

炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の Sn, Sb の活量

王 潮*・長坂徹也*²・日野光元*²・萬谷志郎*²

Activities of Sn and Sb in Liquid Fe-S Alloy Saturated with Carbon

Chao WANG, Tetsuya NAGASAKA, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis:

The activities of tin and antimony in liquid Fe-S alloy saturated with carbon were determined at 1673 K to 1873 K by the distribution method using liquid silver. The concentration range of tin and antimony measured in the iron melt was less than 2 mass% and that of sulfur was up to FeS saturation (about 1.9 mass% at 1673 K).

The activity coefficients of tin and antimony, $\gamma_{\text{Sn}}^{(\text{Fe-Csat.})}$ and $\gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Fe-Csat.})}$, and the solubility of carbon, $[\text{C}]_{\text{sat.}}$, in iron melt measured could be empirically expressed as the function of tin, antimony and sulfur contents in liquid iron saturated with carbon and temperature as follows;

$$\log \gamma_{\text{Sn}}^{(\text{Fe-Csat.})} = 485/T + 0.777 - 28.33 X_{\text{Sn}} - 4.20 X_{\text{S}}$$

$$\log \gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Fe-Csat.})} = -1000/T + 0.314 - 18.34 X_{\text{Sb}} - 2.17 X_{\text{S}}$$

$$[\text{C}]_{\text{sat.}} = 2.54 \times 10^{-3} T + 0.65 - 0.33[\text{mass\% S}] + \beta^{\text{M}}[\text{mass\% M}] \quad (\text{mass\%})$$

$$\beta^{\text{Sn}} = -0.11, \beta^{\text{Sb}} = -0.12$$

(1673 K ~ 1873 K, $\text{Sn} \leq 1.5 \text{ mass\%}$, $\text{Sb} \leq 1.9 \text{ mass\%}$, $\text{S} < 1.9 \text{ mass\% (FeS}_{\text{sat.}})$)

The activity coefficients of SnS and SbS_{1.5} in FeS-Na₂S flux were estimated to explain the distribution behavior of tin and antimony between the flux and liquid Fe-C_{sat.} by combining the results of the present work with the distribution ratios of tin and antimony between FeS-Na₂S flux and Fe-C_{sat.} melt determined in our previous work.

Equilibrium partial pressure of SnS in Fe-C-S-Sn melt was also estimated by using the activities of tin and sulfur and free energy of formation of SnS, and the possibility of tin removal from iron melt as SnS gas was quantitatively evaluated.

Key words: tramp element; activity of tin; activity of antimony; carbon solubility; carbon saturated liquid iron; tin sulfide; steel scrap; steelmaking.

1. 緒 言

鉄スクラップの蓄積が進む現状において、溶鉄からの Cu, Sn, Sb などの、トランプエレメントと呼ばれる不純物元素の除去法を確立することは重要な課題である¹⁾。しかしながら、Cu, Sn, Sb は従来の鉄鋼製錬過程でほとんど問題視されなかった元素であり、その除去法を検討する上で必要な熱力学的基礎数値は不足している。

前報²⁾⁻⁴⁾で著者らは、硫化物フラックスによる溶鉄からのトランプエレメント除去に関する熱力学的基礎研究として、脱 Cu 反応を中心に、FeS 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の Cu, Sn, Sb などの有害不純物元素

や Ni, Cr などの有価合金元素の分配平衡を測定した。その結果 Cu に関しては、FeS への Li₂S, Na₂S, K₂S などの添加により、フラックス中の CuS_{0.5} の活量係数が低下する結果、最大 20 から 30 の分配比が得られ、また溶鉄中硫黄濃度は 0.1 mass% 以下にできることを示した。

一方、FeS と炭素飽和溶鉄間の Sn, Sb 分配比は、1673 K においてそれぞれ 1.1, 1.6 であり、Fig. 1 に前報³⁾で得られた結果を示すように、FeS への Na₂S の添加によっていずれの分配比も減少した。しかし、Cu 分配の場合と同様に Sn, Sb の熱力学的挙動を考察するためには、炭素飽和溶鉄中の Sn, Sb の活量を知る必要があったが、これら活量値はこれまで 2, 3 の測定

平成 2 年 4 月・3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 4 月 24 日受付 (Received Apr. 24, 1991)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

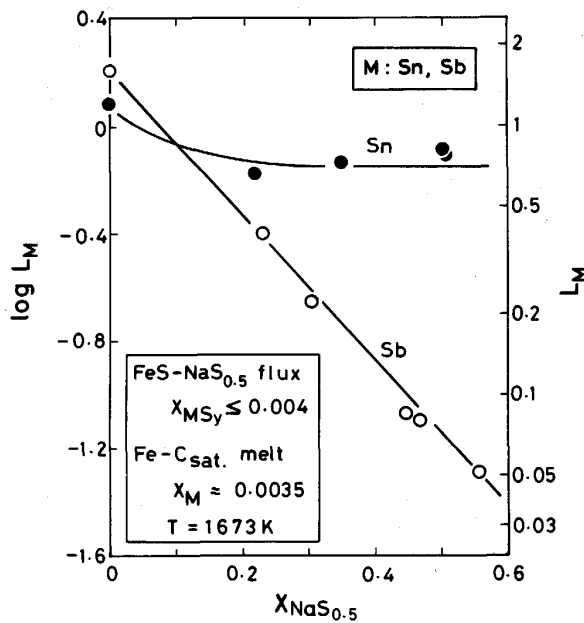


Fig. 1. Distribution ratios of Sn and Sb between FeS-Na₂S flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K, measured in our previous work³⁾.

例^{5)~7)}が報告されているにすぎず、実験結果の詳細な検討は困難であった。

そこで本研究では、1673 Kにおける炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の Sn, Sb の活量を、銀を用いた分配平衡法によって実測し、得られた活量値を用いて前報³⁾における測定結果 (Fig. 1) を熱力学的に考察した。本実験組成範囲は、実際のスクラップへの混入量を考慮して Sn, Sb とともに 2 mass% 以下とし、硫黄濃度は 0 から約 1.9 mass% (FeS 飽和組成²⁾) まで変化させた。また Sn, Sb の活量は、溶鉄からの脱 Sn, 脱 Sb 法を検討する上で重要な基礎資料であることをふまえ、1773 K, 1873 K でも活量を測定した。更に、得られた Sn の活量値より SnS の蒸気圧を計算し、SnS ガスとしての溶鉄からの脱 Sn 法⁸⁾の可能性について検討した。

2. 実験原理

相互溶解度がほとんどない溶鉄と銀との間で、実質的に元素 M のみが分配、平衡している場合、両相中の純液体基準の M の活量は等しく、次式が成立する²⁾³⁾。

$$\begin{aligned} \gamma_M^{(Fe-Csat)} &= \gamma_M^{(Ag)} (X_M^{(Ag)} / X_M^{(Fe-Csat)}) \\ &= \gamma_M^{(Ag)} L'_M \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

ここで、添え字 M は Sn または Sb を意味し、 γ_M は Raoult 基準の活量係数、 X_M はモル分率を示す。従って $\gamma_M^{(Ag)}$ が既知ならば、鉄-銀間の M の分配比 L'_M を測定することによって $\gamma_M^{(Fe-Csat)}$ を決定できる。なお、本実験条件下では銀中への硫黄の溶解量は最大でも 0.4

mass% 以下であり、大部分の実験で 0.2 mass% 以下であった。従って、 $\gamma_M^{(Ag)}$ に及ぼす硫黄の影響は無視できると考えた。

溶融 Ag-Sn 合金の活量は、YAMAJI と KATO⁹⁾ が質量分析法により 1250 K から 1550 K の温度範囲で測定している。彼らは、測定結果より $\Delta \bar{H}_{Sn}$ 一定として求めた 900 K での Sn の活量は、同温度での HULTGREN ら¹⁰⁾ の推奨値とよく一致したと述べているので、この方法を用いて本実験温度における $\gamma_{Sn}^{(Ag)}$ を求めた。なお、このような $\gamma_{Sn}^{(Ag)}$ の評価法の妥当性を確認するために、1873 K で純溶鉄-銀間で Sn を分配平衡させ、溶鉄中の Sn の活量を求めたが、得られた結果は文献値¹¹⁾¹²⁾と誤差範囲内で一致した。

Ag-Sb 合金の成分活量に関する直接測定例は、1300 K 以上では日野ら¹³⁾の報告があるのみである。彼らは、流動法を用いて 1273 K から 1473 K の温度範囲で Sb の活量を精度よく測定している。本実験では銀中の Sb 濃度は最大でも 2.5 mol% と希薄であり、 $\gamma_{Sb}^{(Ag)}$ は一定で $\gamma_{Sb}^{(Ag)}$ に等しいとみなせる組成範囲であると考えられた。日野らにより与えられた $\gamma_{Sb}^{(Ag)}$ を本実験温度まで外挿するには実験温度差がやや大きいように思われたが、彼らの結果を検討したところ、 $\ln \gamma_{Sb}^{(Ag)}$ と $1/T$ の間には (2) 式に示す良好な直線関係が認められたので、本研究では (2) 式を用いて各実験温度における $\gamma_{Sb}^{(Ag)}$ を評価した。

$$\ln \gamma_{Sb}^{(Ag)} = 5.25 - 12760 / T \dots\dots\dots(2)$$

3. 実 験

本実験方法は、前報³⁾で述べた炭素飽和溶鉄中の Cu の活量測定と同じなので、ここでは概略を述べる。

鉄試料は、電解鉄と試薬の炭素、硫黄、Sn, Sb を所定量配合し、Al₂O₃ るつぼ中で溶解して作製した。銀試料は、試薬の銀と Sn, Sb を配合し、黒鉛るつぼ中で溶解して得た。鉄、銀母合金を各 2 g ずつ 4 孔式黒鉛るつぼに 4 種類装入し、黒鉛のふたを取り付けた後、実験温度に保持した抵抗炉に入れ、精製 Ar 気流中で試料を溶解平衡させた。なお一部の試料には、FeS を 0.5 g 共存させた。平衡到達後試料を急冷し、銀及び鉄相の組成を化学分析した。両相中の Sn, Sb は ICP 発光分光法で定量した。

本測定においては、実験中試料からの SnS などの蒸発によって、平衡到達が困難になる可能性が考えられた。そこで試料の初期組成は、予備実験の結果より予想される平衡濃度に調整し、試料の溶解保持時間をできるだけ短縮した。Fig. 2 に試料組成の経時変化の一例を示すが、

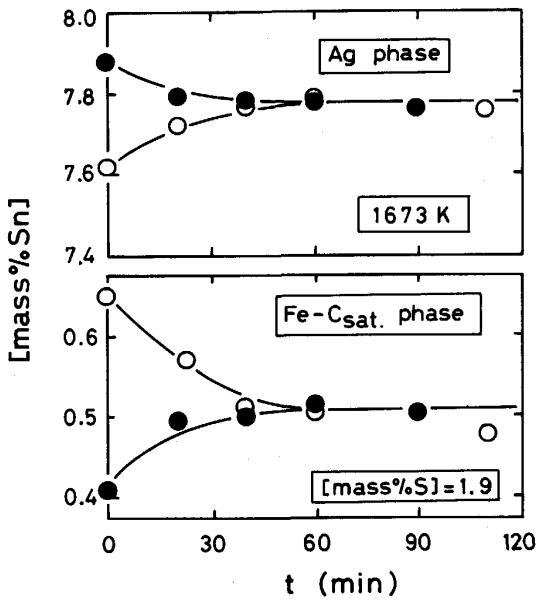


Fig. 2. Change of Sn content in liquid Ag and iron melt saturated with carbon and FeS with time at 1673 K.

Table 1. Equilibrium composition of liquid Ag-Sn alloy and carbon saturated Fe-S-Sn melt.

No.	Temperature (K)	In Ag		In Fe-C _{sat.}				L' _{Sn}
		% Sn	% Sn	% S	% C	a _{Sn} × 10 ³	γ _{Sn}	
Sn-1	1673	3.318	0.115	0.00	4.95	5.21	11.37	65.96
Sn-2	1673	5.461	0.220	0.00	4.80	9.69	10.99	56.57
Sn-3	1673	6.914	0.314	0.00	4.99	13.31	10.63	50.52
Sn-4	1673	9.490	0.504	0.00	4.83	21.05	10.42	43.06
Sn-5	1673	11.950	0.763	0.00	4.85	30.26	9.89	35.87
Sn-6	1673	12.993	0.981	0.00	4.67	34.78	8.78	30.17
Sn-8	1673	15.223	1.407	0.00	4.74	45.80	8.06	24.70
Sn-9	1673	5.133	0.215	0.47	4.71	8.94	10.38	54.40
Sn-11	1673	11.034	0.744	0.46	4.70	26.60	8.90	33.89
Sn-12	1673	12.907	0.995	0.48	4.71	34.39	8.60	29.67
Sn-13	1673	2.777	0.108	1.01	4.74	4.23	9.82	58.75
Sn-14	1673	5.431	0.259	1.02	4.55	9.62	9.25	47.72
Sn-15	1673	8.516	0.498	1.00	4.55	17.91	8.95	38.98
Sn-16	1673	10.613	0.750	1.02	4.63	25.02	8.31	32.36
Sn-19	1673	2.923	0.125	1.51	4.55	4.49	8.98	53.29
Sn-20	1673	5.637	0.304	1.55	4.50	10.10	8.29	42.27
Sn-21	1673	7.915	0.419	1.53	4.30	16.10	8.12	36.56
Sn-22	1673	10.253	0.755	1.49	4.30	23.70	7.77	30.82
Sn-25	1673	2.283	0.107	1.93	4.27	3.38	7.85	48.30
Sn-26	1673	5.283	0.308	1.95	4.25	9.28	7.48	38.88
Sn-27	1673	7.779	0.511	1.91	4.28	15.71	7.63	34.58
Sn-29	1773	4.547	0.190	0.00	5.10	8.30	11.01	55.01
Sn-30	1773	8.375	0.472	0.00	5.07	18.70	9.96	40.84
Sn-31	1773	10.926	0.746	0.00	5.03	27.80	9.34	33.71
Sn-32	1773	12.004	0.933	0.00	5.10	32.25	8.68	29.68
Sn-33	1873	5.452	0.267	0.00	5.31	11.19	10.62	47.26
Sn-34	1873	8.158	0.511	0.00	5.30	19.15	9.48	36.99
Sn-35	1873	9.987	0.732	0.00	5.37	25.62	8.87	31.70
Sn-36	1873	11.853	0.955	0.00	5.15	33.24	8.75	28.67

* Concentrations are in mass%

平衡到達には 1 h で十分であり、銀または鉄側から Sn を分配平衡させた結果は良く一致することを確認した。

4. 実験結果

4.1 炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の Sn の活量

Table 1 と Fig. 3 に、銀-鉄間の Sn 分配比、 L'_{Sn} と溶鉄中 Sn 濃度の関係を示した。本実験範囲では L'_{Sn} は 25 から 66 であり、銀中へ Sn がかなり濃縮されている。 L'_{Sn} は温度、溶鉄中の Sn、硫黄濃度の増加によって減少する。特に Sn 濃度の増加は L'_{Sn} を大きく減少させる。なお、鉄中の Sn と硫黄の濃度があまり高くなると、銀への硫黄の溶解と SnS の蒸発によると思われる試料組成の経時変化が無視できなくなったため、実験組成範囲は制限された。

L'_{Sn} と (1) 式より決定した溶鉄中における純液体基準の Sn の活量係数と Sn 濃度の関係を、温度と硫黄濃度をパラメーターとして Fig. 4 に示した。1873 K での硫黄を含まない場合の測定値を $X_{Sn} = 0$ に外挿して得られる Sn 無限希薄における活量係数、 $\gamma_{Sn}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 10.86 であり、Raoult 則より大きく正に偏倚している。純溶鉄中の γ_{Sn} は 1873 K で 2.58 と与えられており¹⁴⁾、溶鉄を炭素飽和とすることで γ_{Sn} は約 4 倍に増加している。いうまでもなく、溶鉄中の Sn の活量係数を大きくすることは脱 Sn にとって有利である。従って、溶鉄を炭素飽和とすることは、溶鉄から Sn を除去する上で好ましい条件といえる。

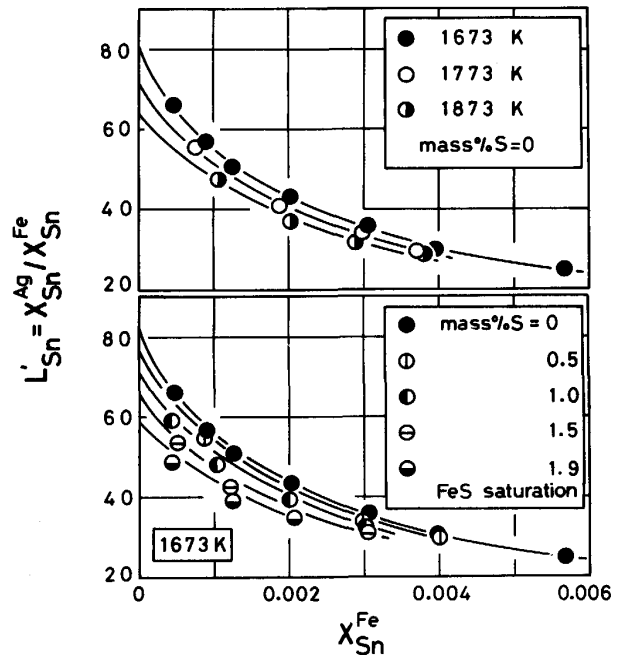


Fig. 3. Relation between Sn distribution ratio and Sn content in carbon saturated liquid iron as the function of temperature and S content in the iron melt.

Fig. 4 よりわかるように、 $\gamma_{Sn}^{(Fe-Csat.)}$ は硫黄濃度及び温度の増加により減少する。また、 $\gamma_{Sn}^{(Fe-Csat.)}$ は Sn 濃度の増加とともに直線的に減少するが、その減少率は本実験範囲内では温度、硫黄濃度によらず一定であると思

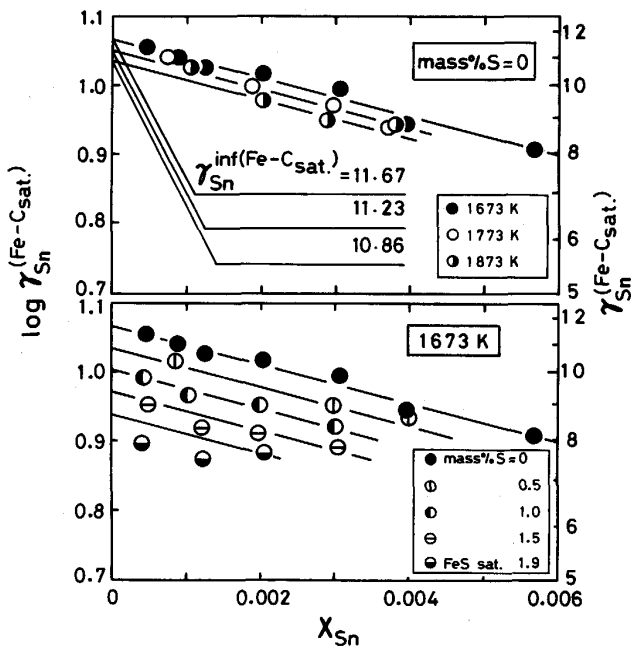


Fig. 4. Relation between γ_{Sn} and Sn content in carbon saturated liquid iron as the function of temperature and S content in the iron melt.

われる。Fig. 4 に示した実験結果を統計処理した結果、 $\gamma_{Sn}^{(Fe-Csat.)}$ を溶鉄組成と温度の関数として(3)式のように表すことができた。

$$\log \gamma_{Sn}^{(Fe-Csat.)} = 485 / T + 0.777 - 28.33 X_{Sn} - 4.20 X_S$$

(1673 K ~ 1873 K, $X_{Sn} \leq 1.5$ mass%, $X_S < 1.9$ mass%)
..... (3)

なおここでは、 $\gamma_{Sn}^{(Fe-Csat.)}$ に及ぼす硫黄濃度の影響は、FeS 飽和まで温度依存性がないと仮定した。

SCHENCK と SPIEKER⁵⁾ は、1823 K における炭素飽和溶鉄と熔融鉛間の Sn 分配の測定結果より、溶鉄中の Sn の活量を求めており、 $\gamma_{Sn}^{inf(Fe-Csat.)} = 14.15$ を得ている。

(3)式より計算される 1823 K での $\gamma_{Sn}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 11.04 であり、SCHENCK らの値と大略一致しているといえる。

4.2 炭素飽和溶鉄 Fe-S 合金中の Sb の活量

Table 2 と Fig. 5 に、 L'_{Sb} と溶鉄中 Sb 濃度の関係を示した。本実験範囲では、 L'_{Sb} は最大でも約 6 であり、前述の L'_{Sn} より約 1 桁小さな値である。 L'_{Sb} は、 L'_{Sn} と同様に温度、溶鉄中の Sb、硫黄濃度の増加により減少する。

L'_{Sb} の測定結果より決定された、溶鉄中における純液体基準の Sb の活量係数と Sb 濃度の関係を、温度と硫黄濃度をパラメーターとして Fig. 6 に示す。1873 K での硫黄を含まない場合の測定値を $X_{Sb} = 0$ に外挿し

Table 2. Equilibrium composition of liquid Ag-Sb alloy and carbon saturated Fe-S-Sb melt.

No.	Temperature (K)	In Ag		In Fe-C _{sat.}				L'_{Sb}
		%Sb	%S	%Sb	%S	%C	$a_{Sb} \times 10^4$	
Sn-1	1673	0.169	0.069	0.00	4.92	1.39	0.52	5.58
Sn-3	1673	1.042	0.464	0.00	4.88	8.57	0.47	5.11
Sn-4	1673	1.551	0.701	0.00	4.96	12.76	0.47	5.04
Sn-5	1673	2.104	1.003	0.00	4.65	17.31	0.44	4.73
Sn-6	1673	2.741	1.397	0.00	4.74	22.57	0.41	4.43
Sn-7	1673	0.201	0.085	0.45	4.80	1.65	0.50	5.38
Sn-8	1673	1.485	0.697	0.47	4.69	12.21	0.45	4.83
Sn-9	1673	2.108	1.025	0.44	4.64	17.35	0.43	4.65
Sn-10	1673	0.998	0.464	0.98	4.67	8.20	0.45	4.89
Sn-11	1673	2.005	1.009	1.00	4.50	16.50	0.42	4.49
Sn-12	1673	0.236	0.106	1.45	4.47	1.94	0.47	5.05
Sn-13	1673	1.319	0.692	1.49	4.37	11.44	0.42	4.54
Sn-14	1673	1.981	1.040	1.53	4.55	16.30	0.40	4.32
Sn-16	1673	0.917	0.460	1.89	4.41	7.54	0.42	4.52
Sn-18	1673	1.856	1.003	1.88	4.03	15.27	0.38	4.14
Sn-23	1773	0.271	0.181	0.00	5.10	3.81	0.54	3.82
Sn-24	1773	0.490	0.350	0.00	5.15	7.55	0.56	3.92
Sn-25	1773	0.687	0.499	0.00	5.17	10.30	0.53	3.74
Sn-26	1773	0.818	0.662	0.00	5.12	12.42	0.48	3.40
Sn-31	1873	0.302	0.218	0.00	5.45	5.03	0.60	2.88
Sn-32	1873	0.598	0.431	0.00	5.20	9.09	0.55	2.61
Sn-33	1873	0.815	0.608	0.00	5.29	12.75	0.54	2.60
Sn-34	1873	0.983	0.734	0.00	5.24	15.18	0.54	2.56

* Concentrations are in mass%

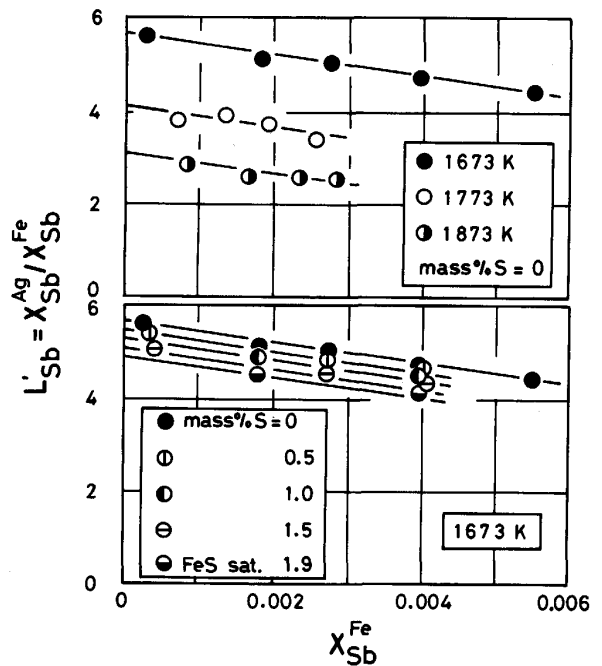


Fig. 5. Relation between Sb distribution ratio and Sb content in carbon saturated liquid iron as the function of temperature and S content in the iron melt.

て得られる Sb 無限希薄における活量係数 $\gamma_{Sb}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 0.60 であり、Raoult 則より負に偏倚している。Fig. 6 よりわかるように、 $\gamma_{Sb}^{(Fe-Csat.)}$ は温度の低下または硫黄濃度の増加により減少し、Sn の場合と同様に、Sb 濃度の増加とともに温度及び硫黄濃度に独立な一定の割合で減少する。

Sn の場合と同様に、 $\gamma_{Sb}^{(Fe-Csat.)}$ に及ぼす硫黄の影響は

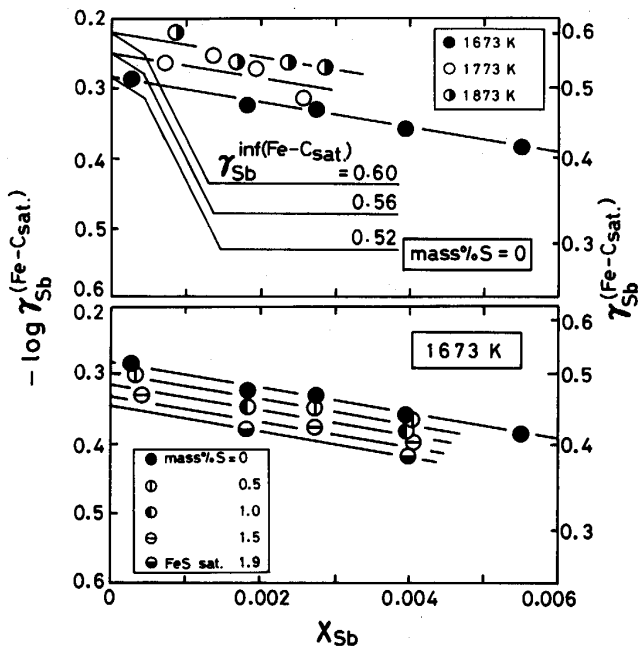


Fig. 6. Relation between γ_{Sb} and Sb content in carbon saturated liquid iron as the function of temperature and S content in the iron melt.

温度依存性がないと仮定し, Fig. 6 の測定結果を統計処理して $\gamma_{Sb}^{(Fe-Csat.)}$ を次式のように表した.

$$\log \gamma_{Sb}^{(Fe-Csat.)} = -1000/T + 0.314 - 18.34X_{Sb} - 2.17X_S$$

(1673K~1873K, $S_b \leq 1.9$ mass%, $S < 1.9$ mass%)
.....(4)

月橋ら⁷⁾は, 炭素飽和溶鉄と溶銅を Na_2O-SiO_2 融体を介して平衡させ, 1473 K で $\gamma_{Sb}^{inf(Fe-Csat.)} = 0.45$ を得ている. (4)式による 1473 K での $\gamma_{Sb}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 0.43 であり, 月橋らの結果と良く一致している. OELSEN ら⁶⁾は炭素飽和溶鉄-鉛間の Sb 分配比を 1523 K で測定しており, この結果と Pb-Sb 合金の Sb 活量値¹⁰⁾を組み合わせて得られる $\gamma_{Sb}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 6.0 と見積られる. この値は本研究結果より約 1桁大きい. ITAGAKI ら¹⁵⁾は, 溶融 Fe-Sb 合金中の Sb の活量を等温等圧法を用いて 1423 K で測定している. 彼らの測定結果を $X_{Sb} \rightarrow 0$ に外挿して得られる過冷液体鉄中の γ_{Sb}° は 0.07 と見積られる. (4)式による 1423 K における $\gamma_{Sb}^{inf(Fe-Csat.)}$ は 0.41 であり, γ_{Sn} と同様に溶鉄を炭素飽和とすることで γ_{Sb} は大幅に増加している.

4.3 溶融 Fe-S 合金の炭素飽和溶解度に及ぼす Sn と Sb の影響

Fig. 7, 8 は, 溶融 Fe-S 合金の炭素飽和溶解度に及ぼす Sn と Sb の影響を示したものである. 溶鉄の炭素溶解度, $[C]_{sat.}$ は, Sn, Sb 濃度の増加とともに直線的

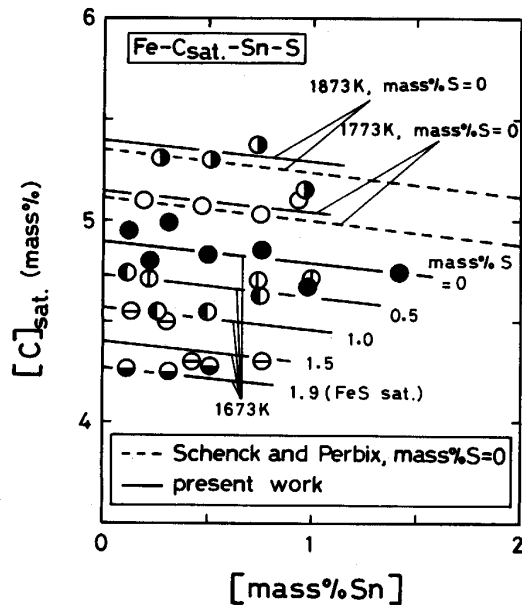


Fig. 7. Effect of Sn on the solubility of carbon in Fe-Sn-S melt. Keys as in Fig. 3.

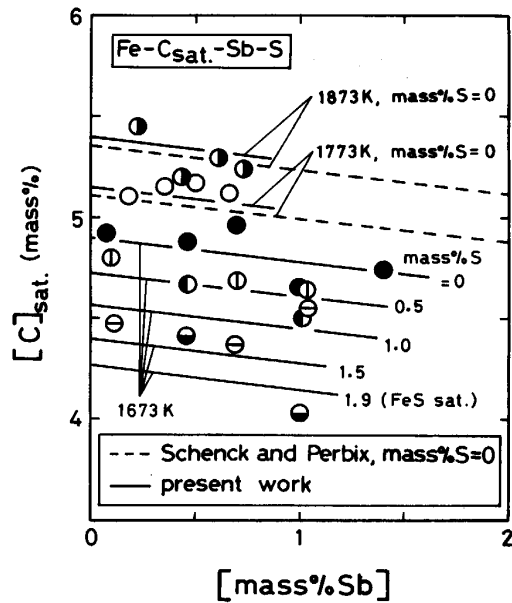


Fig. 8. Effect of Sb on the solubility of carbon in Fe-Sb-S melt. Keys as in Fig. 5.

に減少する. すなわち, Sn, Sb は溶鉄中の炭素の活量係数を上昇させる. また $[C]_{sat.}$ は, 温度の低下, 硫黄濃度の増加によって減少する. Fig. 7, 8 には, SCHENCK と PERBIX¹⁶⁾ の 1673 K と 1773 K における結果を比較して示したが, 両者の測定結果はよく一致している. Fig. 7, 8 の結果より, $[C]_{sat.}$ に関する実験式として次式を得た.

$$[C]_{sat.} = 2.54 \times 10^{-3} T + 0.65 - 0.33 [\text{mass\% S}] + \beta^M [\text{mass\% M}] \dots\dots(5)$$

$$\beta^{Sn} = -0.11, \beta^{Sb} = -0.12 \dots\dots\dots(6)$$

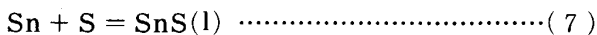
ここで、 β^M は炭素溶解度に及ぼす Sn, Sb の影響である。なお、(5), (6)式は、(3), (4)式と同じ条件で成立する。

5. 考 察

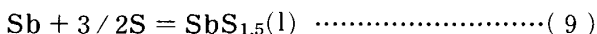
5.1 FeS-Na₂S 融体中の SnS と SbS_{1.5} の活量係数

Fig. 1 に示したように、前報³⁾で測定された FeS フラックスと炭素飽和溶鉄間の Sn, Sb の分配比は、1673 K においてそれぞれ 1.1, 1.6 であり、いずれも FeS への Na₂S の添加によって減少した。本論文では、前述の炭素飽和溶鉄中の Sn, Sb の活量の実測値をもとにして、このような Sn, Sb の分配挙動を熱力学的に考察した。

Sn, Sb の硫化反応は、次式で示される。



$$\Delta G_7^\circ = -13470 + 11.30T^{14)17)} \text{ (J/mol)} \dots\dots(8)$$



$$\Delta G_9^\circ = 20828 + 12.89T^{14)18)} \text{ (J/mol)} \dots\dots(10)$$

ここで、活量の基準は硫黄はモル分率表示の Henry の法則にとり、その他はすべて純液体基準である。溶鉄中の Sn, Sb は、(7), (9)式に従ってフラックス中へ分配されているとすれば、その分配比は Cu 分配の場合³⁾⁴⁾と同様に(11)式で与えられる。

$$L_M = (\text{mass\% } M)_{flux} / [\text{mass\% } M]_{iron} \\ = C' a_S^y \gamma_M^{(Fe-Csat.)} / \gamma_{MS_y} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、MS_y は SnS または SbS_{1.5} であり、C' は (7) または (9)式の平衡定数を含む項である。また y は、M が Sn の場合 1, M が Sb の場合 1.5 である。(11)式より、L_M を大きくするためには、溶鉄中の a_S と γ_M を上昇させ、フラックス中の γ_{MS_y} を低下させればよいことがわかる。このうち γ_M は溶鉄組成で決定され、a_S は FeS への Na₂S の添加によって単調に減少することがわかっている³⁾。従って、L_M に及ぼす Na₂S の影響を考察するためには、前述の γ_M の組成依存性に加え、 γ_{MS_y} の変化を知ることが重要である。

(11)式より、 γ_{MS_y} は、(12)式で与えられる。

$$\gamma_{MS_y} = C' a_S^y \gamma_M^{(Fe-Csat.)} / L_M \dots\dots\dots(12)$$

上式で、 $\gamma_M^{(Fe-Csat.)}$ 、C' は、それぞれ(3), (4), (8), (10)式より求められる。また a_S は、(13)式に示す侵入型溶体モデル²⁾より計算できる。

$$\ln a_S = \ln \Psi_S + \ln Z_S = \theta_S^S Y_S \\ + \theta_S^C Y_C + \theta_S^M Y_M + \ln Z_S \dots\dots\dots(13)$$

(S ≤ 2 mass%)

ここで、 Ψ は活量係数、 θ は相互作用係数、Y は原子比、

Z は格子比であり、ここでは Sn と Sb を置換型元素として取り扱った。各相互作用係数のうち、 θ_S^S , θ_S^C は前報²⁾で既に求められている。 θ_S^M は相互作用母係数と等しく、1823 K における学振平衡推奨値¹⁴⁾より次式のように導いた。

$$\theta_S^{Sn} = -5980/T, \theta_S^{Sb} = 1230/T \dots\dots\dots(14)$$

従って、(12)式と Fig. 1 に示した L_{Sn}, L_{Sb} の測定結果³⁾より、フラックス中の γ_{SnS} と $\gamma_{SbS_{1.5}}$ を決定できる。

以上の方法で求めた FeS-Na₂S 融体中の γ_{SnS} , $\gamma_{SbS_{1.5}}$ と NaS_{0.5} 濃度の関係を Fig. 9, 10 に示した。前

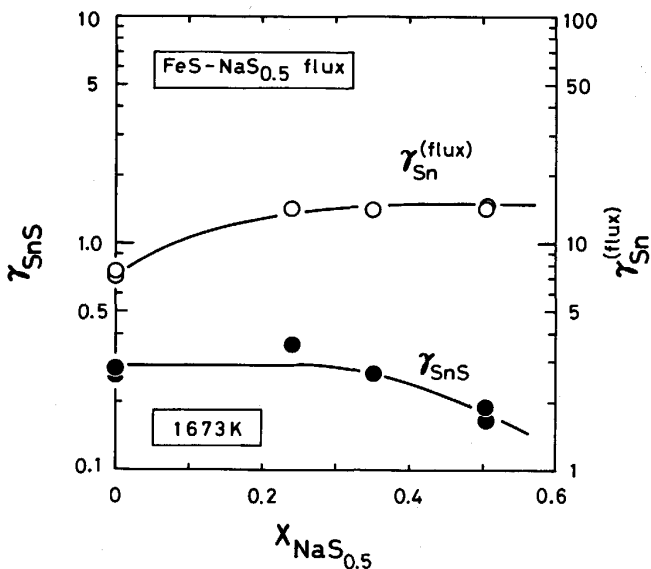


Fig. 9. Variation of γ_{SnS} and γ_{Sn} with NaSO_{0.5} content in FeS-NaSO_{0.5} flux at 1673 K.

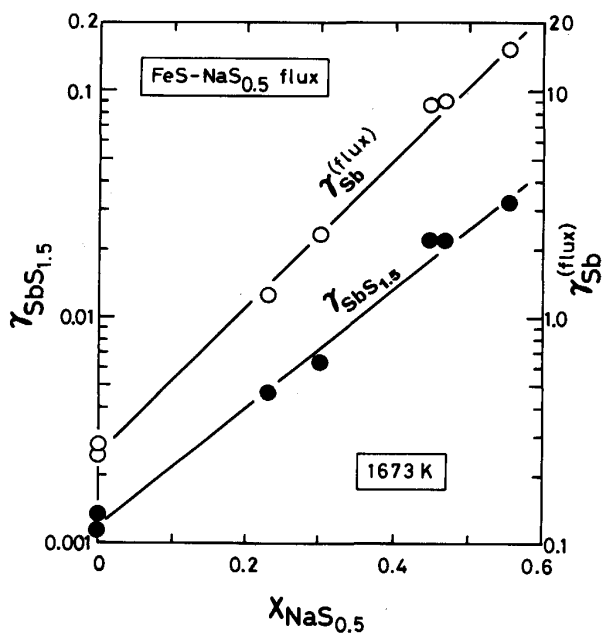


Fig. 10. Variation of $\gamma_{SbS_{1.5}}$ and γ_{Sb} with NaSO_{0.5} content in FeS-NaSO_{0.5} flux at 1673 K.

報の実験では、Fe-C_{sat}-S 合金中の X_M は 0.0035 ではほぼ一定の条件であり、これと平衡する FeS-Na₂S 融体中の X_{MSy} はいずれも 0.004 以下である。1673 K における本条件下で得られる溶融 FeS 中の γ_{SnS} は約 0.27 である。FeS 中に NaSO_{0.5} を添加すると、γ_{SnS} は X_{NaSO_{0.5}} の増加に対してわずかに減少傾向を示すが、X_{NaSO_{0.5}} が 0.3 以下では、γ_{SnS} は大略一定値とみなすことができる。すなわち、Fig. 9 に示した組成範囲内では γ_{SnS} に及ぼす NaSO_{0.5} の影響は小さい。従って、(11)式に基づけば、Fe-C_{sat} 中の Sn 濃度がほぼ一定の時、L_{Sn} が X_{NaSO_{0.5}} の増加とともに減少した理由は、NaSO_{0.5} の添加によって FeS の活量が減少し、系の硫黄ポテンシャルが低下したため、と結論できる。

一方、Fig. 10 に示すように、本条件下における FeS 中の γ_{SbS_{1.5}} は 1.2 × 10⁻³ と非常に低い値である。しかし、γ_{SbS_{1.5}} は FeS 中への Na₂S 添加量の増加とともに急激に増加し、X_{NaSO_{0.5}} > 0.45 では γ_{SbS_{1.5}} は純 FeS 中における値より 1 桁以上大きくなっている。すなわち、Na₂S は FeS 中の γ_{SbS_{1.5}} を著しく増加させる。従って、Fig. 1 に示したように、L_{Sb} が X_{NaSO_{0.5}} の増加とともに大きく減少した理由は、FeS への Na₂S の添加により、系の硫黄ポテンシャルが低下したことに加え、γ_{SbS_{1.5}} が上昇したため、ということができる。

5.2 FeS-Na₂S 融体中の金属 Sb の活量係数

Fig. 10 に示したように、FeS 中の γ_{SbS_{1.5}} は非常に小さく、10⁻³ のオーダーであった。このことは、SbS_{1.5} は FeS 中で極めて安定であることを意味している。

しかしながら、Sb の硫黄に対する親和力は鉄より弱く、金属 Sb は硫化物精鉱を金属鉄で還元して製造されている工業的実状を考えると、FeS 中で SbS_{1.5} が極めて安定であるということは考えにくい。すなわち Sb のフラックス中での主な存在形態は SbS_{1.5} ではない可能性がある。

YAZAWA¹⁹⁾ は、前報³⁾ における実験条件のように金属鉄が共存する硫黄分圧下では、Sb は一部金属状態で硫化物中へ溶解する可能性があることを指摘している。FeS-NaSO_{0.5} フラックス中の Sb の分別定量が困難であったため、本研究結果のみからではフラックス中での Sb の主な存在形態が Sb, SbS_{1.5} のいずれであるかは特定することはできないが、Sb が金属状態としてフラックス中に存在すると仮定すれば、その活量係数は次式より計算できる。

$$\gamma_{Sb}^{(flux)} = \gamma_{Sb}^{(Fe-Csat.)} (X_{Sb}^{(Fe-Csat.)} / X_{Sb}^{(flux)}) \dots\dots\dots(15)$$

上式で、γ_{Sb}^(Fe-Csat.) は(4)式より求まるので、Fig. 1 に示した L_{Sb} の測定結果より γ_{Sb}^(flux) を決定できる。

FeS-Na₂S 融体中の γ_{Sb}^(flux) の計算結果を前出の Fig. 10 に示した。本条件下での FeS 中の γ_{Sb}^(flux) は約 0.26 であり、X_{NaSO_{0.5}} の増加とともに急増する。また、同一の NaSO_{0.5} 濃度で比較すると、γ_{Sb}^(flux) は γ_{SbS_{1.5}} より 2 桁以上大きな値になっている。

なお、参考のために Sn についても同様に金属状態で存在すると仮定して γ_{Sn}^(flux) を計算し、その結果を前出の Fig. 9 中に示した。

5.3 炭素飽和溶融 Fe-S 合金の SnS の蒸気圧

硫化物フラックス処理法以外の溶鉄からの脱 Sn, 脱 Sb 法としては、Ca 処理法²⁰⁾ をはじめとした種々の検討¹⁾ がなされてきた。これらに対し、SnS の高い蒸気圧を利用する脱 Sn 法が最近注目されている。すなわち、溶融 Fe-Sn-S-C 合金に真空処理などを施せば、Sn は SnS として除去できることが報告されている⁸⁾。本法を理解する上で、溶鉄の平衡 SnS 分圧 P_{SnS} を知ることは重要であるが、熱力学データの不足から P_{SnS} を正確に評価することは困難であった。しかし、本研究で決定した Sn の活量値から、以下の方法で P_{SnS} を求めることができる。

溶鉄からの SnS ガスの生成反応は次式で与えられる。

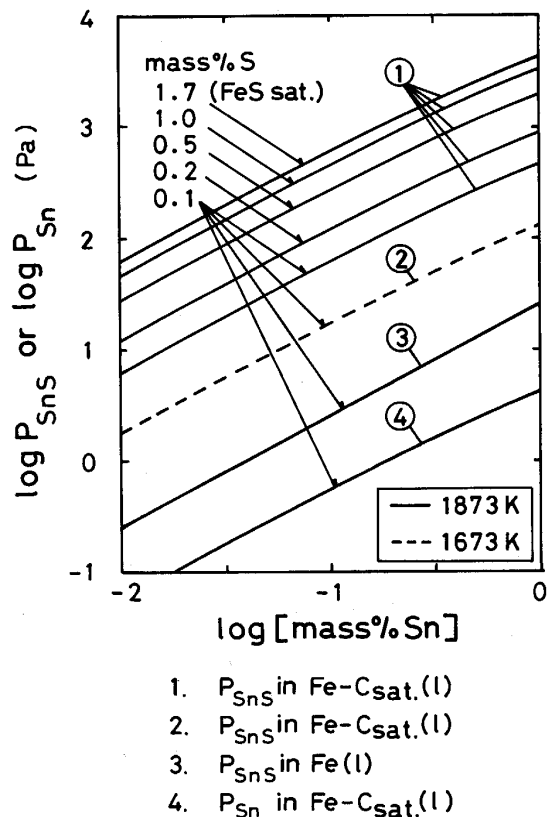


Fig. 11. Calculated partial pressure of SnS equilibrated with liquid iron.



$$\Delta G_{16}^{\circ} = 151\,040 - 101.54T^{14/17} (\text{J/mol}) \dots\dots\dots(17)$$

(16)式の平衡関係より, P_{SnS} は次式で与えられる.

$$P_{\text{SnS}} = K_{16} a_{\text{Sn}} a_{\text{S}} = K_{16} \gamma_{\text{Sn}} X_{\text{Sn}} a_{\text{S}} \dots\dots\dots(18)$$

従って, (3), (13), (17), (18)式を組み合わせれば, P_{SnS} と溶鉄組成の関係を定量的に評価できる.

P_{SnS} の計算結果を Fig. 11 に示す. 図中①は, 1873 K における P_{SnS} と炭素飽和溶鉄中の Sn 及び硫黄濃度の関係を示したものである. 硫黄濃度が 1.7 mass% (FeS 飽和) の時, P_{SnS} は $\text{Sn} = 1 \text{ mass\%}$ において $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-2} \text{ atm}$) に達することがわかる. いうまでもなく硫黄は鋼の有害不純物元素であり, これほど極端に硫黄濃度を高くすることは非現実的であるが, $\text{S} = 0.1 \text{ mass\%}$ に調整しても P_{SnS} は $\text{Sn} = 1 \text{ mass\%}$ で $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ という高値を示す.

Fig. 11 中②は, 1673 K における炭素飽和溶鉄 (硫黄濃度 0.1 mass%) の P_{SnS} を示すが, ①と比較すると 200 K 温度を上昇させることで P_{SnS} は約 4 倍に増加している. ③は, 溶鉄の γ_{Sn}^{14} を用いて計算される, 1873 K における炭素を含まない溶鉄 (硫黄濃度 0.1 mass%) の P_{SnS} を示したものである. 同じ Sn, 硫黄濃度で①と③を比較するとわかるように, 炭素が a_{Sn} と a_{S} を増加させる結果, 炭素飽和溶鉄の P_{SnS} は炭素を含まない場合より 1 桁以上増加する. また④は, (3)式と純 Sn の蒸気圧²¹⁾より計算された 1873 K における炭素飽和溶鉄の Sn の分圧を示す. ①と④を比較すると, 溶鉄に硫黄を 0.1 mass% 添加すると, P_{Sn} より 2 桁近く大きな P_{SnS} が得られることがわかる. すなわち, 溶鉄に炭素と硫黄を添加し, SnS ガスの形で Sn を除去できる可能性は十分高いことがこの図から理解できる.

6. 結 論

1) 炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の Sn, Sb の活量を銀を用いた分配平衡法によって実測し, 得られた Sn, Sb の活量係数を温度と溶鉄組成に関する実験式として与えた.

2) 得られた活量値を用いて FeS-Na₂S_{0.5} フラックス-

炭素飽和溶鉄間の Sn, Sb の分配挙動について考察した.

3) (3)式を用いて炭素飽和溶融 Fe-S 合金の平衡 SnS 分圧を計算し, 溶鉄中の Sn を SnS の形で揮発除去できる可能性が高いことを定量的に示した.

終わりにあたり, 有益なご助言を賜った, 日野光久工學博士 (東北大学工学部) に深く感謝します. なお, 本研究は文部省科学研究費補助金平成元年, 2 年度一般研究 (C) のご援助を受けた. 付記して謝意を表します.

文 献

- 1) 例えば, 片山裕之: 第 122・123 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 91
- 2) 王 潮, 平間 潤, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 353
- 3) 王 潮, 長坂徹也, 日野光久, 萬谷志郎: 同上, p. 504
- 4) 王 潮, 長坂徹也, 日野光久, 萬谷志郎: 同上, p. 644
- 5) H. SCHENCK and W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 641
- 6) W. OELSEN, E. SCHÜRMAN and G. HEINRICH: 同上, p. 649
- 7) 月橋文孝, A. WERME, 笠原 章, 岡田政道, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 831
- 8) 例えば, X. LIU and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **15** (1988), p. 21, p. 27
- 9) T. YAMAJI and E. KATO: Metall Trans., **3** (1972), p. 1002
- 10) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973) [American Society for Metals]
- 11) 丸山信俊, 萬谷志郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1422
- 12) 布上真也, 加藤栄一: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 868
- 13) 日野光久, 阿座上竹四, 亀田満雄: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 1175
- 14) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の平衡推奨値 (改定増補) (1984)
- 15) K. ITAGAKI, Y. H. LEE and A. YAZAWA: Erzmetall, **37** (1984), p. 179
- 16) H. SCHENCK and G. PERBIX: Arch. Eisenhüttenwes., **32** (1961), p. 123
- 17) T. R. A. DAVEY and J. E. JOFFRÉ: Trans. Inst. Min. Metall., **82** (1973), C145
- 18) Y. H. LEE and K. ITAGAKI: Trans. Jpn. Inst. Met., **27** (1986), p. 987
- 19) A. YAZAWA: Can. Metall. Q., **13** (1974), p. 443
- 20) 例えば, Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **16** (1976), p. 623
- 21) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 21 [Academic Press]