

白金族金属間化合物の 液体金属抽出特性に関する研究

(平成7年度共同研究報告書)

1996年3月

動力炉・核燃料開発事業団
京都大学大学院工学研究科

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

白金族金属間化合物の液体金属抽出特性に関する研究
(平成7年度共同研究報告書)

明珍 宗孝*
岩瀬 正則**

要 旨

高レベル廃棄物中の不溶解残渣から白金族元素等の有用金属を回収する工程において、これまで熔融鉛を抽出剤として用いる方法について種々の検討を行ってきた。一方、我々の最近の検討においてSnが抽出剤として優れていることが明らかとなっている。しかしながらSnを用いた白金族元素抽出において必要となるSn-白金族元素系合金の各温度での相状態、熱力学諸定数、スラグとの反応性等についてはほとんど不明であるのが現状である。

そこで本研究ではSn-Ru合金の熱力学的活量及びスラグの基本組成であるホウ砂系スラグ中のSnO₂の活量をジルコニア固体電解質起電力法により測定し、Snを用いた抽出反応に関する基礎的データを蓄積することとした。

目 次

第1篇 熔融 Sn-Ru 合金の熱力学	1
1. 緒言	1
2. 実験方法	1
2.1 試料作成	1
2.2 起電力測定	3
3. 実験結果及び考察	4
参考文献	6
第2篇 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の SnO_2 の熱力学	16
1. 緒言	16
2. 実験方法	17
3. 実験結果及び考察	18
3.1 SnO_2 活量決定方法及びその誤差	18
3.2 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 系スラグと Al_2O_3 の反応	19
3.3 SnO_2 の活量と濃度の関係及び等活量線図	19
4. 結言	20
参考文献	20

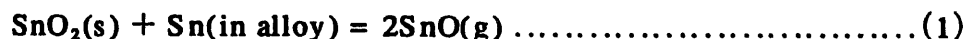
第1篇 溶融Sn-Ru合金の熱力学

1. 緒言

高レベル廃棄物中の不溶解残渣から白金族元素等の有用金属を回収する工程において、これまで溶融鉛を抽出剤として用いる方法について種々の検討を行ってきた[たとえば1,2]。一方我々の最近の検討においてSnが抽出剤として優れていることが明らかとなっている[3]。しかしながらSnを用いた白金族元素抽出において必要となるSn-白金族元素系合金の各温度での相状態、熱力学諸定数、スラグとの反応性等についてはほとんど不明であるのが現状である。

そこで本研究ではジルコニア固体電解質起電力法によりSn-Ru合金の熱力学的活量を測定した。図1は文献[4]から引用したSn-Ru2元系状態図である。ただしこの図は文献[4]の編者の一人(H.Okamoto)が推定したもので、実際にはこの系の状態図は不明である。ただしSchowommaらは Sn_2Ru や Ru_3Sn_7 等の金属間化合物の存在を報告している[5]。本研究ではこの系の状態図についても一部検討した。

固体電解質起電力法によるSn基合金(例えばAg-Sn合金)の熱力学諸量の測定はすでにIwaseらが報告を行っている[6]。この方法をRu-Sn合金に適用すると、Ru-Sn合金を $\text{SnO}_2(\text{s})$ と平衡させ、その平衡酸素分圧を測定する必要がある。しかしながらJacobら[7]及びSeetharamanら[8]が報告しているように、1100K以上の高温では



の反応によりSnOガスの蒸発が顕著となることがわかっている。予備的試験においては上記の理由により安定した起電力を得ることはできなかった。(1)式の反応によるSnOガスの蒸発を抑制するには、(1)式からわかるように $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量を下げればよい。そこで本研究ではRu-Sn合金と $\text{CaO}(\text{s})$ - Ca_2SnO_4 混合粉末を平衡させ、その平衡酸素分圧よりSnの活量を求めることとした。使用した電池は次のように表すことができる。



2. 実験方法

2.1 試料作成

金属Snは純度99.97%(ナカライテスク株式会社製)、金属Ruは99.9%以上(ニューメタル

ズ株式会社製及び三津和化学株式会社製)のものを使用した。

試料の溶製、加熱にはSiC抵抗炉を使用し、反応管はムライト製(ニッコー株式会社製HB管、外径60mm、内径50mm、長さ1000mm)、るつぼはアルミナ製(ニッコー株式会社製SSA-Sタンマン管、外径40mm、内径34mm、長さ150mmまたは外径30mm、内径24mm、長さ150mm)とした。测温用の熱電対はPt-PtRh13であり、これをムライト製保護管に収めて使用した。炉内の温度はPID制御により $\pm 1\text{K}$ 以内に調節した。测温誤差は $\pm 3\text{K}$ 以内である。反応管は上部を水冷フランジで、下部をシリコンゴム栓で封じ、管内にはArガスを流通させた。なお、Arガスの清浄系としては、シリカゲル、五酸化磷及びマグネシウム炉(723K)を用いた。

まず、高純度アルミナるつぼ内に目的組成になるように秤量した金属Snと金属Ruを装荷する。装荷量はSn61.0g、Ru72.0gの合計127.3g及びRu39.9g、Sn38.3gの合計78.2gの2通りである。るつぼを反応管内の均熱帯($\pm 2\text{K}$)に設置し、反応管の気密性を確認した後昇温し、所定の温度(1300℃～1500℃)で1～5時間保持したのち熱分析を行った。

熱分析終了後、不透明石英管(内径3mm)を用いて、3～15gの合金を吸い上げ採取し、これを活量測定に用いた。なお、試料の一部は化学分析及び粉末X線回折に供した。サンプル採取後、純Snを添加して合金濃度を変化させ、以上の操作を繰り返し、種々の組成のRu-Sn合金を得た。

合金試料中のSnの定量は、三菱マテリアル株式会社関西分析センターにて実施した。分析方法は以下のとおりである。試料約0.3gをニッケルるつぼに秤取し、過酸化ナトリウムで加熱分解する。融解物を水で浸出し、塩酸で融解して200mlメスフラスコに移し、水を秤線まで加える。この液を10分の1量分取して、塩酸を加えて定容としたのち誘導結合プラズマ分光分析計(ICP)により濃度を測定する。検量線用の標準溶液は過酸化ナトリウムをニッケルるつぼで加熱融解して、塩酸で溶解し定容とした後、試料と同様に分取し、これにSn標準を段階的に加えて作成した。

$X_{\text{Sn}} < 0.617$ の合金を溶製すると、約1300～1500℃の温度範囲において合金は固相と液相の2相からなっていた。この2相共存状態で液相をサンプリングし、液相の組成つまり液相線濃度を決定した。この液相線濃度を図1中に Δ 印で示す。また、 $X_{\text{Sn}} < 0.617$ の合金の熱分析を行うと、図2(A)に示すような冷却曲線が得られた。図からわかるように、冷却曲線

は1496Kにおいて不変系反応(共晶または包晶)が起こることを示している。図2にはこの不変系反応温度を■印で示した。

一方、 $X_{Sn} > 0.6$ の合金を溶製したところ均一液体合金が得られ、これについて熱分析を行ったところ冷却曲線は図2(B)のようなものであった。この冷却曲線は相変態温度が合金組成によって変化することを示しており、 Ru_3Sn_7 +液相の2相共存領域の液相線温度に相当することがわかる。

2.2 起電力測定

Ca_2SnO_4 の作成は以下の手順による。まず、 $CaCO_3/SnO_2$ モル比=2.1/1になるように $CaCO_3$ と SnO_2 を混合した後ペレット状に成型し、これをアルミナ皿上にて大気中、1473Kで12時間焼成処理を行い、炉冷した。焼成処理後のペレットは乳鉢で粉碎し、一部をX線回折による分析に供し、残りをふたたびペレット状に成型して大気中、1473Kで12時間加熱した。得られたペレットが所定の CaO と Ca_2SnO_4 相のみになるまで以上の操作を繰り返した。次に $CaSnO_4/CaO$ モル比=1/1になるように $CaCO_3$ と Ca_2SnO_4 とを混合し、1473Kで12時間焼成した。このようにして得られた試料中からは $CaSnO_4$ 相と CaO 相のみが検出された。

実験装置を図3に示す。電池 $Mo|Mo+MoO_2|ZrO_2(CaO)$ は11モル%の CaO で安定化したジルコニアタンマン管(ニッカトー株式会社製、ZR-11、外径13mm、内径9mm、長さ100mmあるいは外径15mm、内径11mm、長さ150mm)と $Mo-MoO_2$ の混合粉末、アルミナるつぼ、 Mo リード棒及び $Ru-Sn$ 合金、 $CaSnO_4$ 、 CaO からなっている。

電池の組立にはまずアルミナるつぼ(外径25mm、内径20mm、高さ50mm)の中へ Mo 棒を装入し、るつぼの中へ $Mo+MoO_2$ 混合粉末(Mo/MoO_2 重量比=4/1)を充填し、この充填層中へジルコニアタンマン管を装入した。次いでアルミナるつぼとジルコニアタンマン管とのすきまをジルコニアセメントで封入・固定した。

$Sn-Ru$ 合金はジルコニアタンマン管内で溶解するが、まず $CaO-Ca_2SnO_4$ 混合粉末をジルコニアタンマン管内に突き固め、この上に $Ru-Sn$ 合金を装荷する。 $Ru-Sn$ 合金の方が $CaO-Ca_2SnO_4$ 混合粉末よりも比重が大きいためにもかかわらず、実験終了後に $CaO-Ca_2SnO_4$ 混合粉末が浮き上がってくることはなかった。なお、合金浴側のリード線は直径2mmの Mo 棒である。

以上のように特異な電池構造とした理由は Mo リード線と $CaO-Ca_2SnO_4$ 混合粉末との接

触をさけるためである。すなわちMoリード棒とCaO-Ca₂SnO₄混合粉末とが接触すると次式の反応によりCaMoO₃が生成することが我々のこれまでの研究により明らかになっている。



この反応が進行してCaO-Ca₂SnO₄混合粉末中のCaOがすべて消費されると、系の酸素分圧は次式の反応の平衡酸素分圧とは異なったものとなり、目的とするSnの活量測定は不可能となる。



測温にはPt-Pt13Rh熱電対を、また温度制御にはPID式温度調節器(精度=±1K)を使用した。

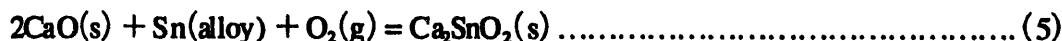
電池を組み立て、実験温度まで昇温し一定温度に保持したら、約10秒間にわたってMoリード棒を合金浴中へ約2mm浸漬し、Mo+MoO₂基準電極側のMoリード棒との間の起電力を測定した。この測定を15～20分間隔で繰り返し、起電力が±0.3mV以内で安定すれば平衡に達したものと判断した。平衡到達時間は合金組成及び温度によって変化し、2～6時間であった。

3. 実験結果及び考察

図4(A)には測定起電力と温度の関係を示した。また、図4(B)には熱分析と化学分析で求めた相境界線を示した。図からわかる均一液体合金の領域では起電力は次式で表すことができた。

$$E / \text{mV} = A + B \cdot T / \text{K} \dots\dots\dots (4)$$

系の平衡は次式で記述できる。



合金中のSnの活量は次式で求められる。

$$E - E^\circ = (RT / 4F) \ln a_{\text{Sn}} \dots\dots\dots (6)$$

ここでEはX_{Sn}<1の合金の起電力、E°は純粋Snの測定起電力であり、次式で与えられる。

$$E = (RT / 4F) \ln \{P_{\text{O}_2}(\text{ref.}) / P_{\text{O}_2}(\text{test})\} \dots\dots\dots (7)$$

$$E^\circ = (RT / 4F) \ln \{P_{\text{O}_2}(\text{ref.}) / P_{\text{O}_2}^\circ(\text{test})\} \dots\dots\dots (8)$$

ここでP_{O₂}(ref.)はMo+MoO₂基準極の酸素分圧であり、次式で与えられる。

$$RT \ln P_{O_2}(\text{ref.}) / \text{kJmol}^{-1} = -576.1 + 0.1692 (T / \text{K}) \dots\dots\dots (9)$$

$X_{\text{Sn}}=1$ における起電力測定結果を表1.5にまとめ、測定起電力と温度の関係を図4に示した。

$\log \{P_{O_2}(\text{test}) / \text{atm}\}$ と温度の関係は次式で表すことができた。

$$\log (P_{O_2}(\text{test}) / \text{atm}) = -(10.37 \pm 0.04) + (32720 \pm 60) / (T / \text{K}) \dots\dots\dots (10)$$

(12)式から次式の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(1)$ を求めた。



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(3, \text{present study}) / \text{kJmol}^{-1} &= RT \ln P_{O_2} / \text{Jmol}^{-1} \\ &= -(626300 \pm 1200) + (198.5 \pm 0.8)(T / \text{K}) \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

(11)式で表される反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(3, \text{present study})$ をJacobらの結果と比較し図10に示す。両者の差は5kJ程度であり、実験誤差の範囲内で一致している。

測定起電力値から求めたSnの活量を図6に示す。ここでSnの活量の標準状態は純粋液体Snである。Snの活量はラウール則からわずかであるが負に偏倚している。図6に示すように $X_{\text{Sn}} < 0.614$ では活量値は一定であり、この濃度域におけるRu(s)+液体の2相共存に対応している。図6には純粋固体Ruを標準状態としたRuの活量も示してある。Snの活量がほぼラウール則に従うので、Ruの活量はほぼヘンリー則に従うこととなる。

(6)式を偏微分すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} d(a_{\text{Sn}}) / a_{\text{Sn}} &= d(\ln a_{\text{Sn}}) \\ &= (4F / RT)d(E) + (4F / RT)d(E^\circ) + (4FE / RT^2)d(T) + (4FE^\circ / RT^2)d(T) \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

Snの活量の測定精度は(6)式から見積もることができる。 E 、 E° 及び T の標準偏差、すなわち、 $d(E) = \pm 0.6\text{mV}$ 、 $d(E^\circ) = \pm 1.0\text{mV}$ 及び $d(T) = \pm 3\text{K}$ を用いると、相対誤差 $d(a_{\text{Sn}}) / a_{\text{Sn}}$ は $\pm 6\%$ である。

相対部分モル自由エネルギー、エンタルピー及びエントロピーは次式で求められる。

$$G_{\text{Sn}} = 4F(E - E^\circ) \dots\dots\dots (14)$$

$$H_{\text{Sn}} = d\{4F(E - E^\circ) / T\} / d(1 / T) \dots\dots\dots (15)$$

$$S_{\text{Sn}} = (H_{\text{Sn}} - G_{\text{Sn}}) / T \dots\dots\dots (16)$$

さらにGibbs-Duhem式の積分によりRuについての相対部分モル量を求めることもでき、これを表1にまとめた。ただしこの表ではRuの標準状態は純粋固体Ruである。

ところでRu-Sn合金の性質を議論するには、Sn、Ru両者についてともに純粋液体を標準状態にとる方が望ましい。これには次式を用いて固体Ru標準の活量と過冷液体Ru標準の活量とを変換すれ

ばよい。

$$\Delta H^\circ(\text{fusion,Ru})(1 - T / T_M) = RT \ln \{a_{\text{Ru}}^{(L)} / a_{\text{Ru}}^{(S)}\} \dots\dots\dots (17)$$

ここで $\Delta H^\circ(\text{fusion,Ru})$ はRuの溶解熱(24.3 kJ/mol)、 T_M はRuの融点(2523 K)、 $a_{\text{Ru}}^{(L)}$ と $a_{\text{Ru}}^{(S)}$ はそれぞれ過冷液体及び固体Ruを標準状態とした活量である。図7には混合の自由エネルギー G^M 、エンタルピー H^M 及びエントロピー $-TS^M$ を示した。この図からRu-Sn合金は非常に特異な合金系であることがわかる。すなわち混合の自由エネルギーは理想溶体のそれに近いが、エンタルピーは理想溶体のそれつまりゼロではなく負の大きな値である。一方、エントロピー項も理想溶体のそれつまり $G^M = -TS^M$ ではなく正の値となっている。このような特異な性質を示す理由については現時点では明らかではなく、今後さらに検討を要する課題である。

参考文献

- [1] PNC PN8410 95-235, 鉛抽出法による有用金属回収試験-第3回ホット試験結果- (1995)
- [2] PNC PN8410 96-071, 鉛抽出法による有用金属回収試験-第4回ホット試験結果- (1996)
- [3] PNC PJ8604 95-002, 白金族金属間化合物の液体金属抽出特性に関する研究 (1995)
- [4] BMasalski, PR.Subramanian, H.Okamoto and L.Kacpzk, in Binary Alloy Phase Diagram, 2nd edition, ASM (1990) p.32.
- [5] H.Schwomma, H.Norwothy and A.Wittmenn, Mh.Chem. 95 (1964) 1538.
- [6] M.Iwase, M.Yamada, S.Miki and T.Mori, Trans.Japan Inst. Metals, 19 (1978) 377.
- [7] T.Jacob and J.C.Chan, J electrochem. Soc. 12 [4] (1974) 533.
- [8] S.Seetharaman and L.I.Staffasson, Scandinavian Journal of Metallurgy, 6 (1979) 143.
- [9] M.Iwase, M.Yamada and T.Mori, Electrochimica Acta, 24 (1979) 261.
- [10] O.Kubaschewski, C.B.Alcock and P.J.Spencer, in Materials Thermochemistry, 6th edition, Pergamon Press (1993)

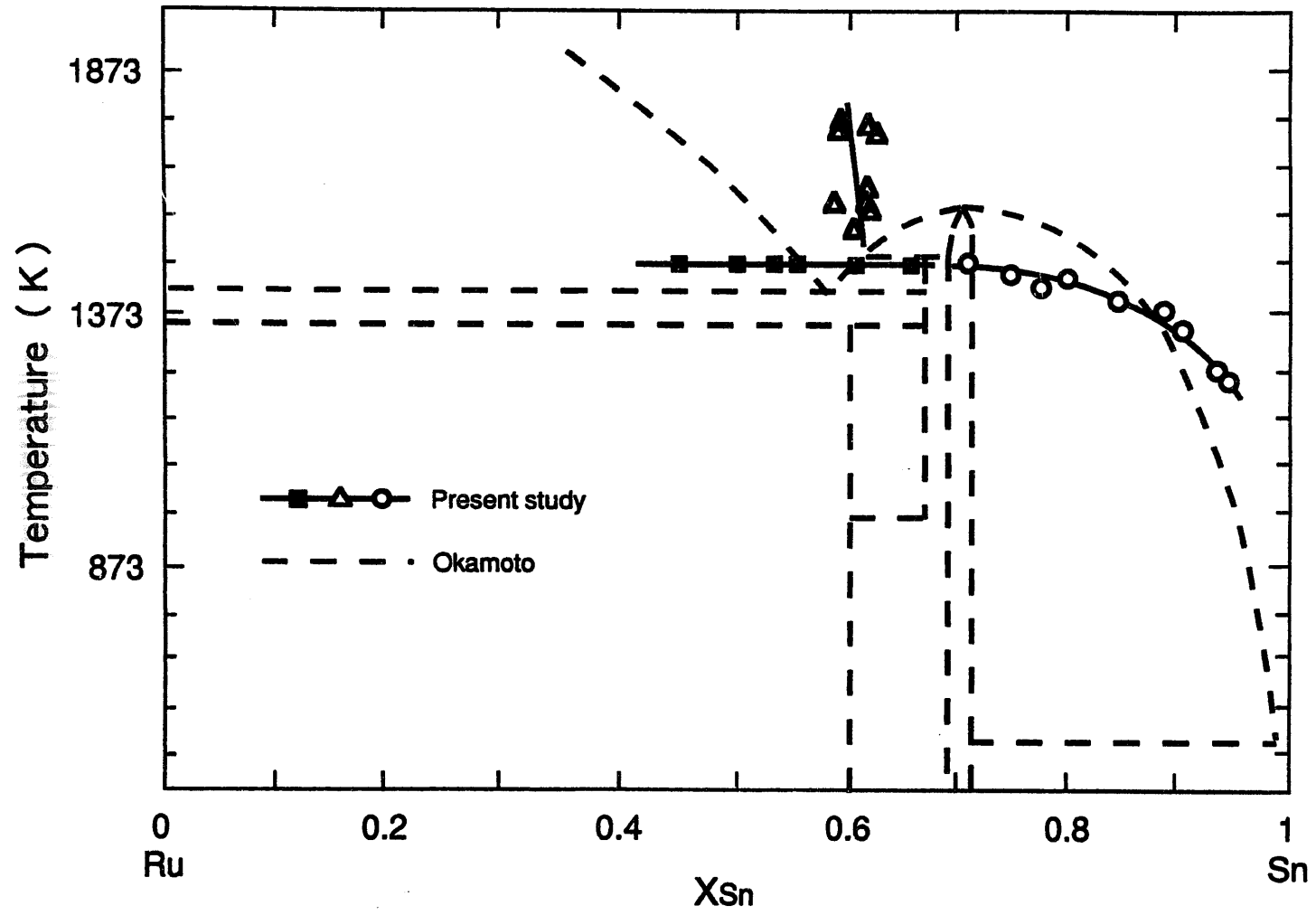


図1 Ru-Sn系状態図 (Okamoto[1]によって推測されたものを破線で示す)

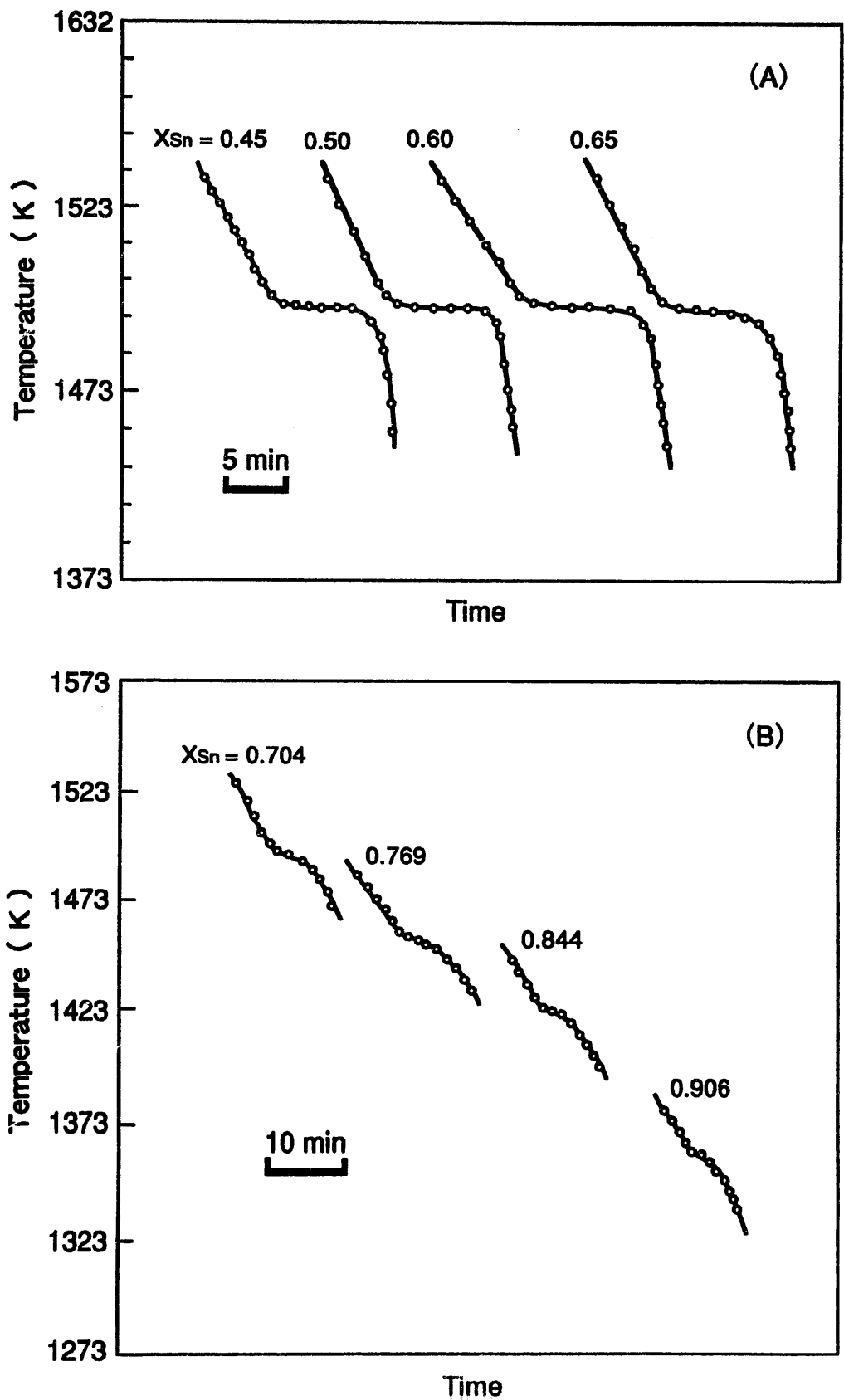


図2 Sn-Ru合金の熱分析結果
 (A) $X_{Sn} < 0.7$ の冷却曲線
 (B) $X_{Sn} > 0.7$ の冷却曲線

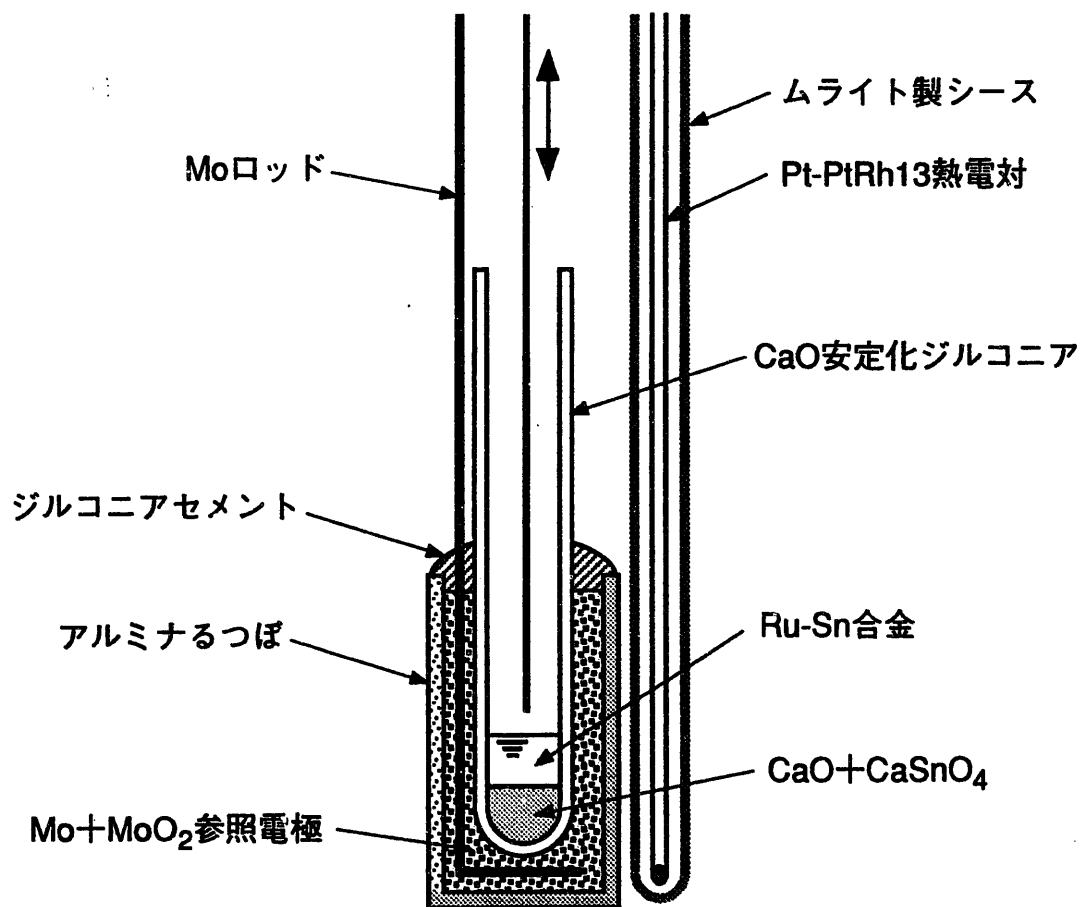


図3 実験装置概略

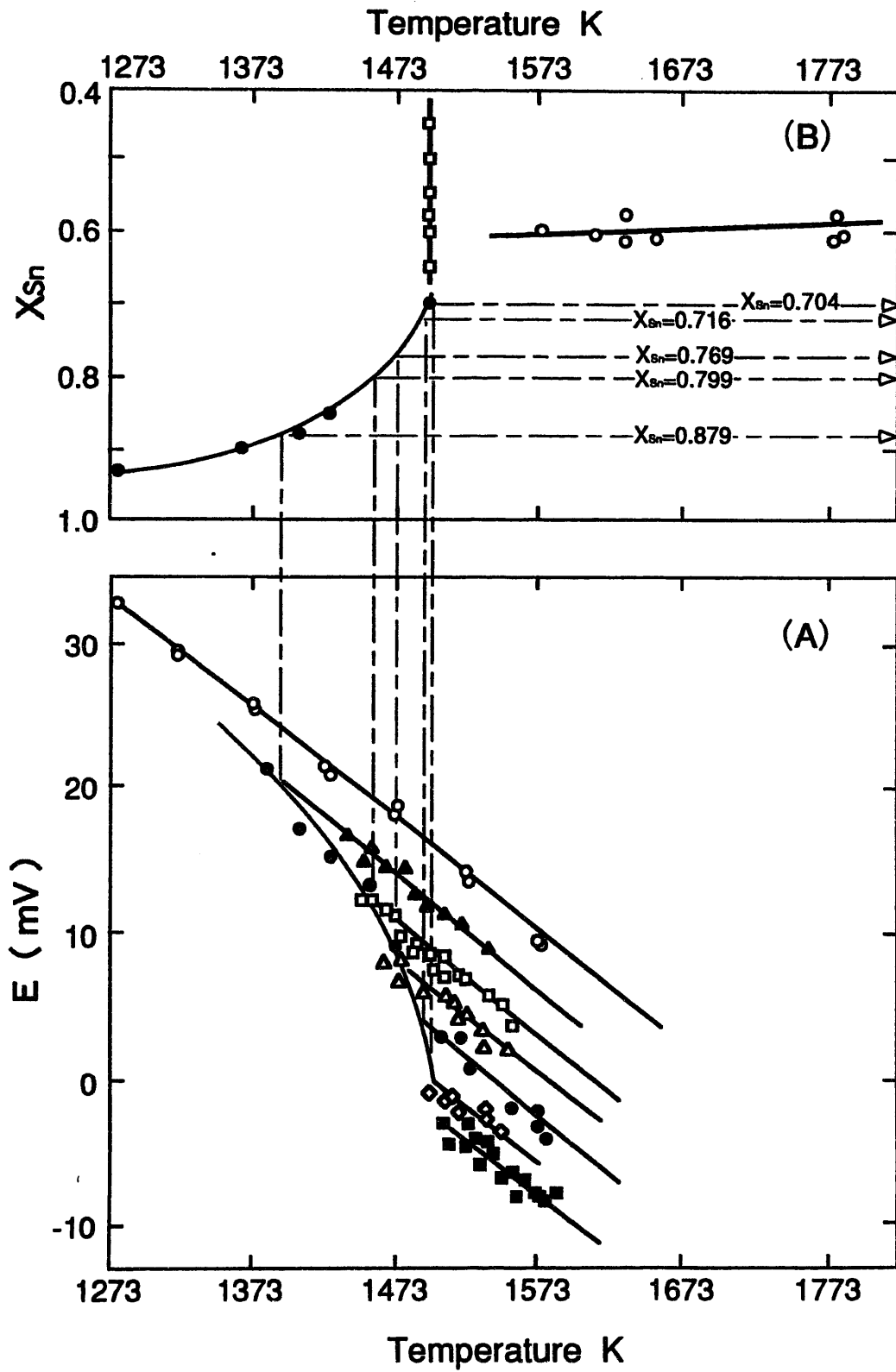


図4 起電力の温度変化 (A) 及びこれより求めた相境界 (B)

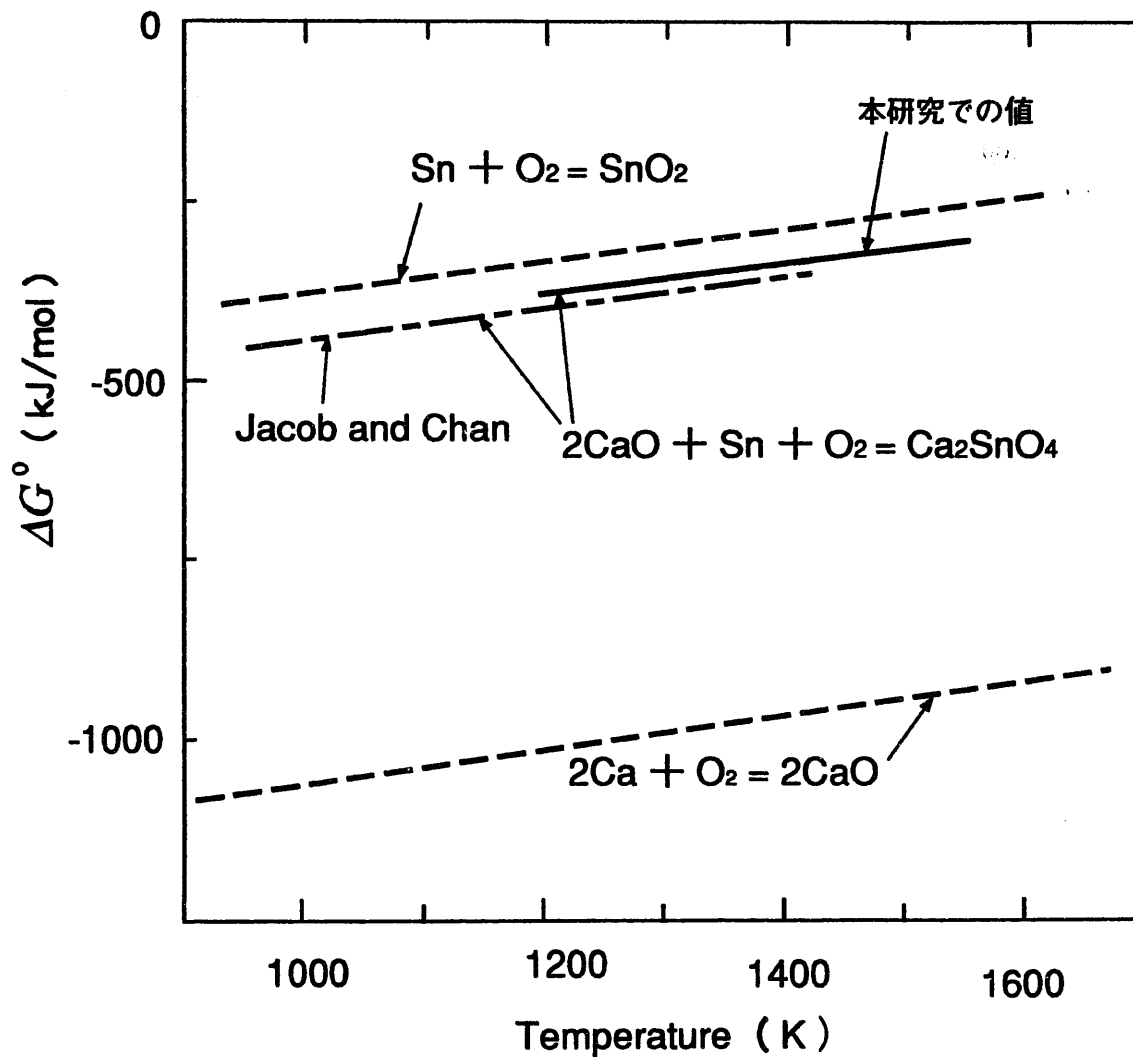


図5 各反応の標準自由エネルギー変化

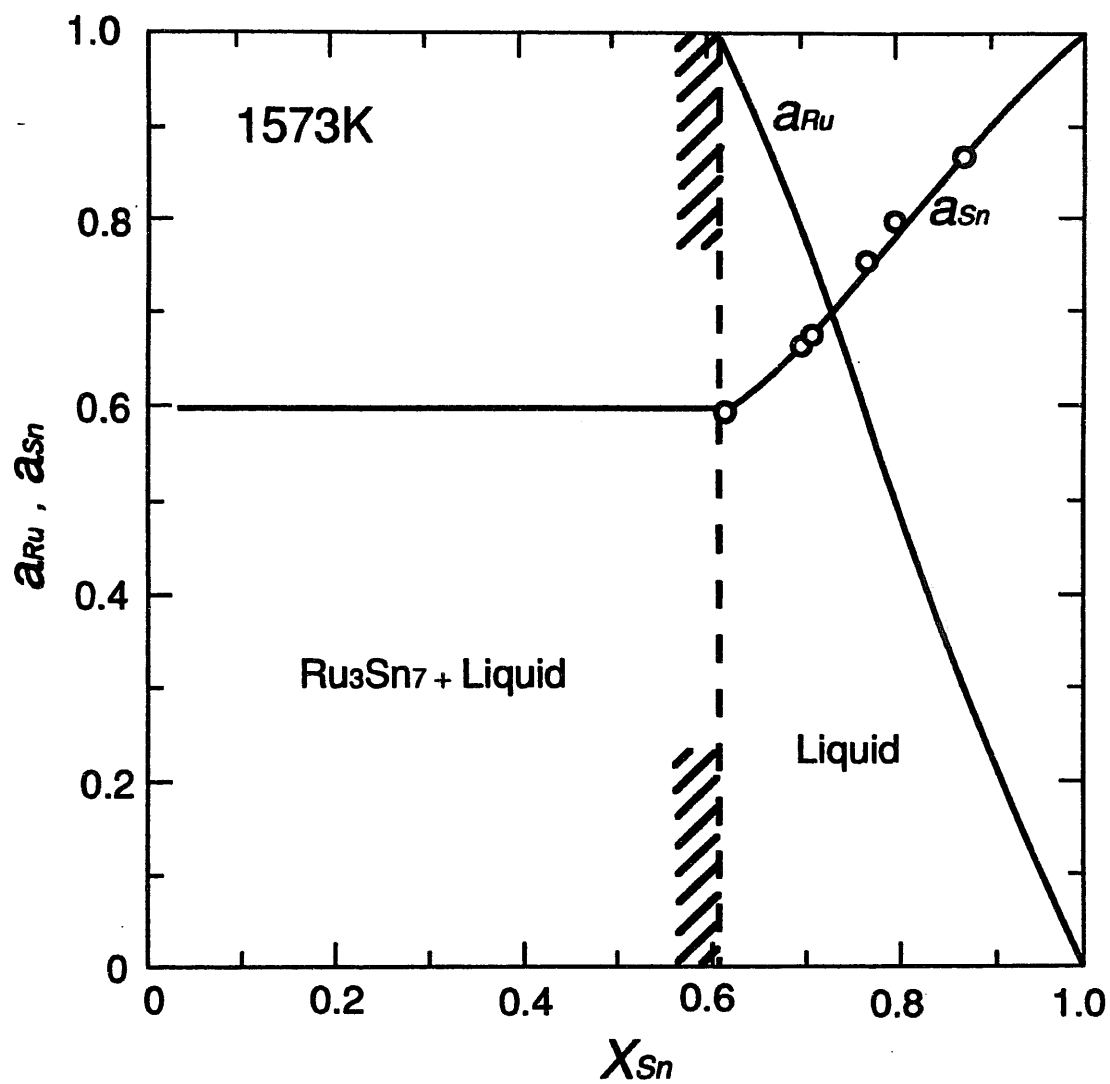


図6 Ru-Sn系 (1573K) でのRu及びSnの活量

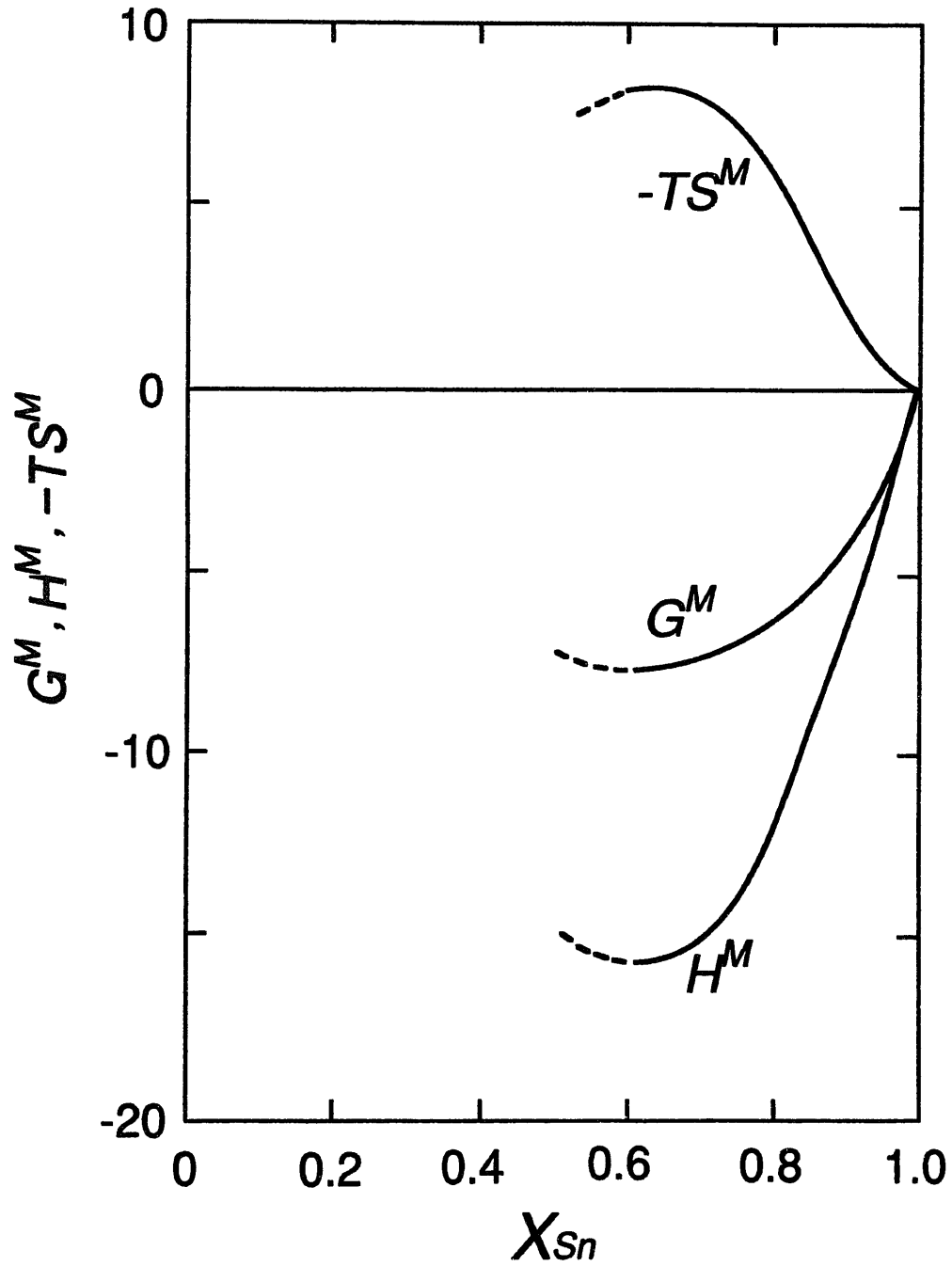


図7 Ru-Sn系 (1573K) の混合の自由エネルギー、エンタルピー及びエントロピー

表1 各Sn組成での起電力値 ($E/mv=A+B/T/K$)

X_{Sn}	A	B	データ数
1.000	130.0±3.2	-0.0761±0.0022	32
0.879	133.4±7.2	-0.0813±0.0048	15
0.795	128.0±7.4	-0.0797±0.0049	20
0.769	106.6±10.0	-0.0673±0.0067	17
0.716	110.3±9.21	-0.072±0.0060	25
0.704	115.6±17.7	-0.0769±0.0216	14
0.614	79.0±13.8	-0.0548±0.0089	27

表2 Ru-Sn合金の熱力学量

X_{Sn}	a_{Sn}	a_{Ru}	G_{Sn} (kJ/mol)	G_{Ru} (kJ/mol)	G^M (kJ/mol)	H_{Sn} (kJ/mol)	H_{Ru} (kJ/mol)	H^M (kJ/mol)	S_{Sn} (kJ/mol · K)	S_{Ru} (kJ/mol · K)	S^M (kJ/mol · K)
0.90	0.895	0.236	-1450	-19000	-3200	800	-60400	-5320	1.4	-26.4	-1.35
0.85	0.836	0.389	-2340	-12400	-3840	-800	-49300	-8070	0.98	-23.5	-2.69
0.80	0.791	0.508	-3070	-8900	-4230	-2400	-41500	-10200	0.42	-20.8	-3.81
0.75	0.743	0.632	-3890	-6000	-4410	-6000	-28900	-11700	-1.34	-14.6	-4.65
0.70	0.703	0.733	-4610	-4100	-4450	-9600	-19300	-12500	-3.17	-9.7	-5.13
0.65	0.650	0.864	-5630	-2000	-4300	-14800	-8420	-12600	-5.83	-4.1	-5.24
0.61	0.597	1.000	-6750	0	-4140	-19700	0	-12100	-8.23	0	-5.05

第2篇 Na₂O-B₂O₃系スラグ中のSnO₂の熱力学

1. 緒言

高レベル廃棄物中の不溶解残渣から白金族元素等の有用金属を回収する工程において、これまで熔融鉛を抽出剤として用いる方法について種々の検討を行ってきた[たとえば1, 2]。一方我々の最近の検討においてSnが抽出剤として優れていることが明らかとなっている[3]。この理由を簡単に述べると次のとおりである。すなわち図1及び図2に示したSn-Pd2元系状態図及びSn-Rh2元系状態図よりわかるように、これらの系には多数の中間化合物が存在しており、Sn-Pd及びSn-Rh間には強い親和力が働き、Sn中のPd、Rhの活量はかなり低いことが予想される。したがってε合金に金属Snとホウ砂系スラグを混合して加熱・溶解するとMo、Tcなど酸素との親和力の強い元素は酸化されてMoO₃、Tc₂O₃としてスラグ中へ移行するが、酸化されにくい白金族元素はSnと合金を生成し、Sn-白金族元素の合金として回収できると考えられる。

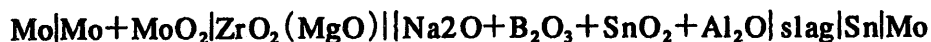
しかしながらSnを用いた白金族元素抽出において必要となるSn-白金族元素系合金の各温度での相状態、熱力学諸定数、スラグとの反応性等についてはほとんど不明であるのが現状である。Snは次の反応に従い一部は酸化されてスラグ中へ移行し、その分だけSnが損失することも問題のひとつである。



どの程度Snが損失するかはスラグ中のSnO₂の活量によって決まる。しかしながらホウ砂系スラグ中のSnO₂の活量に関する報告はこれまでなされていない。

そこで本研究においては、スラグの基本組成であるホウ砂系スラグ中のSnO₂の活量をジルコニア固体電池を用いた起電力法により測定し、Snとスラグとの反応に関する基礎的なデータを蓄積することとした。ただし、本研究ではスラグの溶解にアルミナるつぼを用いており、厳密にはNa₂O+B₂O₃+SnO₂+Al₂O₃系スラグ中のSnO₂の活量の測定結果である。

本研究で用いた電池は以下のようなものである。



実験温度は1473Kである。スラグ組成は図3に示した組成三角形上のSnO₂頂点から引いた直線上で変化させた。すなわちこれらの直線上ではNa₂OとB₂O₃のモル分率の比は一定であり、それぞれNa₂O/B₂O₃=33.3/66.7、25/75、50/50及び60/40である。

2. 実験方法

実験装置を図4に示す。稠密質アルミナるつば(ニッカトー社製 SSA-S、外径40mm、内径34mm、全長150mm)中に金属Sn 120gを装荷し、これをムライト製反応管(外径60mm、内径50mm、全長1000mm)内に設置して実験温度まで加熱した。

ジルコニア固体電池 $\text{Mo}|\text{Mo}+\text{MoO}_2|\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ はMgO安定化ジルコニア製タンマン管(9mol%MgO、外径6mm、内径4mm、長さ50mm)と $\text{Mo}+\text{MoO}_2$ 基準極(重量比4/1)からなっており、リード線としてMo棒(直径3mm、長さ600~1000mm)を使用している。このMo棒はタンマン管上部でジルコニアセメントを用いて固定した。またスラグ側電極にもMo棒(直径3mm、長さ60mm)を用いた。

実験操作はジルコニア固体電池による起電力測定とスラグのサンプリングの2つからなっている。起電力の測定は以下の手順による。まず、ジルコニア固体電池を炉内へ装入し、るつばの上方200mmの位置で予熱する。電池の温度が1000~1200Kに達するまで約5~10分間放置した後、ジルコニア電池を降下させてスラグ表面から30~50mm上方の位置でさらに5分間予熱する。このちジルコニア電池がスラグと熔融Snの双方に接触するように浸漬した。5分間電池を浸漬し、 $\pm 1\sim 2\text{mV}$ の安定した起電力が得られるまで測定した。起電力測定には内部インピーダンス $2\text{M}\Omega$ 、精度 $\pm 0.1\text{mV}$ のチャートレコーダーと内部抵抗 $100\text{M}\Omega$ 、精度 $\pm 0.01\text{mV}$ のデジタルボルトメーターを用いた。

測定が終わると電池をスラグ表面から30~50mm上方まで引き上げる。起電力の再現性が得られるまでこの操作を繰り返す。なお、Arガスの清浄系はシリカゲル、過塩素酸マグネシウム、五酸化リン及びMgチップ(600℃)からなっている。

以上の操作を5回繰り返し、再現性のある起電力($\pm 2\text{mV}$ 以内)が得られれば、スラグをサンプリングする。これには直径4mm、長さ50mmのMo棒6本を束ね、これを直径4mm、長さ70mmのMo棒の先端にMo線で縛り付けて固定したものを用いた。これをスラグの中へ2~5秒間浸漬してスラグを付着させ、2~3gのスラグを採取した。

試料採取後に $(\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2)$ 混合物ペレットを添加し、攪拌した。ペレットを添加した後、平衡到達には1~3時間を要した。なお、ペレット中の Na_2O と B_2O_3 のモル比はスラグのそれに一致させてあり、実験中には $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ モル比を一定に保った。

試料中のSn及びAlの分析は三菱マテリアル(株)関西分析センターにて実施した。分析

方法は以下のとおりである。まず試料0.5gをニッケルるつぼ中にとり、過酸化ナトリウム (Na₂O₂)を加え加熱溶解した後、融解物を水で浸出し、塩酸(HCl)に溶解する。これを200mlのメスフラスコに移して定容にする。この溶液の10分の1を分取して塩酸を加え、ふたたび定容にする。この溶液中元素を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP)によって分析する。検量線用の標準溶液の作成は以下のとおりである。まず、過酸化ナトリウム(Na₂O₂)をニッケルるつぼで加熱・融解し、塩酸を加えて定容にする。試料と同様に分取し、これにAl、Sn標準溶液を段階的に加えて標準溶液とした。使用したICP分析装置は日本ジャーレルアッシュ社製ICAP-575型であり、測定した1次線の波長はSnが396.152nmであり、Alが189.95nmである。

3. 実験結果及び考察

3.1 SnO₂活量決定方法及びその誤差

実験結果を表2.1にまとめた。SnO₂活量は以下のように決定した。まず本研究で使用した電池の起電力*E*は次式で表される[1]。

$$E = (RT / F)[\ln P_{O_2}(ref.)^{1/4} + P_e^{1/4} - \ln \{P_{O_2}(slag)^{1/4} + P_e^{1/4}\}] \dots\dots\dots (2)$$

ここで*T*は温度(K)、*R*はガス定数(8.314 J/molK)、*F*はファラデー定数、はスラグ極側の平衡酸素分圧である。はジルコニア中のイオン伝導度とn型電子伝導度が等しくなる酸素分圧であり、本研究で使用したジルコニアについては次式で示される[2]。

$$\log (P_e / atm) = 20.40 - 6.45 \times 10^4 / (T / K) \dots\dots\dots (3)$$

*P*_{O₂}(ref.)はMo+MoO₂基準極の酸素分圧であり次式で与えられる。

$$RT \ln P_{O_2}(ref.) / kJmol^{-1} = -576.1 + 0.1692(T / K) \dots\dots\dots (4)$$

(2)、(3)、(4)式を用いれば測定起電力よりスラグ中の酸素分圧*P*_{O₂}(slag)を計算することができる。Iwaseらによれば(1)式の反応の自由エネルギー変化Δ*G*^o(1)は次式で表すことができる[4]。

$$\Delta G^o(1) = -RT \ln \{a_{SnO_2} / (a_{Sn} P_{O_2})\} \dots\dots\dots (5)$$

一方、Δ*G*^o(1)は

$$\Delta G^o(1) = -RT \ln \{a_{SnO_2} / (a_{Sn} P_{O_2})\} \dots\dots\dots (6)$$

と表すこともできる。本研究では純粋なSnを用いているので、Snの活量は1であり、(6)式を変形すると

$$\ln a_{\text{SnO}_2} = \ln P_{\text{O}_2} - \Delta G^\circ(1) / (RT) \dots\dots\dots(7)$$

が得られる。(3)、(4)、(5)、(7)式よりSnO₂の活量 a_{SnO_2} を求めることができる。

活量の誤差は次式によって見積もった。

$$d(a_{\text{SnO}_2}) / a_{\text{SnO}_2} \leq (4F / RT)dE + (4FE / RT^2)dT \dots\dots\dots(8)$$

(8)式の導出方法を以下に述べる。まず(2)式の $P_{\text{O}_2}(\text{ref.})$ 及び $P_{\text{O}_2}(\text{slag})$ の値は $10^{-10} \sim 10^{-12}$ atm 程度であり、 P_e の値は1473 Kにおいて 10^{-24} atm程度である。つまり P_e は $P_{\text{O}_2}(\text{ref.})$ 及び $P_{\text{O}_2}(\text{slag})$ に比べて十分に小さいので P_e を無視すると、(2)式から次式を得る。

$$\ln P_{\text{O}_2} = (-4FE / RT) + \ln P_{\text{O}_2}(\text{ref.}) \dots\dots\dots(9)$$

(7)式の両辺を微分すると次式を得る。

$$d(\ln a_{\text{SnO}_2}) = d(\ln P_{\text{O}_2}) - d\{\Delta G^\circ(1) / RT\} \dots\dots\dots(10)$$

(9)式の両辺を微分し、(10)式代入すると次式を得る。

$$d(\ln a_{\text{SnO}_2}) = d(-4FE / RT) + d\{\ln P_{\text{O}_2}(\text{ref.})\} - d\{\Delta G^\circ(1) / RT\} \dots\dots\dots(11)$$

(11)式の右辺第2項及び第3項は文献値に関する項であるので無視すると、(11)式より次式を得る。

$$d(\ln a_{\text{SnO}_2}) = d(a_{\text{SnO}_2}) / a_{\text{SnO}_2} = (-4F / RT)dT + (-4FE / RT^2)dT \dots\dots\dots(12)$$

(12)式の右辺の絶対値をとると(8)式を得る。

3.2 Na₂O-B₂O₃-SnO₂系スラグとAl₂O₃の反応

Na₂O-B₂O₃-SnO₂系スラグとAl₂O₃の反応状態を確認するために、実験終了後にアルミナるつぼを切断し、その断面観察を行った。その結果、スラグは一部がるつぼの底付近まで達しており、かつ、るつぼ側面のスラグと接していた内面部分はかなり侵食されていることが明らかとなった。実際スラグ中Al₂O₃濃度は分析の結果10wt%以上であり、本実験でのスラグはNa₂O-B₂O₃-SnO₂3元系ではなく、Na₂O-B₂O₃-SnO₂-Al₂O₃4元系となっている。

3.3 SnO₂の活量と濃度の関係及び等活量線図

表1に示したようにスラグはNa₂O-B₂O₃-SnO₂3元系ではなく、実際にはNa₂O-B₂O₃-SnO₂-Al₂O₃4元系である。しかしながらAl₂O₃はNa₂OやB₂O₃に比べれば中性分

子と考えられる。かつほとんどの場合、 Al_2O_3 のモル分率はほぼ一定とみなすことができた。

図5に SnO_2 の活量と濃度の関係を示す。図に示すように Na_2O と B_2O_3 のモル比によらず、どの場合にも SnO_2 のモル比=0~0.1程度ではモル分率の増加とともに緩やかに SnO_2 活量が上昇しており、 SnO_2 のモル分率が0.1以上に達すると、活量は比較的急激に大きくなっている。

SnO_2 の等活量線図を Na_2O - B_2O_3 - SnO_2 組成三角形上に描き、図6に示した。 SnO_2 の活量が低い領域では等活量線は Na_2O - B_2O_3 の辺にほぼ平行になっている。これは SnO_2 の活量が $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の変化に対して鋭敏には変化しないことを示している。つまり Na_2O - B_2O_3 スラグを錫抽出法に使用すると、スラグ組成が少々変化しても、プロセスには大した影響はないのである。これは錫抽出法の利点のひとつである。

4. 結言

熔融錫とスラグ間の平衡から、スラグ中の SnO_2 の活量を求める手法を確立した。この手法ではスラグによるつぼの侵食が避けられないが、得られた活量測定値はほぼ妥当なものと考えられる。

参考文献

- [1] H. Schmalzried, Z. Electrochimica Acta, 66 [7] (1962) 572.
- [2] M. Iwase et al., Trans. Jpn. Inst. Met. 25 [2] (1984) 43.
- [3] M. Iwase, M. Yamada and T. Mori, Electrochimica Acta, 19 [3] (1979) 261.
- [4] M. Iwase et al., Trans. Jpn. Inst. Met. 19 (1978) 654.

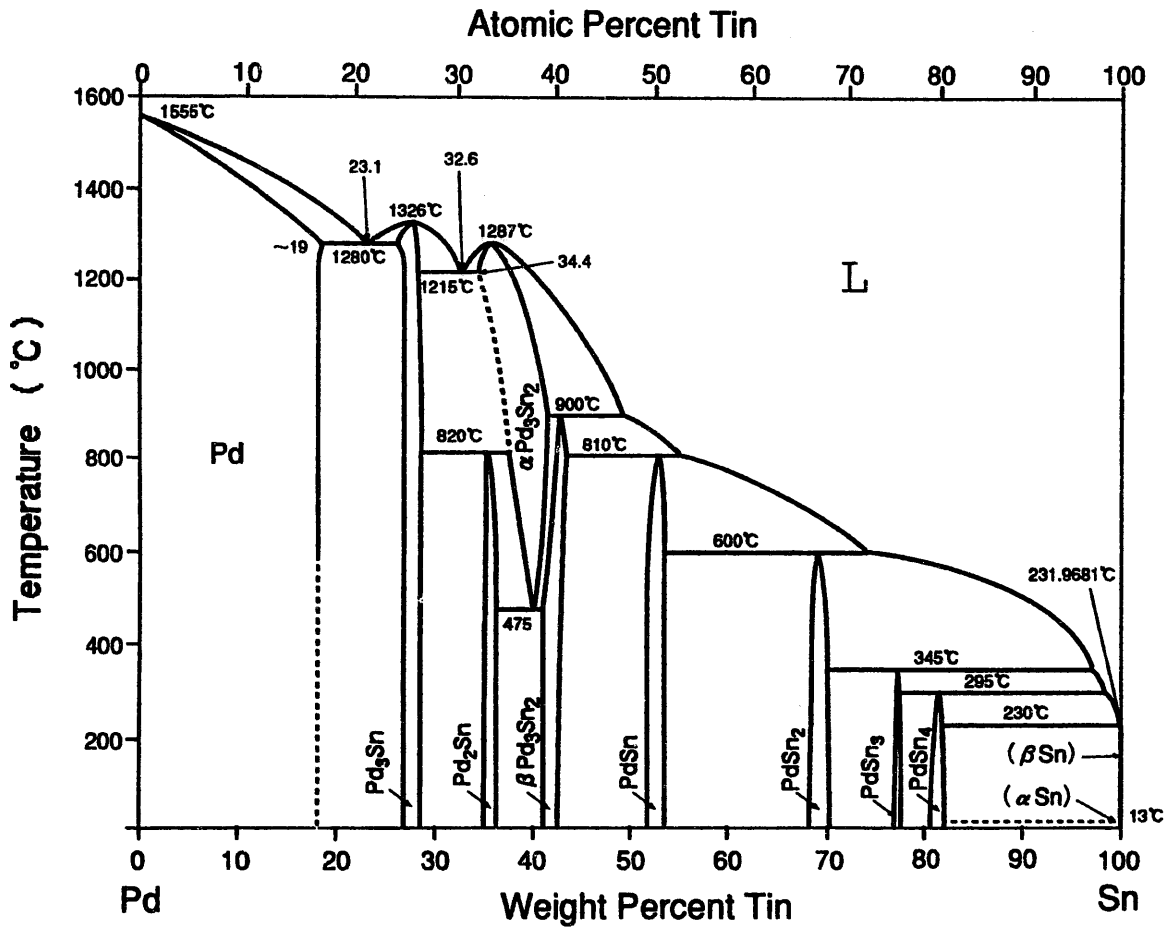


图1 Pd-Sn系状态图

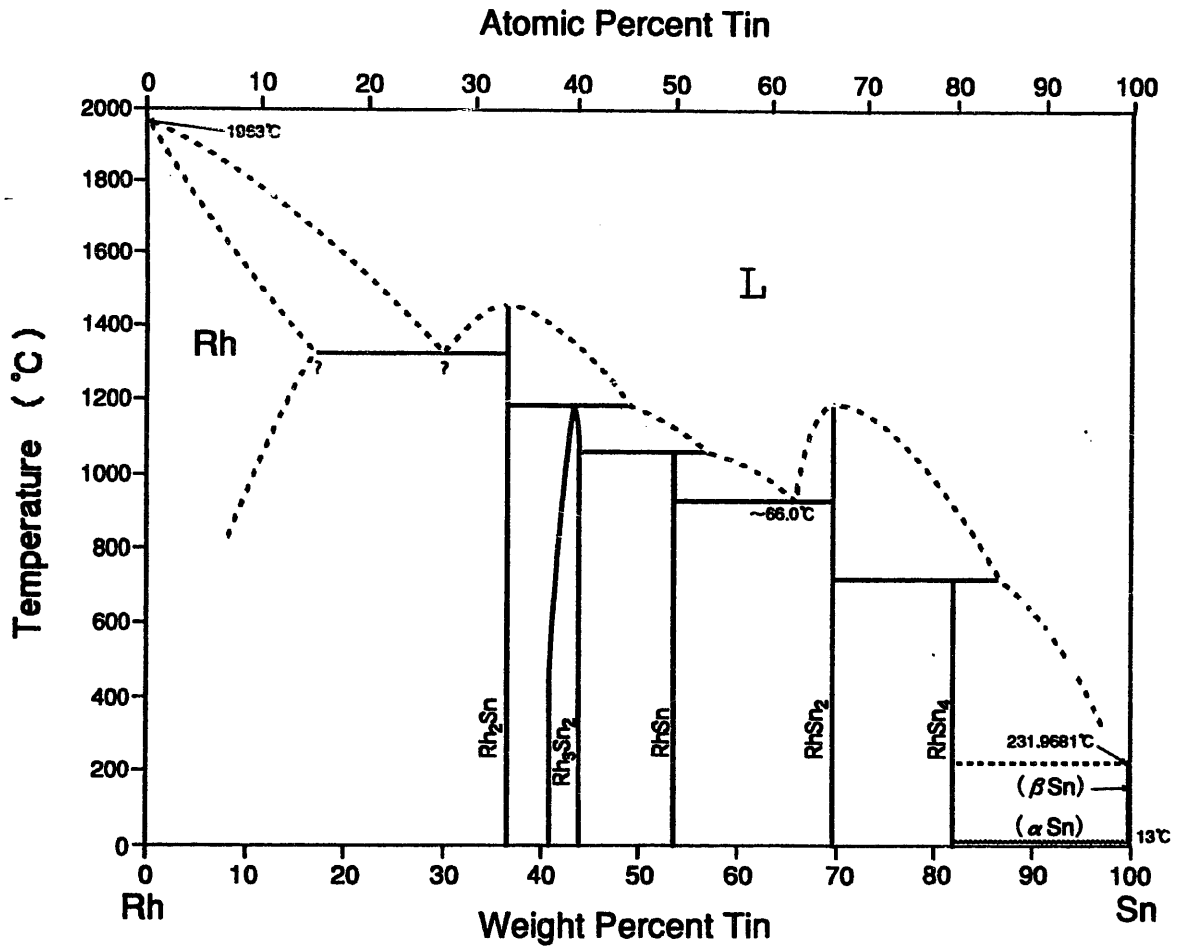
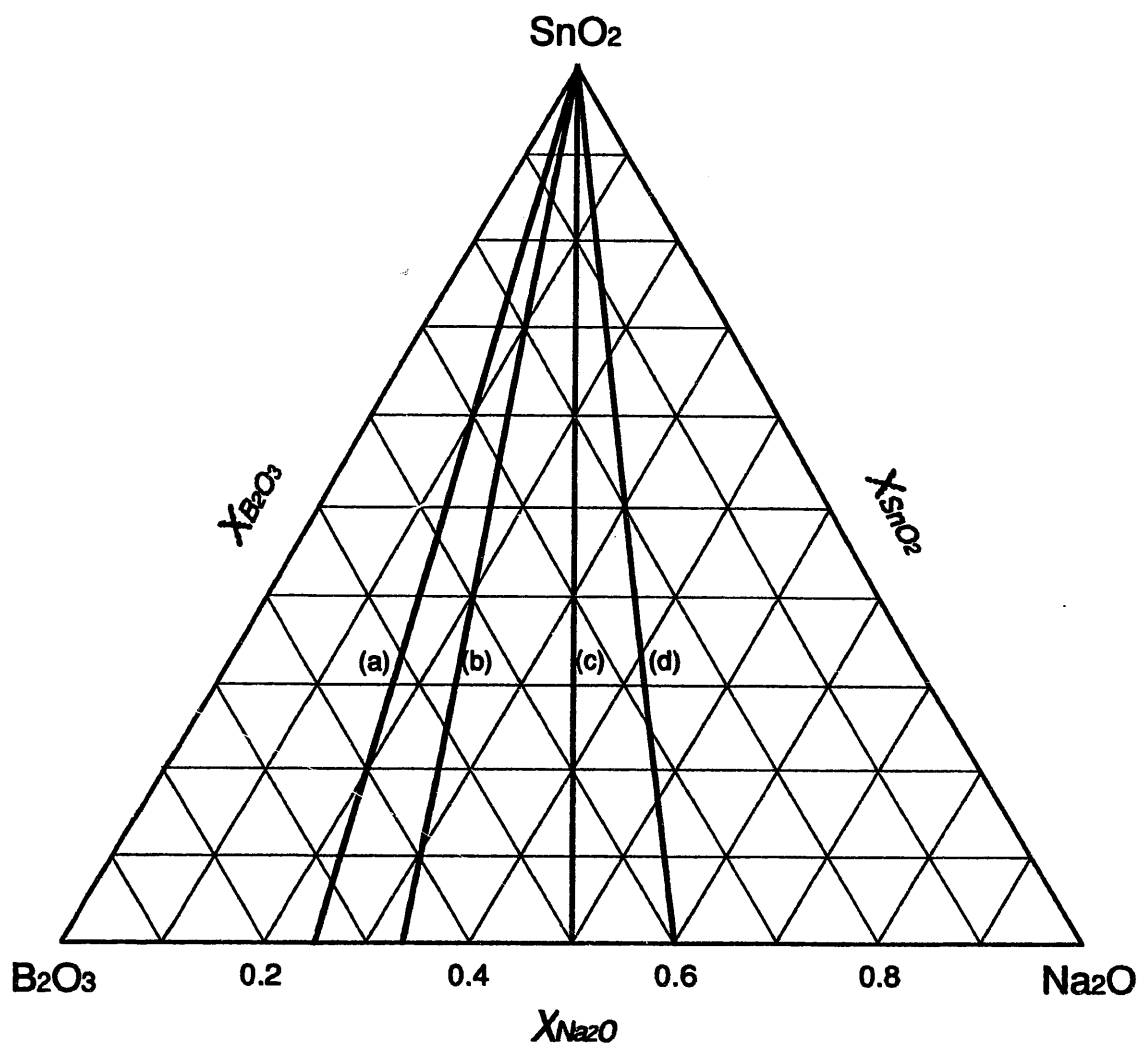


图2 Rh-Sn系状態図



(a) $X_{Na2O} / X_{B2O3} = 25 / 75$ (b) $33.3 / 66.7$ (c) $50 / 50$ (d) $60 / 40$

図3 Na₂O-B₂O₃-SnO₂ 3元系スラグの1473Kにおける等温断面と実験組成

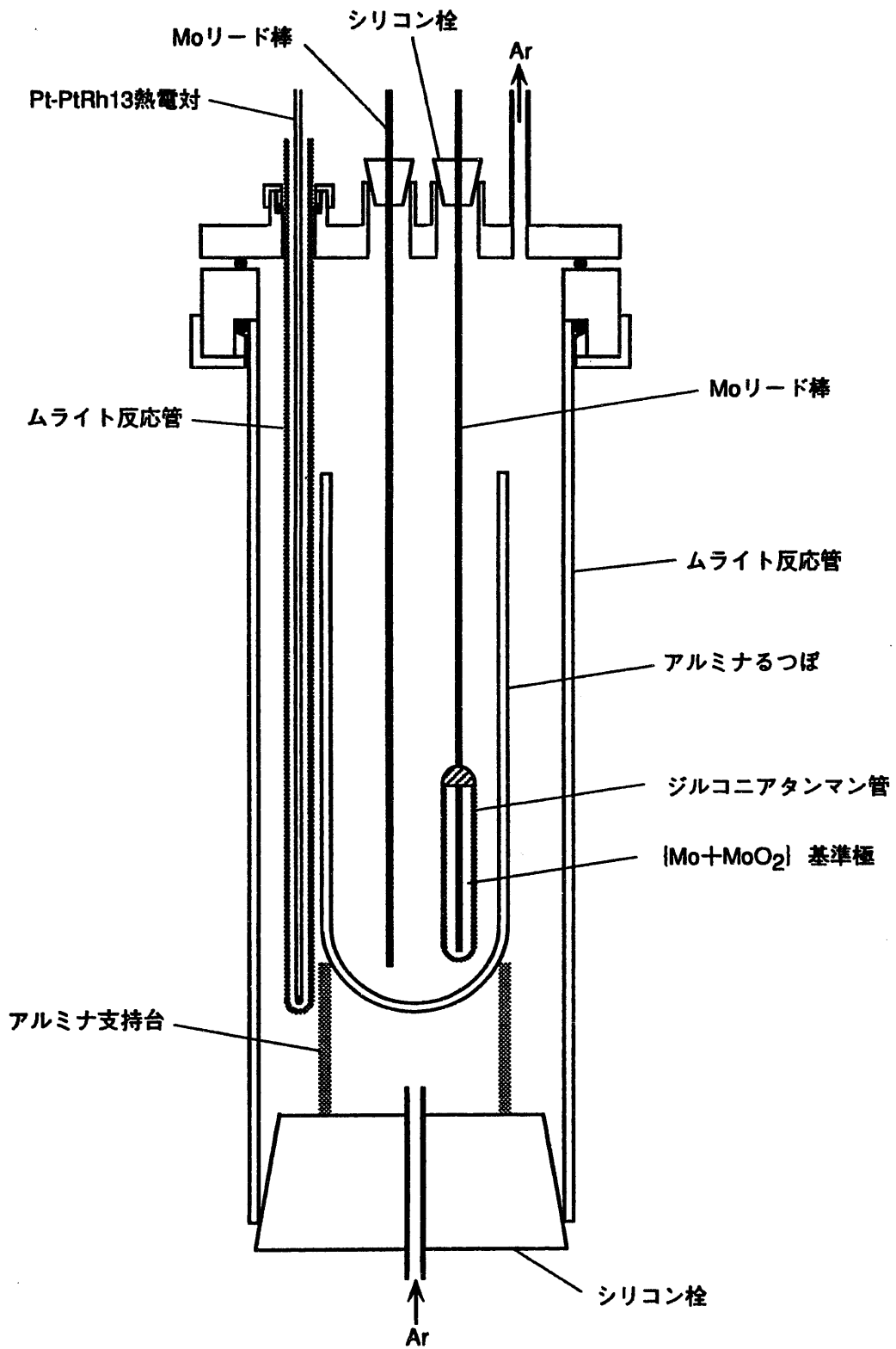


図4 実験装置概略

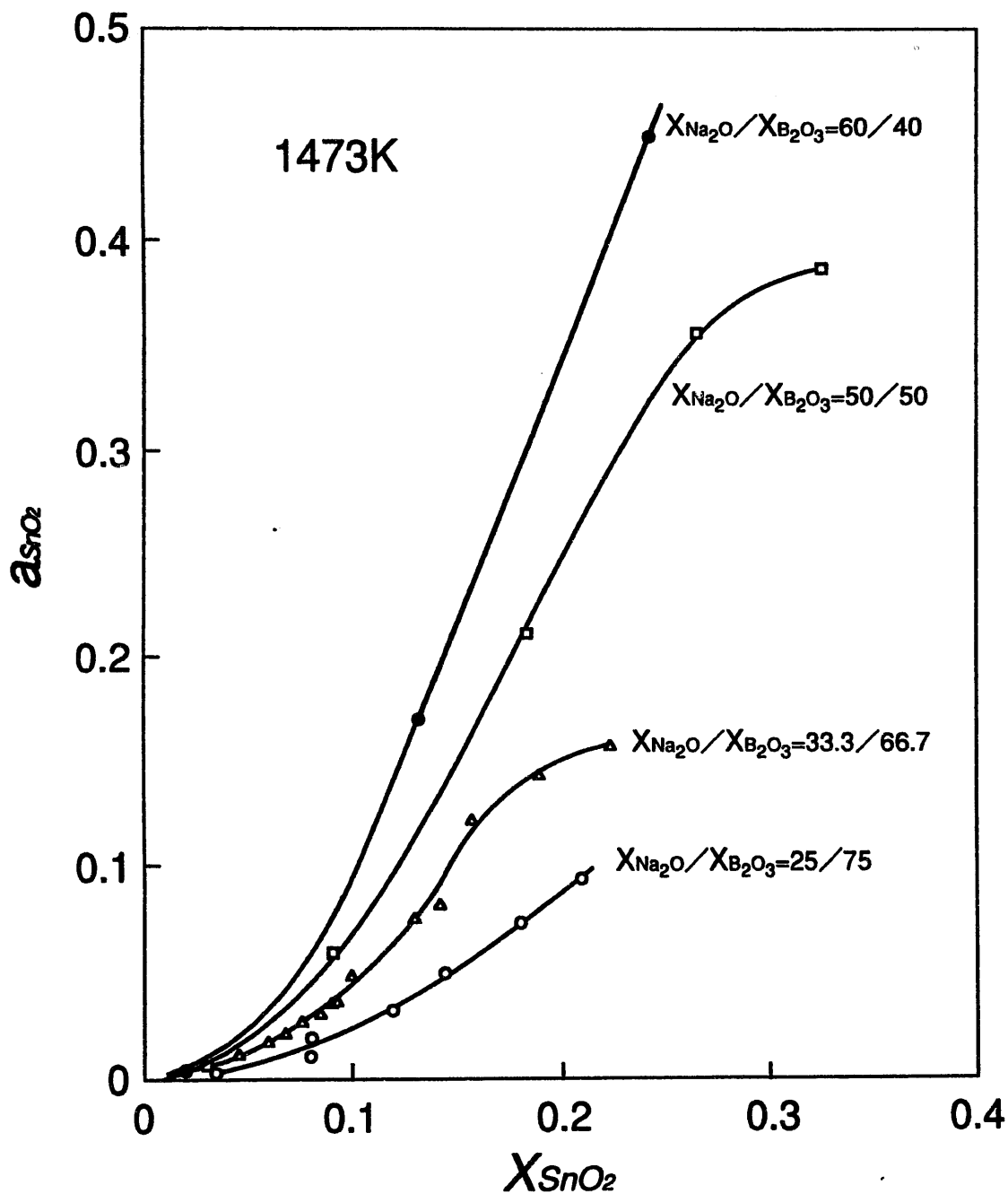
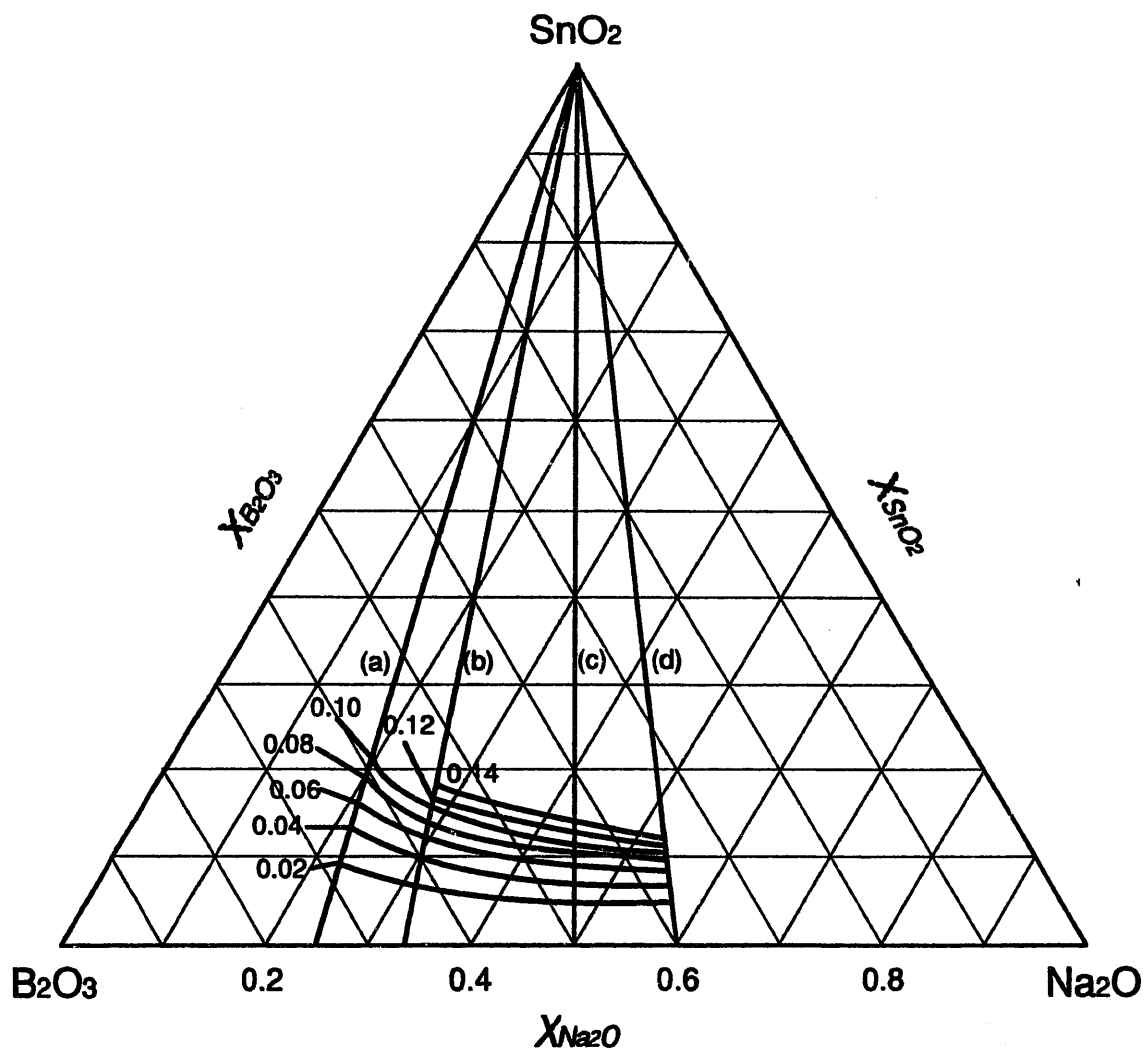


図5 SnO₂のモル分率と活量の関係



(a) $X_{Na_2O} / X_{B_2O_3} = 25 / 75$ (b) $33.3 / 66.7$ (c) $50 / 50$ (d) $60 / 40$

図6 Na₂O-B₂O₃-SnO₂ 3元系スラグ中のSnO₂の等活量線図 (1473K)

表1 各スラグ組成でのSnO₂の活量

実験番号	X _{Na2O} /X _{B2O3}	起電力 (mV)	a _{SnO2}	X _{SnO2}	X _{Al2O3}	X _{Na2O}	X _{B2O3}
1-1	25/75	67.67±0.23	0.002±0.004	0.034	0.226	0.185	0.555
1-2	25/75	24.74±0.58	0.009±0.004	0.08	0.215	0.176	0.529
1-3	25/75	2.00±0.19	0.018±0.006	0.08	0.213	0.177	0.53
1-4	25/75	-16.52±0.18	0.032±0.006	0.118	0.213	0.167	0.502
1-5	25/75	-30.46±0.45	0.050±0.015	0.143	0.210	0.162	0.485
1-6	25/75	-42.28±0.27	0.073±0.010	0.180	0.195	0.156	0.469
1-7	25/75	-50.50±0.16	0.094±0.007	0.209	0.207	0.146	0.438
2-1	33.3/66.7	43.94±0.42	0.005±0.015	0.029	0.242	0.243	0.486
2-2	33.3/66.7	17.55±0.44	0.011±0.015	0.044	0.235	0.240	0.481
3-1	33.3/66.7	45.58±0.09	0.005±0.005	0.033	0.237	0.243	0.487
3-2	33.3/66.7	21.30±0.09	0.010±0.004	0.044	0.24	0.239	0.477
3-3	33.3/66.7	3.72±0.12	0.017±0.004	0.059	0.247	0.231	0.463
3-4	33.3/66.7	-3.30±0.15	0.021±0.005	0.067	0.237	0.232	0.464
3-5	33.3/66.7	-9.20±0.03	0.026±0.001	0.076	0.235	0.230	0.459
3-6	33.3/66.7	-14.46±0.20	0.030±0.007	0.084	0.239	0.226	0.451
3-7	33.3/66.7	-20.29±0.04	0.036±0.002	0.091	0.227	0.227	0.455

表1 各スラグ組成でのSnO₂の活量 (つづき)

実験番号	X _{Na2O} /X _{B2O3}	起電力 (mV)	a _{SnO2}	X _{SnO2}	X _{Al2O3}	X _{Na2O}	X _{B2O3}
4-1	33.3/66.7	-18.65±0.40	0.035±0.013	0.088	0.225	0.229	0.458
4-2	33.3/66.7	-29.37±0.50	0.048±0.017	0.099	0.242	0.220	0.439
4-3	33.3/66.7	-41.07±0.20	0.072±0.008	0.128	0.241	0.210	0.421
4-4	33.3/66.7	-46.01±0.24	0.082±0.010	0.142	0.218	0.213	0.427
4-5	33.3/66.7	-58.51±0.25	0.121±0.010	0.157	0.218	0.208	0.417
4-6	33.3/66.7	-63.76±1.02	0.143±0.035	0.188	0.179	0.211	0.422
4-7	33.3/66.7	-66.59±0.74	0.157±0.026	0.224	0.201	0.192	0.383
5-1	50/50	68.96±0.20	0.002±0.003	0.016	0.306	0.399	0.399
5-2	50/50	31.69±0.52	0.007±0.015	0.029	0.299	0.336	0.336
5-3	50/50	-35.86±0.20	0.059±0.008	0.089	0.289	0.311	0.311
6-1	50/50	-76.23±0.56	0.212±0.021	0.183	0.221	0.298	0.298
6-2	50/50	-92.66±0.15	0.356±0.009	0.264	0.188	0.274	0.274
6-3	50/50	-95.34±0.86	0.387±0.031	0.325	0.153	0.261	0.261
7-1	60/40	65.26±0.62	0.002±0.017	0.018	0.331	0.391	0.260
7-2	60/40	50.50±0.40	0.004±0.010	0.018	0.341	0.385	0.250
8-1	60/40	-69.02±0.68	0.169±0.024	0.130	0.280	0.354	0.236
8-2	60/40	-99.94±0.61	0.448±0.024	0.241	0.248	0.307	0.204