

論 文

鋼中硫化鉄, 硫化マンガンの態別的定量法*

石 井 照 明**・井樋田 睦***

Isolation and Separative Analysis of Iron Sulphide and Manganese Sulphide in Iron and Steel

Teruaki ISHII and Mutsumi IHIDA

Synopsis:

Study was carried out on extraction of sulphides in iron and steel and separative analysis of FeS and MnS in the extracted residues. For extraction of sulphides, the electrolytic method with constant potential and neutral electrolytic solution (5% sodium citrate, 1% potassium bromide, 1% potassium iodine) and at low temperature below 5°C was found to be most favourable.

For the separative analysis of FeS and MnS in the extracted residues, the hydrogen reduction method was most favourable. FeS in the residue was reduced completely in about 2 hr in the stream of hydrogen at 800~900°C and the corresponding H₂S was generated, on the other hand, MnS remained without change, even if the residue was a solid solution of FeS-MnS.

(Received May 15, 1970)

1. 緒 言

鋼中には、ほぼOに匹敵する量のSが存在し、これが介在物として鋼の特性にいろいろ影響をおよぼすことが知られている。すでに従来から、鋼中硫化物の態別分析法についてはかなりの報告があるが、残さの抽出分離および抽出分離された硫化物の態別的定量はともにむずかしく、なお問題が残されており、まだ十分信頼がおける確実な方法はない。

炭素鋼中の硫化物は、従来の調査結果から大部分がFeS, MnSとして存在することが知られているので、本研究ではまず両者の抽出と態別分析法を検討することにした。

一般に鋼中介在物の抽出分離法としては、周知のように酸溶解法、ハロゲン-有機溶媒法、電解法などがあるが、FeSとMnSは試薬、とくに酸性溶液中で溶解損失しやすく、實際上電解法以外には適用が困難であることがわかった。しかし、電解法を適用するに当たつても、電気化学的、化学的溶解損失の問題があるので、著者らはまず抽出のための電解条件の検討を行なつた。

また、抽出したFeSとMnSを態別的に分析する方法としては、従来両者の試薬に対する溶解度の差を利用する方法がしばしば用いられてきた。しかし、鋼中のFeSとMnSは別の相としてではなく、固溶体として同

一相で存在する場合が多いので、この方法の適用は原理的にもむずかしい。また、残さ中の硫化物相のみを選択的に溶解し、溶出したFeおよびMnを定量して、計算によつてFeS, MnSを求める方法もあるが、これも選択的で完全な分別溶解に問題がある。

これらの問題点を考慮して、著者らは鋼から完全に硫化物を他の介在物共存のまま抽出したのち、水素還元によつて硫化物を態別的に還元し、FeSおよびMnSを定量する方法を検討したところ、良好な方法を見出すことができたので報告する。

2. 合成介在物の調製

実験に先だち、おのおのの介在物の性質を調べるために合成介在物を調製した。その種類と調製法をTable 1に示す。

3. 電解抽出法についての検討

電解抽出法で鋼中から硫化物を完全に抽出するためには、まず電解中の電解液の化学的作用と電気化学的作用を考慮しなければならない。そこでこれらについて検討を行なつた。

* 昭和45年5月15日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 日本鋼管(株)技術研究所 工博

Table 1. Preparation of synthetic inclusions.

Synthetic inclusion	Method of the preparation
FeS	Prepared from ferrous oxalate and H ₂ S (gas) on Mo-boat, in silica tube at 1 000°C for 3hr.
MnS	Prepared from manganese carbonate and H ₂ S(gas) as preparation of FeS.
FeO	Prepared from ferrous oxalate on Mo-boat by heating in CO-CO ₂ (50-50 vol%) stream in silica tube at 1 200°C for 3hr.
MnO	Prepared from manganese carbonate on Mo-boat by heating in pure argon stream at 1 000°C for 3hr.
Combined FeS-MnS	Prepared from ferrous oxalate and manganese carbonate mixed in various proportion and H ₂ S(gas) as preparation of FeS.

Table 2. Recovery of synthetic inclusions (%)*.

Composition of electrolytes	pH	FeS	FeO	MnS	MnO
{ 5% citric acid—1%KI	1.7	81	88	< 1	< 1
{ 5% sodium citrate —2% citric acid—1%KI	4.7	85	88	26	25
{ 5% sodium citrate —0.3% hydrazine sulfate—1%KI	6.8	73	88	66	70
{ 5% sodium citrate— 1%KI	7.8	87	86	73	79

* Recovery(%) after immersing each inclusion in electrolyte during 20hr at room temperature.

3.1 電解液の化学的溶解性

鋼中の硫化物を抽出するために用いられている電解液の組成については、これまでにすでに非常に多くの報告があるが、原理的には溶解した Fe⁺⁺ を可溶性の錯塩とするためのクエン酸塩などの錯化剤，電導性を高めるための K 塩または Na 塩，pH 緩衝剤としてのクエン酸塩，塩酸塩，硫酸塩などが適当に混合されて用いられる。たとえば，5~15% クエン酸ソーダー 1% KBr 水溶液（硫酸を用いて pH 7 に調節）¹⁾，15% クエン酸ソーダー 1.2% KBr—0.8% KI 水溶液（pH 4~4.4）²⁾，5~15% クエン酸ソーダー 1.2% KBr—0.6% KI 水溶液³⁾，10% クエン酸ソーダー 1% KBr 水溶液（クエン酸により pH 3.5~4.5 に調節）⁴⁾，また硫酸塩が添加されたものは，10% クエン酸ソーダー 2% FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O 水溶液（硫酸により pH 5 に調節）⁵⁾，5% クエン酸ソーダー 1.2% KBr—5% FeSO₄·7H₂O 水溶液（pH 6）⁶⁾，EDTA を錯化剤としたものに，5% EDTA—1% NaCl 水溶液（pH 6~7）⁷⁾ がある。

しかし，単独の FeS，MnS やこれらと関係のある FeO，MnO についての電解液に対する溶解度，とくに温度の影響については文献がないので実験を行なった。

まず FeS や MnS の溶解度は溶液の pH によつて著しく影響を受け，とくに MnS では pH が 6 以下になると急激に増加することが知られている⁸⁾。実験に各種

Table 3. Effect of temperature on the recovery of the synthetic inclusions in electrolytic solution(%).

Synthetic inclusions	Room temperature (25~30°C)	Low temperature (0~5°C)
FeS	87	94
FeO	86	100
MnS	73	96
MnO	79	100

Electrolyte: 5% sodium citrate-1%KI (pH≒7)

Recovery(%) after immersing each inclusion in electrolyte during 20hr

電解液について室温で溶解度を調査した結果を Table 2 に示す。Table 2 の値は不溶解残さ中の金属元素を分析して求めた。

これらの実験から，Mn 系介在物 (MnS，MnO) の回収率は酸性液では化学的な溶解損失のため低く，pH 7 付近でやや高くなる。しかし，pH 7 付近でも，室温では化学的溶解損失のため，完全に回収されていない。しかし，5°C 以下の低温では化学的溶解損失は少ない。この結果を Table 3 に示した。したがって化学的溶解損失を小さくするためには，pH を中性に保ち，低温で電解を行なえばよいことがわかった。

本研究では，電解液の組成として 5% クエン酸ソーダー—1% KI (pH≒7) を用い，電解抽出槽を広口魔法ビ

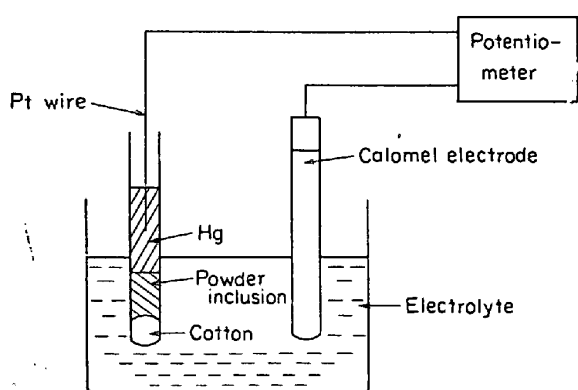


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for measurement of electrode potential of powder inclusions.

Table 4. Natural electrode potential (VS. SCE) of synthetic inclusions.

Sample	Potential (volt)
Fe*	-0.70
FeS	-0.16
FeO	-0.16
MnS	-0.23
MnO	-0.16

Electrolyte: 5% sodium citrate-1%KI

* Prepared from ferrous oxalate by heating in pure H₂ stream at 1000°C for 3hr.

ン中に入れ、氷塊を用いて低温に保つようにした。

3.2 電気化学的溶解性

鋼から介在物を抽出分離する際、化学的溶解損失と同様に無視できないものに電気化学的溶解損失がある。電気化学的溶解性は、介在物の電解液中での自然溶解電位の比較から推定することができる。

粉末状試料の場合の溶解電位測定法については、すでに報告された方法もあるが⁹⁾¹⁰⁾、本研究では Fig. 1 の装置によって行なつた。

この装置は内径 4 mm、長さ約 70 mm のガラス管の底に脱脂綿をつめ、ガラス管を軽く振動しながら測定すべき粉末状の合成介在物を上端から入れ、約 7 mm の厚さにし、さらにこの上に Hg 層を約 50 mm の厚さにして、0.5 mm の Pt 線で外部の電位差計と導通し、被測定電極とした。

自然溶解電位は、この電極とカロメル電極を電解液中に浸漬し、発生する起電力を内部抗抵の高い電位差計で測定することによって実施した。この結果を Table 4 に示す。

以上の検討によつて、鋼から硫化物を完全に抽出分離するためには、電解中の試料片の電位を -0.3 V (対

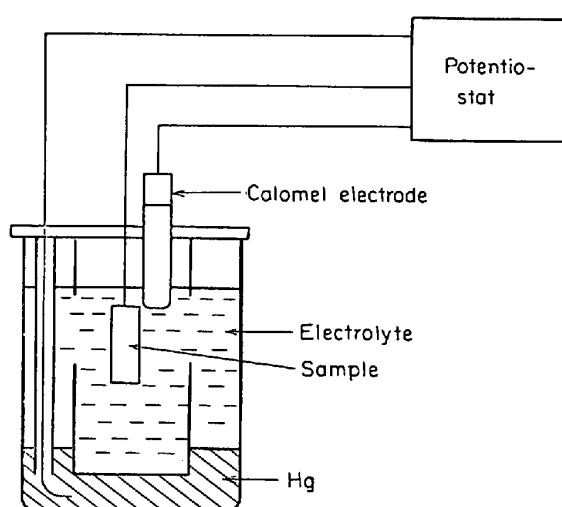


Fig. 2. Apparatus for electrolysis method.

Table 5. Chemical composition of steel sample (%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.008	0.12	0.03	0.005	0.057	<0.001

SCE) 以下に保つことが望ましいことがわかつた。

3.3 電解抽出装置

硫化物を完全抽出するためには、既述のように電解液の pH を大きくすることが望ましいが、この場合水酸化鉄の沈殿を生成しやすい欠点がある。この問題を解決するため陰極に Hg を用いる方法を検討した。Hg は水素過電圧が非常に大きく、Fe もアマルガム状に析出するために H₂ の発生が抑制されて pH も増大せず、Fe⁺⁺ も増加しないので水酸化鉄が沈殿しない。Hg を用いた装置を各種試作検討して、Fig. 2 のような装置を得た。この装置は 7 l の広口魔法ビンの中に入れて、氷塊で低温に保つようにした。

3.4 抽出分離残さ中の S の定量

電解抽出分離後の残さ中の S の定量は H₂S 発生法によつた。すなわち、残さはメンブランフィルター (孔径は 0.1 μ) とともに、S 定量装置¹¹⁾に入れて塩酸で分解し、発生した H₂S ガスをさく酸カドミウム液に吸収させて、メチレン青法によつて S を定量した。なおこの方法では、遊離した S は定量されない。

3.5 鋼試料による電解条件の検討

合成硫化物について得た電解条件の妥当性を確かめるため、さらに硫化物を含む鋼試料について検討した。その化学組成を Table 5 に示す。

この試料について、Fig. 2 の装置を用いて定電位電解を行なつた。電解条件としては合成硫化物の結果を参照

Table 6. Effect of electrode potential (VS. SCE) and temperature on analytical values (%) of sulphur present as sulphides in residues isolated from steel sample.

Temperature of electrolyte	Potential(VS. SCE) of steel sample during electrolysis	
	-0.35V	-0.12V
Room temperature (20~25°C)	0.044% (77%) 0.043% (75%)	0.035% (61%) 0.032% (56%)
Low temperature (0~5°C)	0.060% (105%) 0.054% (95%)	0.047% (82%) 0.043% (75%)

% within parentheses indicates recovery percentage of total sulphur in steel.

し，鋼試料の電位を -0.35V と -0.12V の 2 水準，液温を低温 (0~5°C) と室温の 2 水準にとつて行なつた。結果を Table 6 に示す。

この表から，鋼中の硫化物を完全に抽出するためには，合成硫化物についての調査結果から予想されたとおり，鋼試料の電位は -0.35V，電解液の温度は低温 (0~5°C) がよいことがわかつた。

4. 抽出分離した硫化物の FeS と MnS の態別定量法

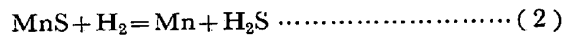
既述したように，特殊元素を含まない普通鋼中の硫化物は，FeS と MnS として存在していることが知られているので，本研究では FeS と MnS の態別定量について検討した。

抽出分離後の残さ中の硫化物の態別定量法については，従来から多くの文献が報告されている。すなわち，a) 磁気分離-ヨウ素アルコール液処理法⁵⁾，b) ケエン酸アンモニウム溶液-グリコロール溶液処理法⁶⁾，c) 水素還元法⁶⁾，d) 過酸化水素水処理法⁷⁾などがある，これらのうち，a) b) d) は硫化物の試薬に対する溶解度の差を利用したものであるが，鋼中の硫化物は通常固溶体として存在しているし，また他の介在物によつて包まれている場合もあるので，原理的にも化学的な溶解度の差を利用することには難点がある。これに対して，c) 法は原理的には欠点の少ない方法と考えられる。しかし，適用については十分検討が行なわれていないので，本研究では水素還元法の適用を詳細に検討することにした。

4.1 水素還元法の熱力学的考察

水素還元による FeS と MnS の態別定量の可能性を，熱力学的に考察した。

FeS と MnS が水素還元される時の反応方程式は，つぎのように表わすことができる。



反応 (1)，(2) の各温度 T (絶対温度) における自由エネルギー変化 ΔF^0 は，次の式 (3)，(4)，(5)¹²⁾ を組み合わせて求められる。

$$2\langle \text{FeS} \rangle \beta = 2\langle \text{Fe} \rangle \alpha + (\text{S}_2) \\ \Delta F^0_T = 71\,820 - 25 \cdot 12T \quad (412 \sim 1\,179^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (3)$$

$$\langle \text{MnS} \rangle = \langle \text{Mn} \rangle \alpha + 1/2(\text{S}_2) \\ \Delta F^0_T = 64\,000 - 15 \cdot 32T \quad (298 \sim 1\,000^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (4)$$

$$2(\text{H}_2) + (\text{S}_2) = 2(\text{H}_2\text{S}) \\ \Delta F^0_T = -43\,160 + 23 \cdot 61T \quad (298 \sim 1\,800^\circ\text{K}) \dots\dots\dots (5)$$

すなわち，

反応 (1) については，
式 (3)，(5) より
 $\Delta F^0_T = 14\,330 - 0 \cdot 75T \dots\dots\dots (6)$

反応 (2) についても同様に，
式 (4)，(5) より
 $\Delta F^0_T = 42\,470 - 3 \cdot 51T \dots\dots\dots (7)$

化学反応の平衡定数を K とすると，

反応 (1) については，
 $K_1 = a_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} / a_{\text{FeS}} \cdot P_{\text{H}_2}$
1 atm の H_2 気流中においては， a_{Fe} ， a_{FeS} ， P_{H_2} はともに 1 とみなしてよいので，
 $\therefore K_1 = P_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots (8)$

反応 (2) についても同様に，
 $K_2 = a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} / a_{\text{MnS}} \cdot P_{\text{H}_2}$
 $\therefore K_2 = P_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots (9)$

一般に ΔF^0 と K との間につきの関係がある。

$$\ln K = -\Delta F^0_T / RT \quad (R : \text{気体恒数}) \\ \therefore \log K = -\Delta F^0_T / 4 \cdot 575T \dots\dots\dots (10)$$

したがつて

反応 (1) については，式 (6)，(8)，(10) より

Table 7. Chemical composition and structure of synthetic sulphide.

Mark	Chemical formula	Structure of crystal	Ratio(%) of Fe and Mn added	
			Fe	Mn
A	MnS	Cubic	0	100
B	MnFeS	Cubic	30	70
C	MnFeS	Cubic	51.5	48.5
D	MnFeS	Cubic, Hexagonal	75	25
E	FeS	Hexagonal	100	0

$$\log K_1 = \log P_{\text{H}_2\text{S}} = -(3132.24/T) + 0.164 \quad \dots\dots\dots (11)$$

反応 (2) については, 式 (7), (9), (10) より

$$\log K_2 = \log P_{\text{H}_2\text{S}} = -(9283.06/T) + 0.767 \quad \dots\dots\dots (12)$$

つぎに反応 (1), (2) によつて生成する H_2S の圧力 P を計算すると,

水素還元温度が 650°C , 950°C の場合,

反応 (1) については式 (11) より

$$K_1 = P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-3} [\text{atm}] \quad (650^\circ\text{C})$$

$$K_1 = P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-2} [\text{atm}] \quad (950^\circ\text{C})$$

この値は $0.1 \sim 1\%$ の分圧であり, 絶えず流れている H_2 気流中では, 十分反応が起こりうることを示している.

反応 (2) については式 (12) より

$$K_2 = P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-9} [\text{atm}] \quad (650^\circ\text{C})$$

$$K_2 = P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7} [\text{atm}] \quad (950^\circ\text{C})$$

この圧力は非常に小さく, 反応は起こり難いことを示している.

さらに FeS と MnS から生成する H_2S の圧力の比をとると, 還元温度が 650°C , 950°C でそれぞれ 10^6 倍, 10^5 倍となり, H_2 気流中の熱還元によつて FeS は容易に還元され, MnS は還元されないの, 両者は相互に分離できる可能性のあることがわかった.

4.2 FeS, MnS および固溶体の合成

Table 1 に示した調製法により, Table 7 の各組成の硫化物を合成した. 化学分析の結果, これらの硫化物は化学量論的に結合していることがわかった.

この合成硫化物を X線回折した結果を Fig. 3 に示す. 図中の \bullet 印が示すように, FeS が約 50% 存在しても硫化物は MnS 型の構造を保ち, FeS の増加とともに面間隔が小さくなることがわかる. すなわち MnS , FeS は 50% までは, 相互に固溶する. 一方 FeS 型の硫化物には MnS が約 25% まで存在しても FeS 型の構造で, 面間隔に変化がない¹³⁾ことが確認された.

さらに, 硫化物と酸化物の固溶については, 結晶構造

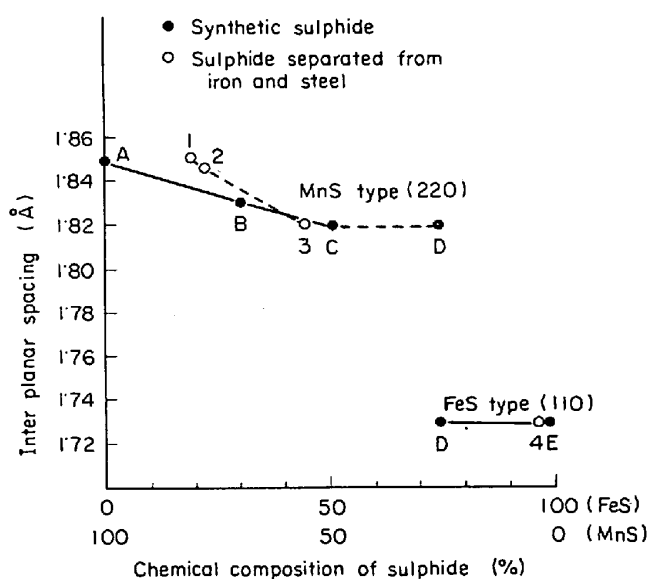


Fig. 3. Relation between chemical composition of sulphide (MnFeS) and inter planar spacing.

からみて可能性のある MnS と MnO でさえも, 2% 以下¹⁴⁾で非常に小さいとされているので, 無視できると考えられる.

4.3 水素還元法の検討

既述の熱力学的考察から, 水素還元法によつて, FeS と MnS の態別定量の可能性のあることがわかったが, 実際には鋼中の硫化物は MnS-FeS 固溶体となつていたので, この固溶体が水素還元でどのように挙動するかが重要な意味を持つ.

使用した装置の概略図を Fig. 4 に示す. この装置の特徴は, H_2 ガスの流れを一定にするために電解水素を用い, H_2 による還元部分をたて位置にしてガスの置換を容易にし, さらに試料容器を小さなルツボ型にしてガスの流れによる試料の飛散を防ぎ, また定量すべき抽出残さが微量なため, 装置全体をできるだけ小型にしたことなどである.

つぎに Table 7 に示すおのおのの合成硫化物について水素還元条件を検討した.

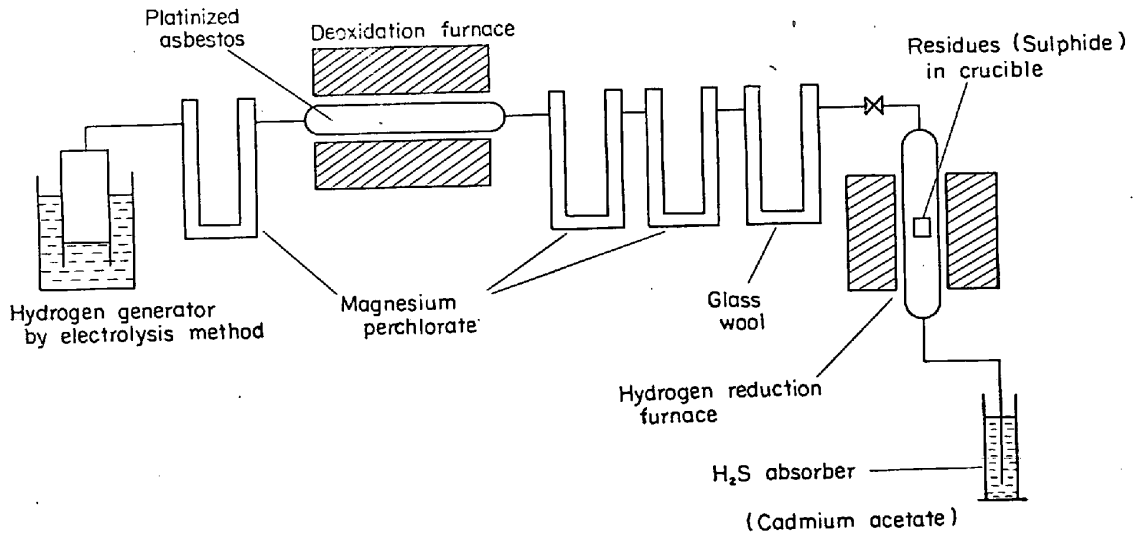


Fig. 4. Schematic diagram of apparatus used for hydrogen reduction method.

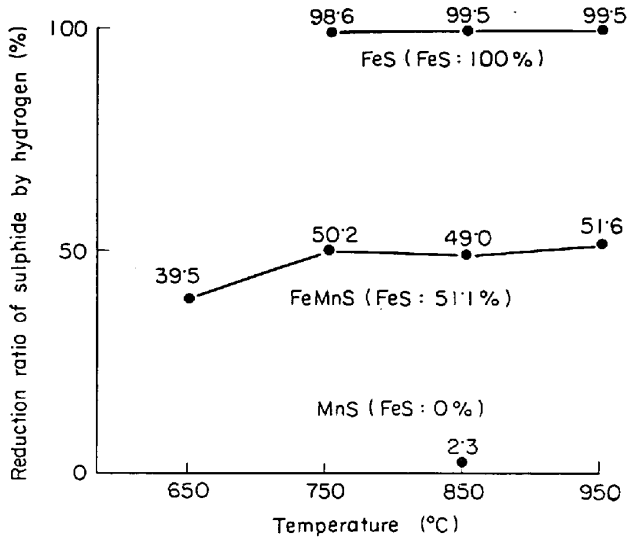


Fig. 5. Relation between heating temperature and reduction ratio of sulphide (synthetic) by hydrogen (Heating time: 2 hr).

まず Table 7 の合成硫化物のうち A), C), E) について、水素還元温度を 650~950°C の範囲で検討した結果を Fig. 5 に示す。この結果からわかるように、750~950°C の間で一定値を示し、FeS は完全に水素還元されるが、MnS は全く還元されないで定量的に残ることがわかる。また FeS-MnS の固溶体 C) では、FeS に相当する硫化物のみが還元され、MnS に相当する硫化物は残ることも明らかとなった。固溶体の場合、水素還元後の残さを X 線回折して調査した結果、面間隔の大きい純粋な MnS と Fe の明りような回折線が得られた。このことは、FeS-MnS 固溶体では、FeS に相当する部分がまず還元され、しだいに MnS 分に富む成分になり、最後には完全に MnS として残存することを意味する。

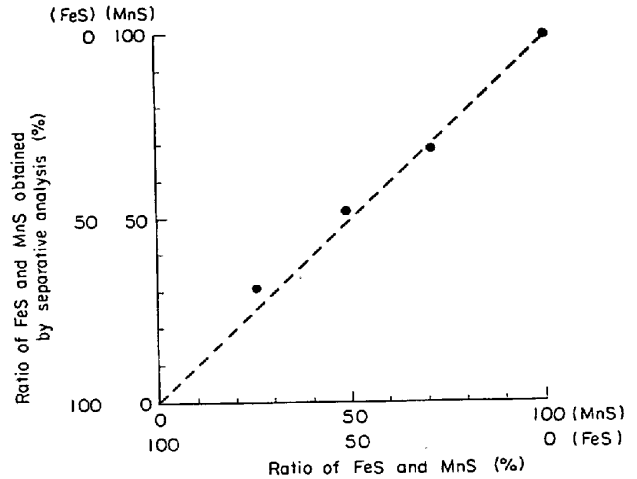


Fig. 6. Relation between ratio of FeS and MnS of synthetic sulphides (FeS-MnS solid solution) and result of separative analysis.

したがって、水素還元法によつて発生する H₂S は FeS の S であり、還元後の残さから発生法によつて求まる S は MnS の S であることが明らかとなった。

水素還元時間については、還元温度が 650°C の場合でも、30 min 前後で平衡に達することがわかつたので、反応の完全を期して 2 hr にした。

以上の実験結果から、還元温度を 850°C、時間を 2 hr とし、この条件の妥当性を Table 7 の各硫化物について検討した。Fig. 6 におのおのの硫化物の組成と水素還元法による態別分析値との関係を示す。この結果からわかるように、FeS (または MnS) 組成と水素還元法の S から算出した FeS (または MnS) の関係は、45° の対角線ときわめてよく一致しているので、この方法は FeS, MnS の態別定量法としてすぐれた方法であること

がわかる。

5. 確立した方法

以上の検討結果より、鋼中硫化物の態別定量法をつぎのように定めた。

表面の研磨された鋼試料(15~20×20~30×4~5 mm)を 0.5 mm の Pt 線で吊し、氷塊で低温に保たれた魔法ビン中で Fig. 2 の電解槽を用いて電解する。

電解終了後、鋼試料片に付着した残さを超音波振動により分離し、電解液中の残さとともに直径 30 mm の 5 C 濾紙で濾過分離する。

残さは濾紙とともに内径 8 mmφ、高さ 15 mm の石英製ルツボに入れ、五酸化リンを入れたデシケータ中に 2 日以上入れて乾燥する。

十分乾燥された残さとルツボは、Fig. 4 の装置で水素還元する。

生成した H₂S は H₂ で搬送し、さく酸カドミウム液に吸収させ、メチレン青法によつて S を定量し、計算によつて FeS 量を求める。

水素還元後の残さは、ルツボとともに S 定量装置¹¹⁾に入れて塩酸で分解し、発生した H₂S をさく酸カドミウ

Table 8. Composition of steel samples(%).

No	C	Si	Mn	S	Al
1	0.016	0.17	0.59	0.059	0.001
2	0.012	0.16	0.36	0.060	0.001
3	0.012	0.08	0.20	0.058	<0.001
4	0.008	0.12	0.03	0.057	<0.001

Table 9. Inter planar spacing of separated residues, obtained by X-ray diffraction(Å).

MnS*(hkl)	Sample No				FeS*(hkl)
	1	2	3	4	
2.612(200)	2.622	2.607	2.578	3.008	2.97(100)
1.847(220)	1.852	1.845	1.821	2.683	2.65(101)
1.509(222)	1.510	1.506	—	2.108 1.734	2.06(102) 1.71(110)

*: From ASTM card.

Table 10. Separative analysis of sulphides in steel by using potentiostatic electrolysis and hydrogen reduction method.

Sample No	① S _{FeS} (%)	② S _{MnS} (%)	①+② Total S(%)	Total S(%) in steel (Direct combustion method)	Structure of crystal
1	0.010	0.041	0.051	0.059	Cubic
2	0.012	0.043	0.055	0.060	Cubic
3	0.022	0.028	0.050	0.058	Cubic
4	0.054	0.002	0.056	0.057	Hexagonal

ム液に吸収させて、メチレン青法によつて S を定量し、計算によつて MnS 量を求める。

また、ろ過に 5C ろ紙を用いたのは、異常燃焼しないからである。

6. 実施例

用いた鋼試料の化学組成を Table 8 に示す。

この試料から抽出分離した残さを X 線回折して、各面間隔を測定した結果は、Table 9 のようであつた。

Table 9 の面間隔のうち、MnS については (220) 面、FeS については (110) 面と抽出硫化物の組成との関係を Fig. 3 に O 印で示した。この結果は、合成硫化物の場合と同様な傾向が得られた。すなわち、Table 8 の鋼試料中の硫化物は FeS と MnS の固溶体として存在し、Mn 量が減少すると FeS 量が増加し、MnS 中に FeS を約 50% まで固溶する。そして、FeS 量の増加とともに面間隔が減少する。さらに Mn 量が減少すると、硫化物は FeS 型として存在するようになる。また、鋼中の硫化物と合成硫化物の面間隔に若干の差異があるのは鋼中の硫化物が異方性であるためではないかと考えている。

確立した方法によつて、おのおのの試料中の FeS と MnS を態別的に定量し、Table 10 に示す結果を得た。

この表で FeS としての S 量と MnS としての S 量を合計したものが、直接燃焼法による鋼中全 S 量と比較的よく一致しているので、本法は FeS と MnS の妥当な態別定量法であることが実証された。

7. 結 論

鋼中硫化物の電解抽出分離ならびに残さ中の FeS、MnS の態別的定量法の確立を目的として検討を行つた結果、つぎのことが判明した。

1) 各種合成介在物について、電解液中での化学的溶解性を調べ、一般に Mn 系介在物は試薬に弱く、室温では溶解度が無視できないので、完全に抽出するためには、抽出を低温で行なう必要があることがわかつた。

2) 電気化学的な溶解性について、合成硫化物で検討した結果、鋼中の硫化物を完全に抽出するためには、本

研究で用いた電解液では鋼試料の電解電位を $-0.3V$ (対 SCE) 以下にしなければならなかった。

3) 硫化物に対して化学的溶解度を小さくするためには、電解液の pH を大きくするほうが有利である。この目的に適した Hg 陰極の電解槽を試作し、よい結果を得た。

4) 抽出分離した硫化物の態別的定量のため、水素還元法について詳細に検討した。その結果、FeS は $750\sim 950^{\circ}C$, 2 hr で容易に定量的に水素還元されるが、MnS は定量的に残ること、さらに単独の FeS, MnS だけでなく複合硫化物 (FeS-MnS 固溶体) についても、各割合に応じて態別定量の可能なことが明らかとなった。

5) 確立した電解抽出法および態別定量法を、鋼中の硫化物の定量に適用し、満足すべき結果を得ることができた。

文 献

- 1) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24 (1960) 12, p. 37
- 2) 中村: 鉄と鋼, 38 (1952) 12, p. 1036
- 3) P. KLINGER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 569
- 4) 前川, 志賀: 鉄と鋼, 55 (1969) 13, p. 1263
- 5) 川村, 岩本: 富士製鉄技報, 12 (1963) 2, p. 61
- 6) 吉田, 島田, 中野: 学振 19 委 No 7198, 資料 (1963)
- 7) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, p. 1359
- 8) G. CHARLOT: 定性分析化学 II, (1958) [共立全書] p. 242, p. 279
- 9) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969) 3, p. 403
- 10) 増本: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, p. 1347
- 11) 前川: 鉄と鋼, 55 (1969) 5, p. 381
- 12) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, Vol. 1, (1967) [Pergamon Press]
- 13) R. KIESSLING and C. WESTMAN: JISI, 204 (1966) 4, p. 377
- 14) H. C. CHA, Y. E. SMITH, and L. H. Van VLACK: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963) 1, p. 796