

(306)

起電力法による炭素飽和溶鉄中の硫黄量の迅速測定

(株) 神戸製鋼所 中央研究所 成田貴一, 尾上俊雄, ○江上明

1. 緒言: 一般に硫黄は鉄鋼材料の機械的性質を劣化させる有害元素であり、製鉄・製鋼過程においてさまざまな方法で除去される。溶鉄・溶鋼中の硫黄量を適確に管理するためには、これを正確かつ迅速に測定する必要がある。現在、安定化ジルコニアなどの酸化物固体電解質を用いた酸素プローブが、溶鋼中の酸素量の測定に使用されているが、イオン伝導性の優れた硫化物固体電解質を用いれば、ほぼ同じ原理で、溶鉄・溶鋼中の硫黄の迅速測定が可能となる。著者らはⅢB族およびⅣB族の硫化物をドーピングしたCaSの電導度を測定し、そのイオン伝導性を評価してきたが、^{1) 2)} 本研究ではそれらの硫化物を固体電解質として硫黄プローブを試作し、炭素飽和溶鉄中の硫黄量の測定について検討した。

2. 実験方法: CaS粉末(99.99%)に La_2S_3 , Ce_2S_3 , ZrS_2 , HfS_2 (各99.9%)または TiS_2 (99.5%)粉末を0.5~5%混合し、 7 t/cm^2 の圧力で $9 \phi \times 2 \sim 3 \text{ mm}$ の円板状に圧縮成形したのち、CaSるつばに入れ、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 雰囲気下で 1600°C 12h焼結したものを固体電解質として使用した。硫黄プローブの構造は市販酸素プローブにはば準じ、標準極には W-WS_2 を、標準極側および鉄浴極側リード線にはMo線を使用した。

電解鉄(約300g)を黒鉛粉末とともに黒鉛るつばに入れ、シリコニット炉によりAr雰囲気下で溶解し、硫化鉄または硫黄を添加してよく攪拌したのち、硫黄プローブを浸漬し起電力を測定した。同時に石英管を用いて溶鉄を採取し、水中急冷して化学分析に供した。

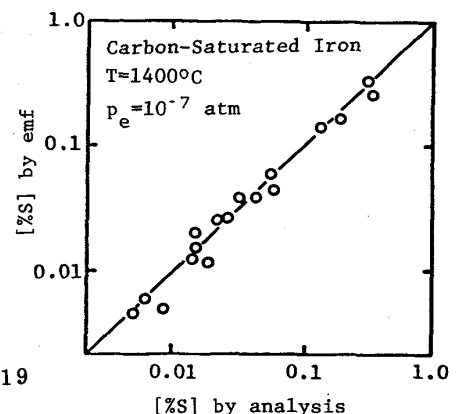
3. 実験結果および考察: いずれの電解質を用いた場合でも、測定された起電力は硫黄量に応じて変化した。その値は硫黄の化学分析値と WS_2 の標準生成自由エネルギーからNernstの式により導びかれる起電力より低値を示した。この原因を固体電解質の部分電子伝導によるものと考え、Schmalzriedが提唱した部分電子伝導のパラメータ、 p_e をNernstの式に導入した(1)式³⁾を用いて検討した。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_e^{1/4} + P_{\text{S}_2(\text{I})}^{1/4}}{p_e^{1/4} + P_{\text{S}_2(\text{II})}^{1/4}}, \quad P_{\text{S}_2(\text{II})} = \left(\frac{[\%S]}{K_s} \right)^2 \quad (1)$$

E : 起電力, R : 気体定数, T : 絶対温度, F : ファラデー定数, $P_{\text{S}_2(\text{I})}$, $P_{\text{S}_2(\text{II})}$: それぞれ標準極、鉄浴極の硫黄分圧, $[\%S]$: 溶鉄中の硫黄量, $K_s: \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{S}$ 反応のみかけの平衡定数

化学分析による $[\%S]$ とその時の起電力から(1)式にしたがって p_e を求めると、ⅣB族の硫化物をドーピングしたCaSの p_e はⅢB族をドーピングしたものより小さく、ⅣB族のなかでもCaS-0.5~2% TiS_2 は p_e が最小で固体電解質として使用できることがわかった。これらの結果は、電導度測定から得られたイオン伝導性の評価²⁾と一致した。なお p_e は、両電極の硫黄分圧が既知である電池の起電力からも求めることができる。

CaS- TiS_2 系固体電解質を使用した硫黄プローブについて、あらかじめ求めた p_e を用いて起電力から得られた硫黄量と化学分析値との関係を示すと図のとおりであり、 $[\%S] = 0.006 \sim 0.5\%$ の範囲でよい相関が得られた。



文献 1) 成田, 尾上, 江上: 日本金属学会講演概要第84回(1979)119

2) 成田, 尾上, 江上: 日本金属学会第87回講演大会発表予定

3) H. Schmalzried: Z. Elektrochem., 66(1962)572

図 起電力法による $[\%S]$ と化学分析値