

(302) 鋼中硫化マンガン、硫化鉄の態別的定量法

日本鋼管(株) 技術研究所 ○工博 井樋田 睦
石井 照明

1. 緒 言

鋼中のイオウは硫化マンガンと硫化鉄の形態で存在していると考えられ、これが鋼の特性にいろいろ影響をおよぼすので無視できない。従来より鋼中硫化物の態別分析法については、種々発表されているが、鋼より硫化物を分離抽出することと、抽出された硫化物の形態的分析については問題が残されている。抽出法としては、電解抽出法以外には適当な方法が見当たらないので、この方法を用いることにし、その電解条件、すなわち電解液、電解電位、電解液の温度等を選定した。また、抽出した硫化物の形態分析法としては、水素還元法についてその妥当性を検討した。

2. 実験方法

電解抽出をする際、適当と思われる電解液中での硫化物の化学的安定性を明らかにするために、合成した MnS 、 FeS を電解液中に室温で浸漬し表 1 の結果を得た。この結果によると硫化物の抽出は、室温では問題のあることがわかった。しかし $0 \sim 5^\circ\text{C}$ に保ったクエン酸ソーダ系の電解液中では、ほぼ 100% 抽出できる。つぎに電解中の試料片の電位を定めるために、同様に合成硫化物について自然電位を測定したところ、一例として、5% クエン酸ソーダ + 1% ヨウ化カリ液中では、 $\text{MnS}:-0.23\text{V}$ 、 $\text{FeS}:-0.16\text{V}$ (対 S.C.E.) の値を得た。この結果より、電解抽出の際、試料片の電位を -0.23V (対 S.C.E.) 以上にならないように制御する必要があることがわかる。

硫化物を適当に含む溶製試料 ($\text{C} = 0.008\%$ 、 $\text{Si} = 0.12\%$ 、 $\text{Mn} = 0.03\%$ 、 $\text{S} = 0.057\%$) について検討した。その条件と結果を表 2 に示す。電解抽出した残さ中の硫化物は H_2S 発生—メチレン青発色法により定量した。これより合成試料で検討した条件は、溶製試料にも妥当であることがわかる。

つぎに、残さ中の硫化物の形態分析法を見出すために、合成硫化物について水素還元法を検討した。その結果、 $850 \sim 900^\circ\text{C}$ 、2 hr で定量的に FeS のみ還元され、 MnS は残ること、さらに、中間の $\text{FeS}-\text{MnS}$ 固溶体では、 FeS に相当するイオウ分が還元され、 MnS に相当するイオウ分が残留することがわかった。この還元機構は X 線回折によって明らかにした。この原理を硫化物を適当に含む溶製試料に応用し、妥当と思われる結果を得た。

表 1 電解液中での合成硫化物の不溶解率 (%)

電 解 液 の 種 類	MnS	FeS
5% クエン酸 + 1% ヨウ化カリ	tr	81
5% クエン酸ソーダ + 1% ヨウ化カリ	73	87
1.5% クエン酸ソーダ + 1% ヨウ化カリ	72	84
5% クエン酸ソーダ + 2% クエン酸 + 1% ヨウ化カリ	27	85

(註) 室温で 20 hr 静置した。

表 2 電解法による硫化物の抽出

電解液の温度	電解時の試料片の電位 (対 S.C.E.)	
	-0.35V	-0.12V
室 温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$)	0.044% (77%)	0.035% (61%)
	0.043% (75%)	0.032% (56%)
低 温 ($0 \sim 5^\circ\text{C}$)	0.060% (100%)	0.047% (82%)
	0.054% (95%)	0.043% (75%)

() 内は期待値と比較したときの割合