Ag相を介した炭素飽和溶鉄中Snの酸化除去

小野 英樹*・田中 良和*²・山口 勝弘*²・碓井 建夫*³

Oxidation Removal of Sn from Carbon Saturated Iron *via* Ag Phase

Hideki ONO, Yoshikazu TANAKA, Katsuhiro YAMAGUCHI and Tateo USUI

Synopsis : The oxidation removal of Sn from carbon saturated iron *via* Ag phase was tried at 1523K. In addition, the thermodynamic data, which are necessary to know the lowering limit of Sn content in carbon saturated iron by this method, were measured.

The distribution ratio between carbon saturated iron and Ag, $L_{\text{Sn(mass)}} (= [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})}$) and the activity coefficient of Sn in carbon saturated iron, $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^{\circ}$, are determined to be 44 and 12.2 at 1523K, respectively. By using these values, the lowering limit of Sn content in carbon saturated iron is calculated to be 1.3×10^{-8} mass% in oxygen atmosphere (1 atm) at 1523K under the condition that the activity of SnO_2 equals to unity. As the experimental results of Sn oxidation removal from carbon saturated iron *via* Ag phase, the Sn content of carbon saturated iron is actually reduced to less than 0.001 mass% (estimated to be about 0.0001 mass%) from 3 mass%, and it is found that the Sn in molten iron can be removed by the method proposed in the present study.

Key words : tramp element; Sn; Ag; iron scrap; oxidation; recycle.

1. 緒言

炭酸ガス排出抑制の観点から、鉄スクラップのリサイクルの重要性が増している。しかし缶類、はんだ合金などから混入するSnは、一般の酸化精錬で除去できないトランプエレメント(Sn, Cu, Pb, As, Sb, Biなど)の一つであり、これらを多く含むスクラップのリサイクルは困難である。鋼中のCu, Sn濃度が高くなると製品の熱間加工性を悪化させ、溶接部高温割れの要因となるなど、鋼の性能を低下させるため、経済性を考慮した除去方法の確立が重要である。

トランプエレメントの除去方法として、過去にC, Bを用いてFe-Cu系をFe-rich相, Cu-rich相の2液相に分離させ、溶鉄中Cuを除去する試みがなされている¹⁻³⁾。また、Fe-B-Sn-Cu系において同様の2液相分離による除去もなされている⁴⁾。しかしながら、2液相分離により得られるFe中Sn, Cu濃度を十分に低減することは困難であり、この方法で得られるFe相を鉄資源としてそのまま再利用することはできない。

一方、著者らは炭素飽和溶鉄-Ag間にCuを分配させ、Ag相にのみ酸素を供給することでAg中Cuを酸化除去し、さらに炭素飽和溶鉄からAg相にCuを分配移動させることにより連続的にFe中Cu濃度を低減する方法を提案し、その手法により1523K, $P_{\text{O}_2}=1$ atmにおいてFe中Cu濃度を約0.4 mass% (計算では0.2 mass%) まで低減できることを示

した⁵⁾。その手法は、原理的にAgに溶解し、Agより卑な全ての元素の除去に適用可能である。そこで本研究では、その手法の脱Snへの適用について検討した。また、炭素飽和溶鉄中Sn濃度の低減限界を把握するために、1523Kにおける炭素飽和溶鉄中Snの活量係数、炭素飽和溶鉄-Ag間のSn分配比の測定を行った。

2. 原理

SnはFeと比較して酸化物の標準生成自由エネルギーの値が大きいため、酸化精錬でFe中からSnを除去することはできない。そこで本研究ではSnの酸化除去を可能にするため、Feと相互溶解度をもたず、Snよりも貴なAgを用いた。Fig. 1に原理図を示す。炭素飽和溶鉄, Ag間にSnが分配する反応は、(1)式で表される。

Fig. 1. Schematic representation of the oxidation removal of tin from carbon saturated iron *via* silver.

平成22年5月24日受付 平成22年7月16日受理 (Received May 24, 2010; Accepted July 16, 2010)

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871)

*² 大阪大学大学院工学研究科大学院生 (Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka University)

*³ 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (現: 福井工大) (Graduate School of Engineering, Osaka University, now Fukui University of Technology)

$$\text{Sn}_{(\text{in Fe-C})} = \text{Sn}_{(\text{in Ag})} \cdots \cdots (1)$$

Ag 中に分配した Sn は、(2) 式により酸化される。

(1), (2) 式を組み合わせると、Fe 中 Sn の酸化を表す (3) 式が得られ、Fe の酸化を極力抑制し Sn を優先的に酸化除去できることが期待される。

本研究では、この原理にもとづいて Ag 相を介した Fe 中 Sn の酸化除去を試みた。ここで、Ag は Fe-Ag 間で Sn を分配させて酸化除去するために用いており、原理上、少量の Ag で Fe を処理することが可能である。なお、Fe-Ag 系は、2 元系において 2 液相分離を示すが、処理温度の低下、Ag 相への Sn 分配比の向上などの観点から、炭素飽和溶鉄が有利であるため、本研究では Fe 相を炭素飽和鉄として実験を行った。

3. 実験方法

実験にはガス雰囲気制御ができるムライト製反応管（外径 70 mm，内径 60 mm，長さ 1000 mm）の電気抵抗炉を用いた。

3.1 Ag-Sn 合金の酸化脱 Sn 実験

試薬 Ag 約 10 g，試薬 Sn 約 0.3 g を秤量しアルミナるつぼ（外径 30 mm，内径 24 mm，高さ 50 mm）に入れた。これをアルミナホルダー（外径 51 mm，内径 45 mm，高さ 100 mm）に入れ、Ar 雰囲気、1523 K の炉内に装入し Ar 気流中（100 cm³/min (s.t.p.)) で 0.5 h 保持し、試料を融解した。その後 O₂ ガス（180 cm³/min (s.t.p.)) に切り替え、それぞれ 3, 5, 10, 15 h 保持した。その後炉から取り出し Ar ガスを吹付け急冷した。一部の実験後の試料において、Ag 相-るつぼ界面を切削し、得られた粉末を XRD 分析することによって Ag-Sn-O-Al 系の平衡相を同定した。また、Ag 中 Sn 濃度を ICP 発光分光分析法にて測定した。

3.2 炭素飽和溶鉄-Ag 間の Sn 分配比の測定

装置図を Fig. 2 に示す。反応管内に Pt-6%Rh/Pt-30%Rh 熱電対を上方から装入し、試料付近の温度調整を精度高く行った。実験に使用した Fe-Sn-C (satd.) 合金は、黒鉛るつぼ（外径 42 mm，内径 36 mm，高さ 80 mm）に Fe-3 mass% Sn-C (satd.) の組成になるように電解鉄、試薬 Sn，黒鉛粉末を入れ、Ar 雰囲気、1523 K の炉内で 3 h 保持することによって作製した。

試薬 Ag を約 10 g と、電解鉄、Fe-3 mass% Sn-C (satd.) 合金あわせて約 10 g をアルミナるつぼ（外径 15 mm，内径 11 mm，高さ 100 mm）に入れ、炭素飽和を維持するために黒鉛片 0.3 g を試料上に載せた。これをアルミナるつぼ（外径 51 mm，内径 45 mm，高さ 100 mm）に入れ、1523 K，Ar 雰囲気の炉に装入し、Ar ガス 100 cm³/min (s.t.p.) 気流中で 15 h 以上保持した。その後炉内から取り出し、Ar 気流

Fig. 2. Schematic cross section of the experimental samples for the measurement of distribution ratio of tin between carbon saturated iron and silver.

Fig. 3. Schematic cross sections of the experimental samples for the tin removal from carbon saturated iron via silver.

Table 1. Experimental conditions of the oxidation removal of tin from carbon saturated iron via silver at 1523 K.

Run No.	Time[h]	Initial weight (g)		[mass%Sn] _(initial)	
		Fe-Sn-C	Ag-Cu	(in Fe-C)	(in Ag)
1	3	10	25	2.85	2.01
2	6	5	30		1.01
3	6				1.03
4	5				0.98
5	3			3.09	0

中で急冷した。得られた試料を切断し、ICP 発光分光分析法によって Fe 相中 Sn，Ag 濃度，Ag 相中 Sn 濃度を測定した。

3.3 Ag を介した炭素飽和溶鉄中 Sn の酸化除去

本実験では Fig. 3(a), (b) に示すように、アルミナるつぼとアルミナ円筒の種類を変えて実験を行った。実験条件を Table 1 に示す。実験 1 は Fig. 3(a)，実験 2～5 は Fig. 3(b) に示すアルミナるつぼ，アルミナ円筒を用いた。アルミナるつぼに切欠きを入れたアルミナ円筒を入れ、試薬 Ag，試薬 Sn を Ag 中 Sn 濃度が 0～2 mass% となるように秤量し、

アルミナ円筒内外に入れた。黒鉛円筒をアルミナ円筒内に入れ、あらかじめ作製したFe-3mass%Sn-C (satd.)合金を黒鉛円筒内に入れ、黒鉛円柱を上にした。このアルミナ円筒にアルミナ製のふたを取り付け、アルミナセメントで密閉した。これをアルミナホルダーに入れ、1373Kの炉に装入し、Ar気流中(100 cm³/min(s.t.p.))で0.5 h保持し、Ag, Snのみをプリメルトした。その後1523Kまで昇温し、0.5 h保持した後O₂ガス(180 cm³/min (s.t.p.))に切換え、所定時間保持した。実験後試料を炉から取り出し、Ar気流中で急冷した。試料を切断し、Fe相中Sn濃度、Ag相中Sn濃度分析をICP発光分光分析法を用いて行った。また、3・1節と同様に実験2のAg相-るつぽ界面を切削し、XRD分析により界面における平衡相を同定した。

4. 実験結果

4・1 Ag-Sn合金の酸化脱Sn実験

Table 2にAg中Sn濃度分析結果を示す。全ての実験結果においてAg中Sn濃度が0.001 mass%以下となり、O₂ガスによりSnの酸化反応が進行していることが示された。本実験条件において保持時間が3 hでもSn濃度が0.001

Table 2. Experimental conditions and results of the oxidation removal of tin in silver at 1523K.

Run No.	Experimental conditions		Experimental results
	Time[h]	[mass%Sn] _(in Ag)	[mass%Sn] _(in Ag)
6	3	3.1	<0.001
7	5	3.2	<0.001
8	10	3.2	<0.001
9	15	2.9	<0.001

Fig. 4. XRD pattern of sample in No. 9.

mass%以下に低下することが示された。

Fig. 4に実験9のAg相-るつぽ界面のXRD分析結果を示す。確認された相はAg, SnO₂と、るつぽの成分Al₂O₃であった。この結果Ag中に溶解したSnは酸化されSnO₂として析出し、そのSnO₂とるつぽ成分のAl₂O₃は化合物を形成しないことが確認された。この点について、SnO₂-Al₂O₃系状態図⁶⁾と一致した。

4・2 炭素飽和溶鉄-Ag間のSn分配比の測定

Table 3に実験結果を示す。その結果を横軸にFe-C中Sn濃度、縦軸にAg中Sn濃度として、Fig. 5にプロットした。ここで分配比 $L_{\text{Sn(mass)}}$, $L_{\text{Sn(mol)}}$ は(4), (5)式で定義される。また、 $N_{\text{Sn(in Fe-C)}}$ は溶鉄中飽和炭素濃度を4.5 mass%で固定して計算した。

$$L_{\text{Sn(mass)}} = [\text{mass\%Sn}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass\%Sn}]_{(\text{in Fe-C})} \quad (4)$$

$$L_{\text{Sn(mol)}} = N_{\text{Sn(in Ag)}} / N_{\text{Sn(in Fe-C)}} \quad (5)$$

ここで $[\text{mass\%Sn}]_{(\text{in M})}$, $N_{\text{Sn(in M)}}$ はそれぞれM相中Snの質量%濃度、モル分率を表す。本実験結果の平均値から、1523Kにおける $L_{\text{Sn(mass)}}$, $L_{\text{Sn(mol)}}$ の値はそれぞれ44.0 (±4.3), 99.0 (±9.6)となった。

4・3 Agを介した炭素飽和溶鉄中Snの除去

Table 4に実験結果を示す。4・2節の結果から得られた分配比の値を用いて、初期条件から酸化除去前の仮想的な平衡分配状態を計算した結果を記載した。全ての実験において炭素飽和溶鉄中Sn濃度は3 mass%から0.015 mass%以下に低減しており、本手法によって仮想的な平衡分配状態よりもSn濃度が低減していることがわかった。また実験1, 2の2点においては、分析下限値である0.001 mass%以下となった。実験4, 5におけるAg中Sn濃度は試料に偏析が生じておりばらつきが大きく、0.01 mass%以下と分析された。

Fig. 5. Tin contents of carbon saturated iron and silver at 1523K.

Table 3. Experimental results of distribution ratio of tin between carbon saturated iron and silver at 1523K.

Run No.	Temperature [K]	Fe-C phase				Ag phase		$L_{\text{Sn(mol)}}$	$L_{\text{Sn(mass)}}$	$\gamma^{\circ}_{\text{Sn(in Fe-C)}}$
		[mass%Sn]	$N_{\text{Sn}} \times 10^4$	[mass%Ag]	$N_{\text{Ag}} \times 10^4$	[mass%Sn]	N_{Sn}			
10	1523	0.016	0.6	0.079	3.5	0.83	0.0076	117.2	52.1	14.4
11		0.036	1.5	0.057	2.5	1.59	0.0145	99.5	44.2	12.2
12		0.059	2.4	0.065	2.9	2.48	0.0225	94.4	41.9	11.6
13		0.061	2.5	0.061	2.7	2.56	0.0233	94.5	42.0	11.6
14		0.063	2.5	0.067	3.0	2.67	0.0243	95.4	42.4	11.7
15		0.065	2.6	0.057	2.5	2.69	0.0245	93.2	41.4	11.5

Table 4. Experimental results of the oxidation removal of tin from carbon saturated iron *via* silver at 1523K.

Run No.	After distribution(calc.)		Experimental results		$R_{\text{Sn}}[\%]$
	[mass%Sn]		[mass%Sn]		
	(in Fe-C)	(in Ag)	(in Fe-C)	(in Ag)	
1	0.071	3.12	<0.001	0.005	99.8
2	0.034	1.48	<0.001	0.004	99.7
3	0.034	1.50	0.015	0.004	99.6
4	0.033	1.45	<0.01	0.005	99.5
5	0.012	0.51	<0.01	0.006	98.5

また、るつぼ、アルミナ円筒の形状によらず、結果はほぼ一致した。本研究において、Fe, Ag相から酸化除去されたSnの質量割合を R_{Sn} とし、以下の式で定義した。

$$R_{\text{Sn}} [\%] = \left(\frac{\text{Mass of Sn removed from Fe and Ag (g)}}{\text{Initial mass of Sn (g)}} \right) \times 100 \quad (6)$$

各実験条件における酸化脱Sn率 R_{Sn} をTable 4に示す。 R_{Sn} が98.5%となった実験5を除いて99.5%以上の高い値を示した。また、実験2のXRD分析の結果はFig. 4と同様であった。

5. 考察

5.1 炭素飽和溶鉄-Ag間のSn分配比の評価

炭素飽和溶鉄、Ag相中Snが平衡しているとき、各相中に含まれるSnの活量はRaoult基準では等しく、(7)式に対して(8)、(9)式が成り立つ。ここで、炭素飽和溶鉄、Ag相中Sn濃度は希薄であるため、Snの各相中での活量係数は無限希薄を仮定したときの定数として示す。

$$\underline{\text{Sn}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Sn}}_{(\text{in Ag})} \quad (7)$$

$$a_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})} = a_{\text{Sn}(\text{in Ag})} \quad (8)$$

$$\gamma^{\circ}_{(\text{in Fe-C})} N_{(\text{in Fe-C})} = \gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Ag})} N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} \quad (9)$$

(9)式より、炭素飽和溶鉄中Snの活量係数 $\gamma^{\circ}_{(\text{in Fe-C})}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma^{\circ}_{(\text{in Fe-C})} &= \gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Ag})} (N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} / N_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})}) \\ &= \gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Ag})} L_{\text{Sn}(\text{mol})} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、Ag中Snの活量係数は、Yamajiらの1423Kでの値を正則溶液近似して1523Kに換算して用いた⁷⁾。

この $\gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Ag})}$ と本実験から得られた $L_{\text{Sn}(\text{mol})}$ を用いて $\gamma^{\circ}_{(\text{in Fe-C})}$ を求め、Fig. 6に示した。また、本研究で計算した $\gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})}$ の値を、 t 検定を用いて95%信頼区間を算出し、1523Kにおける炭素飽和溶鉄中Snの活量係数を $\gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})} = 12.2 (\pm 1.2)$ と求めた。また、過去の研究で求められた $\gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Fe-C})}$ の文献値^{8,9)}をFig. 6に示す。本実験結果はWangらの結果⁸⁾を高温に外挿した値と一致した。

5.2 酸化除去後Ag中Sn濃度の計算値との比較

1523K, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ において、Ag-Sn合金の酸化後の生成酸化物は SnO_2 であった。この反応の反応式は(11)式で表

Fig. 6. Activity coefficient of tin in carbon saturated iron.

され、この反応の生成自由エネルギーは文献より(12)式で表される¹⁰⁾。

$$\Delta G^{\circ}_{(11)} = -579810 + 204.09T (\text{J/mol}) (505\text{K} < T < 2140\text{K}) \quad (12)$$

この反応が平衡状態にあるとき(13)式が成り立ち、この式を展開して(14)式を得た。ここでAg中Snの活量係数はAg中Sn濃度が希薄であると仮定し、5.1節と同様にYamajiらの値を正則溶液近似して用いた⁷⁾。

$$\Delta G^{\circ}_{(11)} = -RT \ln \frac{a_{\text{SnO}_2}}{a_{\text{Sn}} P_{\text{O}_2}} \quad (13)$$

$$N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} = \exp \left(\frac{\Delta G^{\circ}_{(11)}}{RT} \right) \frac{a_{\text{SnO}_2}}{P_{\text{O}_2} \gamma^{\circ}_{\text{Sn}(\text{in Ag})}} \quad (14)$$

(14)式において SnO_2 が純粋であると仮定し活量を1とする。また、本実験において $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ である。これらの条件から1523Kにおける $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ でのAg中Snの濃度が計算でき、 $N_{\text{Sn}(\text{in Ag})} = 4.8 \times 10^{-9}$, $[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} = 5.3 \times 10^{-7}$ を得た。

Ag-Sn系の O_2 による脱Sn実験において、Ag中Sn濃度は全ての実験で分析下限値である0.001 mass%以下となり、計算結果を満足する。

一方、炭素飽和溶鉄中Sn濃度は分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass})}$ を用いて(15)式のように表される。

$$[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})} = [\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Ag})} / L_{\text{Sn}(\text{mass})} \quad (15)$$

また、4.2節より1523KにおけるFe-Ag間のSnの分配比 $L_{\text{Sn}(\text{mass})}$ は $44 (\pm 4.3)$ と求められた。よってAgを介した炭素飽和溶鉄中Snの酸化除去実験の結果は、Ag中Sn濃度の平衡計算値と本研究で求めた分配比から計算でき、Fe中Sn濃度は $[\text{mass}\% \text{Sn}]_{(\text{in Fe-C})} = 1.3 \times 10^{-8}$ に低減できると見込まれる。Fig. 7にこの計算結果と本実験結果を示した。ただし、Table 4より、本実験結果のFe中Sn濃度は非常に低く、分析により値を正確に決定できなかったため、本研究で求めた $L_{\text{Sn}(\text{mass})}$ とAg中Sn濃度分析値からFe中Sn濃度を計算し、プロットした。実際にはAg中Sn濃度が、4.1節の実験結果および $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での平衡計算値より高くなったため、Fe中Sn濃度は約 $1 \times 10^{-4} \text{ mass}\%$ と計算された。この理由と

Fig. 7. Experimental results of the oxidation removal of tin from carbon saturated iron via silver at 1523K.

してFeの影響が考えられる。Ag中にFeは、1873Kで 6×10^{-4} mass%, 1273Kで 4×10^{-4} mass%溶解する¹¹⁾。酸化反応がAg-気相界面のみで起こっていると仮定すると、Ag中Sn濃度が十分低下した場合、Sn濃度がFe濃度と近くなるためFeが酸化反応を開始し、Snの酸化が阻害される可能性が考えられる。しかしながら本実験により、Fe中Sn濃度は約 1×10^{-4} mass%まで低減されることがわかり、Fe-Ag系の2液相分離を利用した炭素飽和溶鉄中のSnの酸化除去が十分に可能であることが示された。

6. 結論

1523Kにおいて、Agを介した炭素飽和溶鉄中Snの酸化

除去実験を行った。また、除去限界を見積もるために必要となる熱力学データの測定を行い、以下の結論を得た。

(1) 1523Kにおいて、炭素飽和溶鉄-Ag間の平衡Sn分配比 $L_{\text{Sn(mass)}} = 44.0 (\pm 4.3)$ を得た。本結果から、炭素飽和溶鉄中Snの活量係数 $\gamma_{\text{Sn(in Fe-C)}}^\circ = 12.2 (\pm 1.2)$ を得た。

(2) 得られた熱力学データから、炭素飽和溶鉄中Snの除去限界を計算した結果、 $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ において 5.3×10^{-7} mass%まで低下することが見込まれる。

(3) Agを介したFe中Snの酸化除去を行い、Fe中Sn濃度を0.001 mass%以下(Ag中Sn濃度からの推算によると 1×10^{-4} mass%)にまで低減できることを示した。Fe, Ag両相からは98.5%以上が除去され、Agを介したFe中Snの酸化除去は十分に可能である。

文 献

- 1) K.Yamaguchi and Y.Takeda: *Metall. Rev. MMIJ*, **113** (1997), 1110.
- 2) K.Marukawa, T.Tanaka and S.Hara: *Eng. Mater.*, **48** (2000), 62.
- 3) K.Taguchi, H.Ono-Nakazato and T.Usui: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 29.
- 4) H.Ono-Nakazato, K.Taguchi, D.Kawauchi and T.Usui: *Mater. Trans.*, **47** (2006), 864.
- 5) K.Yamaguchi, H.Ono and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 531.
- 6) V.J. Barczak and R.H. Insley: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962), 144.
- 7) T.Yamaji and E. Kato: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1002.
- 8) C.Wang, T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1992), 245.
- 9) H.Schenck and W.Spieker: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30** (1959), 641.
- 10) The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals*, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1996), 208.
- 11) H.A.Wriedt, W.B.Morrison and W.E.Cole: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 1453.