
鋼中硫化物の定量および加熱処理におけるそれらの挙動について

On the Determination of Sulfides in Steel and their Behavior at Heating Process

吉田良雄*

Yoshio Yoshida

中野明吉**

Akiyoshi Nakano

Synopsis:

Sulfides in steel are isolated electrolytically and determined by a gravimetric method, and the

procedure is established as follows.

A sample of steel is electrolyzed in 5% Na-citrate+1.2% KBr+2.8% FeSO₄ electrolyte (pH 6.0~6.2)

硫化物から分離されることが前提となっている。
そのため、磁選法¹⁾、グリシン溶液法²⁾またはク

2. 基礎実験

な二成分系の構成相だけではなく、それらが互に
結合してできた複雑な組成をもつものもあるの

実験に使用した試料のうち、FeS および MnS
は、全属Feまたは全属MnをH₂S/Feまたは 1200°C

2.2 S分析方法⁴⁾

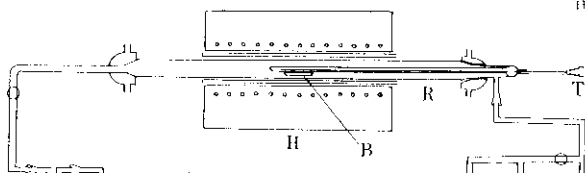
2.3 水素還元法

試料をHCl (1+1) 溶液を用いて加熱分解し、その際生成するH₂Sガスを4% Zn(CH₃CO₂)₂ + 1% Cd(CH₃CO₂)₂ + 3% CH₃CO₂H水溶液(以下吸収液と略記する)に吸収して、ZnS, CdSとして沈澱し、N/50 I₂標準溶液を少し過剰に加えて沈澱物を溶解し、澱粉を指示薬としてN/50 Na₂S₂O₃標準溶液で過剰のI₂を滴定してSを定量する。なお、試料分解時、電解Fe 1gを添加し、発生するH₂ガスによりH₂Sの酸化を防止する。また、H₂Sガスを吸収液に導入するためのキ

実験に使用した装置の概要をFig.1に示す。試料を石英ボートに入れて水素還元炉の中央部に挿入し、装置をセットする。真空ポンプによって系内の空気をN₂ガスで置換した後、H₂ガスを約200 ml/minの流量で流し、約30minしてから昇温する。所定温度に所定時間保持した後降温し、200°C以下になれば、H₂ガスをN₂ガスと切換えて室温まで放冷し試料を取出す。この処理で、硫化物の分解により生成したH₂Sガスを反応管の出口に設置してある吸収液中に捕捉し、I₂-滴定法(2.・

ャリヤーガスとしてN₂またはArガスを使用する。

2参照)により定量する。また処理後の試料の残留Sを2.2に述べた方法により定量する。



2.3.2 実験結果

H₂気流中における硫化物(合成試料30mg使用)の分解温度について実験した結果、

ても分解しない。(Mn・Fe)Sは加熱温度の上昇と共に分解率も高くなるが、850°Cで最高値(約52.9%)に達し、それより昇温しても分解率の増加は見られない。用いた試料(33.1%Fe, 28.5%Mn, 35.2%S)について、FeS, MnS以外の構成成分はないとして、全S量をFeおよびMn量で比例配分すると、53.3%がFeS型のSであると計算される。これは前述の最高分解率と一致する値である。また、試料中のHは約0.1870%増加

り、FeS, (Mn・Fe)Sの分解速度は若干速い。また、Sの定量値は採取量とよく一致している。**Table 3**は共存物質の影響について調査した結果である。本法がFeSとMnSの分離に適用できるための条件として、FeSの分解により生成するH₂Sガスは定量的に吸収液中に捕捉され、MnSは分解してはならない。この観点から**Table 3**を吟味すると、フェロマンガ、MnO, MnN₃ およびCr₂O₃の共存は本法の適用に支障をきたさず、その

100



重さが要求される。従来、硫化物の溶解は、 10^{-4} 程度まで

お、 N_2 気流を通過して洗浄液または浸漬液の脱 った。

Table 5 Experimental results for the solution of MnS during washing (sample 30mg)

Table 6 Recovery of MnS after immersion (immersing time_20h sample MnS 30mg)

7	86.3
8	90.2

Alcohol	97.8
---------	------

テ、注12mmφ×70mmの試片に仕上げて電解した。陰極液は2.8% FeSO₄ (H₂SO₄で調節) + 15% クエン酸ナトリウム + 1.2% KBr, pH 5.0 (H₂SO₄で調節) を使用し、電流密度20~30mA/cm²で約15hr電解し、得られた残さをアスベストを用いて吸引

供した。

3.2 実験方法

Koch-Sundermann 式縦型電解槽を用い、陽極液は2.8% FeSO₄ (H₂SO₄で調節) + 15% クエン酸ナトリウム + 1.2% KBr, pH 5.0 (H₂SO₄で調節) を使用し、電流密度20~30mA/cm²で約15hr電解し、得られた残さをアスベストを用いて吸引

N₂気流を通過して溶解酸素を駆除したものを使用する。

電解の際、通電量に比例して陰極液のOH⁻イオン量が増加し、そのため陽極液のpHが上昇し、鉄イオンが水酸化鉄として析出する。この場合、陽極液のpHを5.0程度に調整し、鉄イオンが水酸化鉄として析出しないようにする。

2.8% FeSO₄, pH6.0~6.2, 陰極液に15% クエン酸ナトリウム + 1.2% KBr, pH 5.0 (H₂SO₄で調節) を使用し、電流密度20~30mA/cm²で約15hr電解し、得られた残さをアスベストを用いて吸引

板(素焼円筒)に陽イオン交換膜を巻いて、交換膜の隔壁を構成すると、陽極室へのOH⁻イオンの移動を阻止する上で有効である。1例をあげると、上記電解条件で行った場合、電解終了には、

出が、定量性の上で十分満足できることがわかる。また、この分析値から、母材の Mn/S 値と MnS/(MnS+FeS) 値の関係をプロットすると、**Fig. 5** に示すように、両者にはつぎのごとき相関性が認められる。すなわち、S 含有量が等しい試料

するかについて調査した結果、**Table 9** に示すように、鋼から抽出した MnS, (Mn・Fe)S, MnO も、上記処理に際し、前に述べた合成物と全く同様に挙動することが明らかになった。なお、Fe₃C はグリシン溶液にやや溶け、高温水素気流中で分

Table 10 Chemical composition of Fe-Si-Mn-S system steel samples (wt %)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
20	0.007	3.34	<0.001	0.002	0.025	0.001	0.0022	0.0034
21	0.010	3.25	0.098	0.001	0.024	0.003	0.0060	0.0009
S	0.010	3.30	0.281	0.001	0.029	0.001	0.0065	0.0010
23	0.002	3.19	0.520	0.001	0.027	0.006	0.0028	0.0017
24	0.005	3.24	0.108	0.001	0.015	0.005	0.0013	0.0011

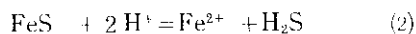
Ar 気流中, 1300°C×0.5h, WC したのを,

れる。0.1%Mnが入ると, FeSに代って MnSが

3.25%Si鋼におけるSの溶解度に関しては、N. G. Ainslie らの²⁾の研究があり、彼らが得た Fe-S 系系平衡図および MnS の溶解度積 (K_{sp}) の

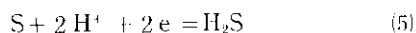
鋼中のSの形態として $S_{as\ FeS}$, $S_{as\ MnS}$ および 地鉄に固溶しているSの3種を想定し、電位 pH図を参照して電解時の反応を推定すると

$$\log K_{sp} = \log \{ \%Mn \} \cdot \{ \%S \}$$



T : 絶対温度

から、実験試料についてSの溶解度(それぞれ S_1 , S_2 と略記する)を求め、また、試料中の全S量から $S_{as\ FeS}$ と $S_{as\ MnS}$ の合計量を差引いた残り



が考えられる。

Fig. 7 はC鋼および3%Si鋼について、ポテ

Table 11 Comparison between Ainslie et al's experimental data (S_1 , S_2) and values obtained by residue

がその加熱処理温度に対して相関性のある結果を
得た。図 1 (a) の結果より、

動について実験し、以下の結果を得た。

- (1) クエン酸ナトリウム系溶液に Fe^{2+} イオンを付加すると、硫化物の溶解量を減少する効果がある。電解液（陽極側）の組成は、5%

は硫化物から分離できる。

- (4) Fe-Mn-S 三元系鋼種について、FeS, MnS を分離定量した。この場合、MnS 分析値と母材の Mn/S 値との間には、明確な相関

$FeSO_4$ (約 6.0~6.2) がよい。

消滅した。MnS (約 6.2) がよい。

- (2) H_2 気流中、700°C 加熱処理によって、単独

とが、残さの X 線解析と化学分析からわかっ