, LI F, CHOU K C. Study on electronic conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ slag system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 7(1): 9–13.
- [10] MORI K. The electrical conductivity of molten slags containing titanium-oxide (I): $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system[J]. Tetsu-to-Hagane, 1956, 42(8): 633–638.
- [11] MORI K. The electrical conductivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system and the behaviour of titanium-oxide: The electrical conductivity of molten slags containing titanium-oxide IV[J]. Tetsu-to-Hagane, 1960, 46(2): 134–140.
- [12] WANG S L, LI G Q, LOU T P, SUI Z T. The conductivity and the crystallization of perovskite(CaTiO_3) from Ti-bearing blast furnace slag studied by AC impedance method[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2007, 39(11): 1116–1119.
- [13] LIU J H, ZHANG G H, YUE D W, CHOU K C. Electrical Conductivity and electronic/ion-ic properties of $\text{TiO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ slags at various oxygen potentials and temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 47(1): 1–6.
- [14] 石玉洪, 王金超. 含 TiO_2 炉渣电导性的研究[J]. 钢铁钒钛, 1987(1): 60–64.
SHI Yu-hong, WANG Jin-chao. Study on the electrical conductivity of TiO_2 -bearing[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1989(1): 60–64.
- [15] 鲁雄刚, 李福焱, 李丽芬, 周国志. 交流阻抗谱在炉渣电导率测定中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 437–439.
LU Xiong-gang, LI Fu-yan, LI Li-fen, CHOU Guo-zhi. Application of AC impedance for measuring resistance of slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(3): 437–439.
- [16] 薛向欣, 张辉, 赵娜, 王淑兰. TiC 颗粒对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 炉渣电导率的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(9): 870–872.
XU Xiang-xin, ZHANG Hui, ZHAO Na, WANG Shu-lan. Effect of TiC particles on conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ quasi-quinary slag[J]. Journal of Northeastern University, 2004, 25(9): 870–872.
- [17] 戴曦, 张传福. FeO-MgO-CaO-SiO_2 系炉渣电导的测定与研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(4): 2–4.
DAI Xi, ZHANG Chuan-fu. Measurement and study on the electrical conductivity of FeO-MgO-CaO-SiO_2 slags[J]. Nonferrous Material(Extractive Metallurgy), 2005(4): 2–4.
- [18] 武杏荣, 马报, 吕辉鸿, 李辽沙. 含 Cr_2O_3 不锈钢熔渣导电性的研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2016, 33(1): 5–9.
WU Xing-rong, MA Bao, LÜ Hui-hong, LI Liao-sha. Research on the electrical conductivity of Cr_2O_3 -bearing stainless steel slags[J]. Journal of Anhui University Technology(Natural Science Edition), 2016, 33(1): 5–9.
- [19] 程立. 关于钛铁矿精矿的成分与性质对熔炼过程影响的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 1980(1): 43–54.
CHENG Li. Study on the influence of the composition and properties of titanium ore concentrate on smelting process[J]. Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition), 1980(1): 43–54.
- [20] 李生平, 吕学伟, 宋兵, 缪辉俊, 韩可喜. $\text{TiO}_2\text{-FeO}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ 三元渣系的流变特性[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 2015–2022.
LI Sheng-pin, LÜ Xue-wei, SONG Bing, MIAO Hui-jun, HAN Ke-xi. Rheological property of $\text{TiO}_2\text{-FeO}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ ternary slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of

- China, 2016, 26(9): 2015–2022.
- [21] 巨建涛, 吕振林, 焦志远, 赵俊学. $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 渣电导率的研究[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24 (8): 27–31.
- JU Jian-tao, LÜ Zhen-lin, JIAO Zhi-yuan, ZHAO Jun-xue. Study on the electrical conductivity of $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 24(8): 27–31.
- [22] EAV F, SCZANCOSKI J C, CAVALCANTE L S, PARIS E C, ESPINOSA J W M. Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 117(1): 192–198.
- [23] 王 珺. $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 渣系成分对其物理化学性质影响的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- WANG Jun. Study on the influence of the components of $\text{CaF-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ on its physical and chemical properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.

Electrical conductivity properties and melt structure of $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ ternary high titania slag

HU Kai, ZHANG Run, LI Sheng-ping, LÜ Xue-wei, DANG Jie, YOU Zhi-xiong

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The effects of temperature and slag compositions on electrical conductivity of $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ ternary high titania slag were measured accurately by AC impedance method. The results show that the electrical conductivity of high titania slag, which is vary from 40 S/cm to 487 S/cm, increases with the increasing temperature. The electrical conductivity of $\text{TiO}_2\text{-FeO-X}(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO})$ ternary high titania slag is hybrid controlled by the electron-ionic conduction, which possesses obvious semiconductor property. The additions of SiO_2 , CaO and MgO can decrease the electrical conductivity of high titania slag. X-ray diffraction analysis results and thermodynamic calculated results show that the predominate phase of the high titania slag are anosovite ($(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_x\text{Ti}_y\text{O}_5$) and rutile(TiO_2).

Key words: high titanium slag; electrical conductivity; electron conduction; melt structure

Foundation item: Project(51374262) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-11-28; **Accepted date:** 2018-04-10

Corresponding author: LÜ Xue-wei; Tel: +86-13658335559; E-mail: lvxuewei@cqu.edu.cn

(编辑 王 超)