

論 文

UDC 543.422.5 : 546.711-3

炭素鋼および低合金鋼中のマンガンの状態分析*

若 松 茂 雄**

State Analysis of Manganese in Carbon Steel and Low Alloy Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

This work, a part of a general investigation on the state analysis of steel, was carried out to develop a systematic method for isolation and determination of manganese compounds in carbon steel and low alloy steel.

1. Isolation of manganese compound from steel.

(a) The steel sample covered with close-texture filter paper as a diaphragm is, as an anode, dissolved into 130 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6-7) at a current density of 50 mA/cm² for 2 hr. Remove the anode and the residue is collected into a beaker using methanol.

(b) To the residue add 50 ml of 2% EDTA solution (pH 5~6) and shake for 30 min. Filter and wash with water. To the filtrate add 10 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄, and evaporate to dense white fumes. Determine Mn as carbide in accordance with section 2.

(c) Transfer a part of the electrolyte to a beaker. Add 15 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄ and evaporate to dense white fumes. Determine Mn as solid solution in accordance with section 2.

(d) Transfer the paper and residue (paragraph (b)) to a beaker, add 30 ml of 2% EDTA solution and 20 ml of 5% H₂O₂ and shake for 60 min. Filter and wash with water. To the filtrate add 10 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄ and evaporate to dense white fumes. Determine Mn as sulfide in accordance with section 2.

(e) Transfer the paper and residue (paragraph (d)) to a beaker, add 30 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄ and evaporate to dense white fumes. Determine Mn as oxide in accordance with section 2.

2. Determination of manganese

Add 50 ml of water, 3 ml of H₂SO₄, 4 ml of H₃PO₄ and 20 ml of 5% NaIO₄ solution to each beakers (section 1 (b), (c), (d) and (e)), and boil for 5 min. Cool, dilute to 100 ml. Measure the absorbance of solution against water at 530 mμ.

(Received Oct. 20, 1971)

1. 緒 言

従来鋼中の Mn は、硫化物の抽出分離における FeS と MnS の分別定量、あるいは酸化物系介在物の抽出分離にさいしての MnO の定量など他の介在物との関連において、MnS または MnO の形態として、個別的に定量された例は周知のように数多くあるが、炭化物、硫化物、酸化物など種々な形態で存在する Mn を、その存在状態別に系統的に抽出分離し定量する。すなわち系統的な状態分析はまだ試みられていない。このために Mn は合金元素というよりも、C とともに鋼そのものの基本的要素とさえいわれているほど、鋼には欠くことのできない重要な元素であり、とくに高張力鋼では Mn の固溶硬化現

象をも利用しているにもかかわらず、鋼における Mn の種々な相への分配とその効果が、総合的かつ定量的に把握されていない。

著者は現在鋼の状態分析の研究を行なっており、すでに、Ti¹⁾、Nb²⁾、B³⁾、V⁴⁾、Al⁵⁾ および Mo⁶⁾ の系統的な状態分析法を確立、報告し、さらに状態分析に適した析出物介在物の抽出分離法についても検討を行ない NaCl-EDTA 溶液を電解液として用いる新しい電解抽出法を提案した⁷⁾。今回はその一環として市販の炭素鋼および低合金鋼を対象として、Mn の系統的な状態分析法を検討

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 46 年 10 月 20 日受付

** トピー工業(株)開発本部 工博

することとした。

2. 鋼中のマンガンの存在状態

本研究で対象とする2%以下の少量のMnの場合、鋼中において、地鉄に固溶し金属状態で存在するほか、炭化物、窒化物、硫化物および酸化物として析出あるいは介在していることは周知のとおりである。炭化物としてはFe-Mn-Cの3元系において、Mnがセメンタイト中に固溶した $(Fe, Mn)_3C$ の形態のものが知られている^{8)~10)}。硫化物はMnSの形態で存在する。Sは低温において α -Feにほとんど溶解しないから、ほかに硫化物形成元素を含まない鋼においては、SはすべてFeSおよびMnSとして存在する。Fe-Mn-Sの3元系において、溶湯が凝固後温度降下につれて $FeS + Mn \rightarrow MnS + Fe$ の反応が進み、粒状のMnSと一部残存するFeSの共存する形となる¹¹⁾といわれている。硫化物は鋼中に介在する各種の酸化物と結合する可能性はきわめて少なく、これらの結合は無視しうる程度とされており¹²⁾¹³⁾、市販鋼においても硫化物は比較的単純な形で存在するものと思われる。これに対して酸化物はMnOの形態で存在するが、市販鋼の場合、MnO単独で存在することはほとんどなく、 SiO_2 、 Al_2O_3 など他の酸性あるいは両性酸化物と結合し複雑な鉱物学的組成をもつ。多種類の複合介在物を形成しているのが普通である。窒化物については従来あまり研究されていない。その組成は一応 Mn_3N_2 とされている¹⁴⁾が、ほかにも種々な比率のものが存在するものと思われる。この窒化物Mnの存在は窒化物Feとともに、アーク炉、LD転炉など、製鋼炉による鋼の基本的な性質の差異を決定する、重要な因子の一つと考えられ、無視しえないが、窒化物はMnははなはだしく不安定で、電解抽出法によっても定量的な抽出は不可能とされている¹⁴⁾。この抽出を行なうには新たに抽出法から検討する必要がある。よつて、窒化物Mnの抽出分離はつぎの機会にゆずることとした。

したがつて、本研究においては固溶体としての金属状Mnのほか、炭化物、硫化物および酸化物としてのMnの、1試料からの系統的抽出分離ならびに定量法につい

て検討することとした。

なお、炭化物は $(Fe, Mn)_3C$ としたが、Cr、Moなどを含む鋼の場合、これらの元素も共存するはずで、実際はそれほど単純ではない。硫化物も単純とはいえ、MnSだけでなくFeSと固溶したものも存在する。酸化物は前記のようにシリケート系、アルミナ系など種々複雑な組成のものが存在する。これらを個々に分別抽出し同定することは現状では不可能である。よつて、炭化物、硫化物、酸化物など、各グループ別に分離するにとどめた。

3. 実験試料

実験ならびに状態分析用試料としてTable 1に示す6種の市販炭素鋼および低合金鋼を使用した。これらの試料の熱履歴は市販鋼であるため詳細は不明である。ただPhoto. 1の光学顕微鏡写真で見ると、試料1、5および6は圧延のままの鋼材、試料2は調質材、試料3および4は焼なまし材である。なお試料4および6は連続鑄造材で、他はすべて通常の造塊法によるものである。

これらの試料は電解用には $3 \times 5 \times 70$ mmの棒状に切断加工し、他の場合にはボール盤による削り屑を使用した。

4. 試薬および装置

4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。つぎに主要なもののみをあげる

(1) 電解液：EDTA \cdot 2Na(2水塩)50gおよびNaCl 10gを水1lに溶解し、 NH_4OH (1+1)を加えpHを6~7に調節する。

(2) EDTA溶液：EDTA \cdot 2Na(2水塩)20gを水1lに溶解し、 NH_4OH (1+1)を加えてpHを5~6に調節する。

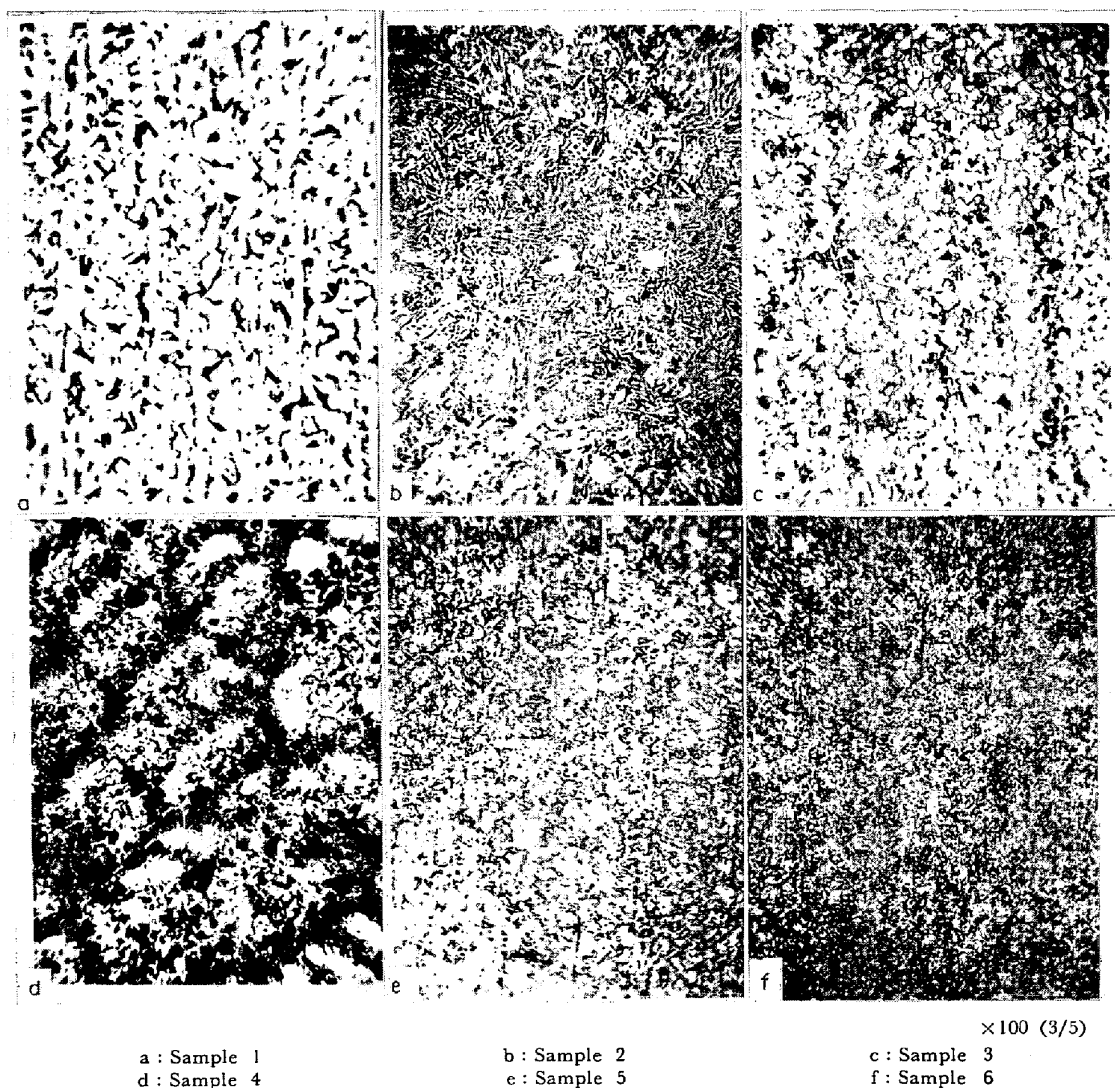
(3) H_2O_2 溶液(5%)

(4) $NaIO_4$ 溶液(5%)

(5) 尿素溶液(10%)

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	B	N
1	0.15	0.21	0.42	0.014	0.039	0.22				0.0044
2	0.35	0.23	0.75	0.020	0.026	0.14	0.93	0.27		0.0089
3	0.13	0.19	0.48	0.013	0.029	0.24				0.0056
4	0.33	0.20	1.44	0.021	0.019	0.12				0.0078
5	0.15	0.26	0.90	0.027	0.013	0.29	1.11	0.45	0.002	0.0039
6	0.31	0.35	1.40	0.023	0.023	0.19				0.0094



a : Sample 1
d : Sample 4

b : Sample 2
e : Sample 5

c : Sample 3
f : Sample 6

Photo. 1. Photo-micrographs of specimens.

(6) NaNO_2 溶液 (10%)

(7) マンガン標準液 ($200\mu\text{g}/\text{ml}$): 金属マンガン 0.200g を少量の HNO_3 で分解し, HClO_4 10ml を

加え加熱白煙処理をしたのち, 水を加えて正確に 1l とする.

4.2 装置

(1) 電解装置: 柳本定電位電解装置 (VE-3 型). ただし電解槽は Fig. 1 に示すような冷却水を流通する容量 200ml のガラス製容器を使用した.

(2) 隔壁: 11cm 沓紙 (5 種 C) を径約 10mm の円筒状に巻き, 1 端から約 20mm の部分を折りまげゴム輪でとめる. これに試料片を挿入し, 沓紙の上端の部分を内側に折りまげ, まげた先端で試料片をおさえ軽く固定する.

(3) 分光光電光度計: 島津スペクトロニック 20, 吸収セルは $11\text{mm}\phi$ 試験管型を使用.

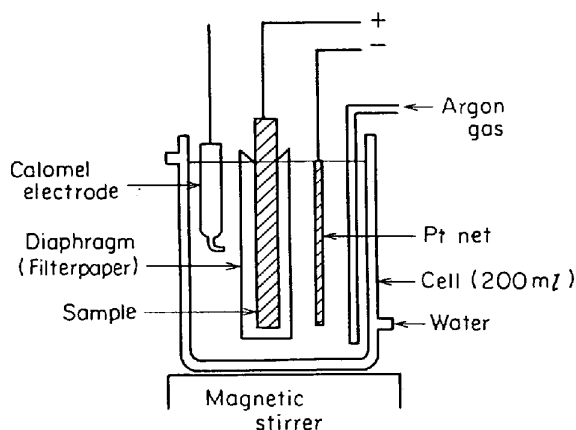


Fig. 1. Electrolytic cell.

5. マンガンの状態別分離ならびに定量操作

5.1 状態別分離操作

(1) 電解槽に電解液 130 ml を入れ、あらかじめ秤量し、沱紙隔壁中に挿入した試料片を陽極、白金網を陰極として、アルゴンガスを通し、磁気攪拌器で攪拌しながら、50mA/cm² 以下の電流密度で約 2 hr 定電流電解し、試料約 1 g を分解する。この間 20~30 min おきにブロムチモールブルー試験紙を用い電解液の pH をしらべ、もし試験紙が濃青色を呈したならば HCl(1+1) を滴加して、電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保たせる。また、電解槽を水冷し液温を 25°C 以下とする。

(2) 電解終了後、試料残片を沱紙隔壁ごと引きあげ、隔壁中の電解液をできるだけ滴下除却したのち、ビーカーに入れる。隔壁は拵げ沱紙に付着している残査をピンセットまたは金属製へらを用いてかき落す。試料残片に付着している残査はメタノール 50 ml 中において超音波振盪を行なつてふるい落す。この残査をふくむメタノールは、さきの沱紙に付着した残査をかき落したビーカーに入れ残査を合わせ、さらに 10 min 振盪する。これを沱紙パルプを加えた沱紙 (5 種 C) を用いて沱過し、メタノールで 4~5 回洗浄する。試料残片はアルゴンガス中で乾燥後秤量する。

(3) 沱紙隔壁は別のビーカーへ入れ、少量の HNO₃ (1+1) を加えて加熱し、沱紙に吸着された Mn を抽出する。沱紙 (5 種 A) を用いて沱過し温水で 3~4 回洗浄する。沱洗液は電解液に加え、沱紙は捨てる。この電解液にさきのメタノールの沱洗液を加え、500 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

(4) これより一定量* をビーカーに分取し、HNO₃ 15 ml および HClO₄ 10 ml** を加え、加熱濃縮して*** 濃厚な白煙が発生するにいらせる****。以下 5.2(1)~(5)にしたがつて操作し、固溶体としての Mn を定量する。

(5) 上記(2)の残査は沱紙ごとビーカーに入れる。これに EDTA 溶液 50 ml を加え沱紙を破碎したのち、30 min 攪拌する。沱紙 (5 種 A) を用いて沱過し、水で 4~5 回洗浄する。

(6) 沱洗液に HNO₃ 10 ml および HClO₄ 10 ml** を加え、加熱濃縮して*** 濃厚な白煙が発生するにいらせる****。以下 5.2(1)~(5)にしたがつて操作し、炭化物主として (Fe, Mn)₃C としての Mn を定量する。

(7) 上記(5)の残査は沱紙ごとビーカーに入れる。

これに EDTA 溶液 30 ml および H₂O₂ 溶液 20 ml を加え沱紙を破碎したのち、60 min 攪拌する。沱紙 (5 種 A) を用いて沱過し、水で 4~5 回洗浄する。

(8) 沱洗液に HNO₃ 10 ml および HClO₄ 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいらせる****。以下 5.2(1)~(5)にしたがつて操作し、硫化物としての Mn を定量する。

(9) 上記(7)の残査は沱紙ごとビーカーに入れる。これに HNO₃ 30 ml および HClO₄ 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいらせる****。以下 5.2(1)~(5)にしたがつて操作し、酸化物としての Mn を定量する。

5.2 マンガンの吸光度定量

(1) 上記 5.1 (4), (6), (8) および (9) の各ビーカーに水 50 ml, H₂SO₄ 3 ml, H₃PO₄ 4 ml および NaIO₄ 溶液 20 ml を加え、加熱して Mn を呈色させたのち、約 5 min 煮沸する。

(2) 冷却後、尿素溶液 10 ml を添加し、100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

(3) 溶液の一部を吸収セルにとり、水を対照として波長 530 mμ における吸光度を測定する。

(4) メスフラスコの残りの溶液に NaNO₂ 溶液 1~2 滴を加え MnO₄⁻ の色を消したのち、上記(3)と同様にこの溶液の吸光度を測定する。上記(3)と(4)の吸光度の差を Mn の吸光度とする。

(5) あらかじめ作製してある検量線より、それぞれの形態としての Mn を定量する。

(6) 検量線：マンガンの標準液 1, 4 および 7 ml をビーカーにとり、上記 5.2(1)~(3)にしたがつて操作し吸光度を測定し、Mn 量との関係線を作製する。

6. マンガンの状態別分離法の検討

6.1 固溶体マンガンの化合物マンガンの分離

鋼中の Mn の系統的な状態分析を行なうには、まず地鉄に固溶した金属状 Mn と炭化物、硫化物、酸化物などの化合物型の Mn とを分離する必要がある。この分離方法としては、一般に化合物 Mn は化学的に不安定であるから、電解抽出法が適当である。しかし従来のクエン酸塩系の電解液を用いる電解抽出法の場合、Fe₃C は pH 7 付近で電解を行なうと低値を得、定量的な抽出には pH 3 付近が適当である¹⁵⁾¹⁶⁾とされ、他方、MnS は pH 3~4.5 範囲でも定量的な抽出が可能とする報告¹⁷⁾もあるが、一般的には pH 6 以下になると MnS、FeS などの硫化物は急速に分解が進行する¹³⁾¹⁸⁾といわれており、(Fe, Mn)₃C と MnS を同時に抽出することは

* 分取液中 Mn 量が 0.1~1.5 mg の範囲となるように分取する。

** Cr の駆除を行なうときは 20ml を加える。

*** もし、Cr を多量に含む場合は白煙処理にさいし、HCl を滴加して大部分の Cr を駆除する。

**** このさい溶液が黒かつ色を呈したならば、有機物の残存を示すものであるから、少量の HNO₃ を追加してさらに加熱し、有機物を完全に分解する。

Table 2. Determination of Mn and Fe in residue after treatment with methanol.

Sample No	Mn	Fe	
	Found (%)	Found (%)	Calcd. (%)*
1	0.059	2.53	2.09
3	0.060	2.49	1.81
4	0.262	5.37	4.60

* C% × 3 Fe/C.

困難のように思われる。これに対して、著者がさきに提案した pH 6~7 の 1% NaCl-5% EDTA 溶液を電解液として用いる電解抽出法によれば、Fe₃C, MnS, FeS とも同時に定量的に抽出しうることが確認されている⁷⁾。そこで今回もこれを用い金属状 Mn と化合物 Mn の分離を試みることにした。

Table 1 の試料を前記 5.1(1)および(2)の操作にしたがって処理し、得られた残渣中から Mn および Fe を定量した。なお Fe は残渣を HClO₄ 白煙処理後、水および酢酸ナトリウム溶液 (50%) を加え、pH を 2.0 に調節したのち、サリチル酸を指示薬とし 0.01M-EDTA 標準液で滴定した。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 の結果からだけでは、化合物 Mn が定量的に抽出されたか否か不分明である。しかし、

(1) Table 2 の Fe の定量値は Fe₃C のほか、硫化物および酸化物としての Fe その他組成不明の鉄化合物を含んだもので、これが Fe₃C としての Fe の計算値より大である結果を得たことは、Fe₃C が定量的に抽出されたことを推定しうる。なおこの点は後章 6.2 でさらに確認された。

(2) 抽出残渣中の S を発生法¹⁹⁾で定量したところ、原試料中の S と等しい値が得られ、硫化物は定量的に抽出されたことが確認された。

(3) 酸化物 Mn は他の化合物 Mn よりも安定性は大きいから、炭化物 Mn および硫化物 Mn が定量的に抽出される条件では、酸化物 Mn も定量的に抽出されているものと推定される。

以上の点から、この方法により全化合物 Mn の定量的な抽出分離が可能であると結論づけられるので、金属状 Mn と化合物型 Mn の分離には、前記 5.1(1)および(2)の方法によることにした。

つぎに、この操作を決定するまでに検討した事項のうち、おもな点を述べる。

6.1.1 沔紙隔壁に吸着されるマンガン

前報 Mo の状態分析⁹⁾の場合と同様、沔紙隔壁中に 0.02~0.03% 程度の Mn が吸着されている事実を認め

た。よつて、沔紙隔壁に付着している残渣をかき落とし、前記 5.1(3)に規定したように、沔紙を HNO₃ (1+1) 中に入れ加熱して Mn を抽出し、電解液に加えることとした。

6.1.2 試料残片から残渣の除去

電解後、試料残片に付着している残渣を除去するのに、メタノールの代わりに水あるいは EDTA 溶液を用い超音波振盪を行なうと、Table 3 に示すごとく、残渣中の Mn および Fe の回収量はメタノールの場合 (Table 2) よりも減少する事実が認められた。Table 3 のみを見るかぎりでは、Fe の定量値は Fe₃C としての Fe の計算値とほぼ一致し、Fe₃C がほぼ完全に抽出されているように見えるが、この場合、前述のように Fe₃C のほか、硫化物および酸化物としての Fe をも含んでいるはずであるから、当然 Table 3 の Fe 計算値よりも、もし Fe₃C が定量的に抽出されているならば、Fe 定量値は高くなるべきではない。したがつて、Table 3 の場合は EDTA 溶液中での試料残片から残渣の除去の過程において、いずれかの形態の Mn および Fe の化合物の一部が分解したことを示すものである。そして、この分解した化合物は後章 6.2 の実験で Fe₃C であることが確認された。

6.1.3 メタノールで抽出される鉄およびマンガン

このように電解後の試料残片から残渣の除去にさいし、水あるいは EDTA 溶液を使用すると、Fe₃C の一部が分解する疑いをもたれたので、メタノールを使用することとした。メタノールを使用した場合も、超音波振盪中メタノールは赤紫色に着色し、Fe その他が抽出さ

Table 3. Determination of Mn and Fe in residue after treatment with EDTA solution (0.01M).

Sample No	Mn	Fe	
	Found (%)	Found (%)	Calcd. (%)*
1	0.044	1.98	2.09
3	0.048	1.77	1.81
4	0.180	4.63	4.60

* C% × 3 Fe/C.

Table 4. Extraction of Fe and Mn from residue by methanol.

Sample No	Extracted (%)	
	Fe	Mn
2	23.58	0.173
3	29.40	0.118
4	37.03	0.505

れる事実が認められた。そこで前記 5.1(2)の操作のごとく、残査を合わせたのち、さらに 10 min 振盪したメタノール溶液につき、Fe および Mn を定量したところ Table 4 に示す結果が得られた。なお 30 min まで振盪をつづけても結果に変化は認められなかつた。10 min で抽出は完了したものと考えられる。

この Table 4 で定量された Fe および Mn が、どのような形態のものであるかは不明である。したがって、そのメタノールへの溶解機構も不明である。ただ、形態に関しては、Fe の量および Table 2 の結果からみて、 Fe_3C としての Fe でないことは確実である。電解液中に溶解した Fe と Mn が、たんに残査に吸着されたとするには、もちろん、それが大部分であろうと考えられるが、それにしても、あまりにも量が多きにすぎるといわれる。あるいは Fe および Mn の窒化物をも含むのではないかと推察されるが、窒化物 Mn の存在は確認できなかつた。よつて、ここでは一応金属状 Mn の一部として取り扱うこととし、これらは電解液に加えることとした。

なお窒化物の存否を確認するために、電解抽出残査について X 線回折を試みた。しかし他成分の妨害が多く同定困難であつた。そこでメタノール処理後のメタノールおよび残査中の N の定量を行なつた（電解後の電解液中の N の定量も必要と思われるが、電解液の場合は pH の調節に NH_4OH を使用しているのので、これについては定量を行なわなかつた）。この結果、メタノール中からは原試料中の N の 80~90% が検出され、残査中からはごく微量しか検出されなかつた。

この結果から、メタノールで抽出された Fe および Mn 中窒化物の形態のものであることは一応推察される。しかし、電解抽出法によつて窒化物 Fe は抽出可能であるが、窒化物 Mn は抽出不可能であるとの報告¹⁴⁾があり、これを考慮に入れると、抽出された Fe 中には窒化物としての形態のものであることはほぼ確認されるが、Mn の窒化物も存在するとは断定できな

い。この点については今後 Fe-Mn-N の三元系の溶製試料と、 NH_4OH を使用しない電解液を用い検討を行なう予定である。

6.2 全化合物マンガンからセメントタイトの分離

電解抽出、メタノール処理後の残査中には、Mn 系化合物としては炭化物、硫化物および酸化物の各形態のものであると推察される。これらはすべて化学的に不安定な部類に属するから、化学的な手法では相互分離はかなりめんどうであろうことが予想される。しかし最近前川ら¹⁷⁾は、電解抽出残査を pH 8 に調節したクエン酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml と H_2O_2 溶液 (5%) 10 ml で、25°C において 120 min 処理すれば、 Fe_3C および MnO に作用せず MnS の全量と FeS の一部が分解し、硫化物の分別定量が可能であると報告している。

従来 Fe_3C は鋼中の各種析出物、介在物中最も不安定なものの一つとされていたものの、水には分解しない²⁰⁾といわれてきたが、前述のように著者の今回の実験では、 Fe_3C はこれまで考えられていた以上に不安定で、水にも分解する傾向のあるのがうかがわれた。したがって、前川らの報告¹⁷⁾には疑問がもたれる。事実著者の追試した結果ではクエン酸塩と H_2O_2 の混合溶液により、硫化物とともに Fe_3C も定量的に分解するのが認められた。おそらく前川らの方法では、電解および残査分離の過程で、 Fe_3C の大部分が分解し、結果的に Fe_3C の影響を免がれているのではないと思われる。

そこで、まず最も不安定な Fe_3C を分解し分離したのち、硫化物と酸化物を分離することとし、 Fe_3C のみを分解し、硫化物および酸化物には作用しない試薬をみだすべく種々検討した結果、pH を 5~6 に調節した EDTA 溶液 (2%) に、その可能性を認めた。よつて、これを用いてつぎの実験を行なつた。

Table 1 の試料を前記 5.1(1), (2)の操作にしたがつて電解し、メタノールで処理したあとの残査を、ひきつづき(5)の操作にしたがつて EDTA 溶液で処理し、汙過洗浄する。この汙洗液中より Mn および Fe を定量

Table 5. Separation of Fe_3C from compound manganese by EDTA solution (%).

Shaking time (min)	Sample 2			Sample 3			Sample 4		
	Mn	Fe		Mn	Fe		Mn	Fe	
	Found	Found	Calcd.*	Found	Found	Calcd.*	Found	Found	Calcd.*
15	0.020	4.75	4.88	0.017	1.70	1.81	0.080	4.48	4.60
30	0.025	4.90		0.020	1.82		0.093	4.60	
45	0.024	4.90		0.020	1.80		0.092	4.60	
60	0.024	4.90		0.020	1.80		0.093	4.61	

* C% × 3 Fe/C.

する。なお、EDTA 溶液による処理時間を 15~60 min の範囲で種々に変えた。この結果を Table 5 に示す。

Table 5 はメタノール処理後の電解抽出残渣を EDTA 溶液 50 ml で 30 min 以上処理すれば、EDTA 溶液中に溶解した Mn, Fe とともに一定値を示し、分解の完了したことを物語っている。この EDTA 溶液によつて分解された Mn と Fe が、いかなる形態のものであるか、そしてそれが定量的に分解された否かは、つぎの諸点から確認される。

(1) EDTA 処理前および処理後の残渣について、X線回折を行なつたところ、 Fe_3C は処理前には存在が認められたが、処理後には検出されなかつた。これにより分解したのは Fe_3C であることが確認された。

(2) また、試料 4 の EDTA 処理後の残渣の X線回折により、酸化物 Mn* の存在が確認された。EDTA 処理により酸化物 Mn は作用されないものと考えられる。

(3) 各試料とも EDTA 溶液による 30 min 処理後の Fe の定量値が、 Fe_3C としての Fe の計算値と一致し、 Fe_3C が定量的に抽出されたことを示している。

(4) 各試料とも EDTA 処理後の残渣につき、発生法¹⁹⁾により S の定量を行なつたところ、いずれも原試料中の S 量と等しい値が得られ、メタノールの場合と同様、EDTA 処理によつても、硫化物には変化のないことが確認された。

(5) 試料 2 は Cr および Mo を含み、これらの元素は処理後の EDTA 溶液中からも検出され、 Fe_3C 中にかなり多量に存在することが確認 (Mo についてはすでに報告した⁶⁾) されたが、これらの存在が Fe_3C の分解を妨害する事実は認められなかつた。従来 Fe_3C に第 3 元素が共存すると、 Fe_3C はいちじるしく安定化する²¹⁾といわれているが、Cr および Mo に関するかぎり、そのような傾向はうかがえなかつた。

以上により炭素鋼および Cr, Mo などを含む低合金鋼の場合、EDTA 溶液 50 ml による 30 min の処理により、硫化物および酸化物型の Mn に作用せず、 Fe_3C のみ定量的に分解し、抽出することが可能であるといえると思う。

なお、 Fe_3C が 2% EDTA 溶液 (pH 5~6) に分解するならば、5% EDTA-1% NaCl 溶液 (pH 6~7) すなわち電解液にも分解するのではないかと、この疑問が当然もたれる。しかし、上述のように、本電解抽出法により Fe_3C が定量的に抽出分離され、2% EDTA 溶液により Fe_3C が定量的に分解されたことも確認されている。こ

の理由として考えられることは、雰囲気の影響である。たとえば、 H_2SO_4 , HCl などの酸抽出法による鋼中の Mo_2C の抽出の場合、試料の分解が進行中は抽出された Mo_2C の分解はごく微量で無視しうる程度であるが、試料分解完了後は急速に Mo_2C の分解が進行することは、すでに周知の事実である。著者はこれを前報⁶⁾において雰囲気の違いによるものと推察したが、今回の場合も同様に、雰囲気が電解中は還元性であるのに対し、EDTA 溶液処理のさいは酸化性であるから、その差によるものと推察される。

6.3 硫化物マンガと酸化物マンガンの分離

Fe_3C を分離したあとの残渣中には、硫化物と酸化物としての Mn を含むが、この両者を分離するには前川らのクエン酸塩と H_2O_2 で処理する方法¹⁷⁾も利用できると思われる。しかし、この方法では FeS の分解が完全でない¹⁷⁾といわれているので、より完全な分離方法について検討を行なつた。その結果 EDTA 溶液と H_2O_2 で処理するのが有望らしく思えた。よつて、この方法を前川らの方法¹⁷⁾と比較しながら、つぎの実験を行なつた。

すなわち Fe_3C 分離後の残渣を上記 5.1 (7)(8) および (9) の操作にしたがつて処理し (ただし、処理時間を種々に変えた) EDTA- H_2O_2 処理後の溶液および残渣中の Mn を定量した。また前川らの 10% クエン酸ナトリウム溶液 (pH 8) 10 ml と 5% H_2O_2 溶液、10 ml で処理する方法も、上記と同様の条件で実験を行なつた。ただし、この場合は溶液中の Mn のみを定量した。

これらの結果のうち、Table 6 には EDTA- H_2O_2 処理法およびクエン酸塩- H_2O_2 処理法の溶液中、すなわち硫化物としての Mn の定量値を Table 7 には EDTA- H_2O_2 処理法の残渣中、すなわち酸化物としての Mn の定量値を示した。なお Table 7 には、I-メタノール抽出法による鋼中の非金属介在物定量法²²⁾にしたがつて定量した、MnO としての Mn 定量結果をも比較のために併せて記載した。

Table 6 の EDTA- H_2O_2 処理法の場合、振盪 60 min 以上で Mn の定量値は一定となり、60 min 振盪すれば分解は完了したと判定される。これに対してクエン酸塩- H_2O_2 処理法では、EDTA- H_2O_2 処理法と等しい Mn の定量値を得るためには 120 min の振盪を要し、分解速度は EDTA- H_2O_2 処理法の 1/2 であつた。

ここに定量された Mn が硫化物として Mn であり、それが定量的に抽出されていることは、つぎの諸点から確認される。

(1) EDTA- H_2O_2 処理後の残渣について、発生法¹⁹⁾により S を定量したところ、いずれの試料からも S は検

* 酸化物 Mn のうち、はつきり存在が確認されたのは Mn_2SiO_4 である。

Table 6. Comparison of methods for separation of sulfide from oxide manganese (%).

Shaking time (min)	Sample 2		Sample 3		Sample 4	
	Mn as sulfide		Mn as sulfide		Mn as sulfide	
	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2
30	0.020		0.024		0.029	
60	0.025	0.022	0.028	0.023	0.033	0.038
90	0.025		0.029		0.033	
120	0.025	0.025	0.028	0.028	0.034	0.033
150	0.025		0.028		0.033	

Method 1: Treated with 30ml of 2% EDTA solution (pH 5~6) and 20ml of 5% H₂O₂ solution.

Method 2: Treated with 10ml of 10% sodium citrate solution (pH 8) and 10ml of 5% H₂O₂ solution.

Table 7. Comparison of methods for extraction of manganese as oxide.

Sample No.	Mn as oxide (%)	
	Method 1*	I-methanol extraction method ²²⁾
1	0.015	0.009
2	0.028	0.025
3	0.012	0.007
4	0.136	0.089

* Shaked for 60min.

出されなかつた。これにより硫化物の分解の完全であることが確認される。

(2) 試料4のEDTA-H₂O₂処理後の残査について、X線回折を行なった結果では、前項6.2の場合と同様酸化物Mnの存在が認められ、酸化物Mnには大きな変化のなかつたことが推察される。

(3) Table 7においては、EDTA-H₂O₂による60min処理後の残査中のMn、すなわち酸化物としてのMnと鋼試料を直接60°Cの14% I-メタノール溶液で処理したあとの残査中のMn、すなわちMnOとしてのMnの定量値を比較して示した。これによれば、試料2の場合、両者の定量値はほぼ一致したが、他の試料ではいずれもI-メタノール抽出法のほうが低値を得た。これはI-メタノール抽出法ではMnOが一部分解する傾向のあることが指摘²¹⁾²²⁾されているので、そのためと考えられる。したがって、著者の用いたEDTA-H₂O₂処理法の値がより真実に近く、信頼性が大であると思う。この比較からもEDTA-H₂O₂処理により、酸化物Mnには変化のないことが推察される。

Table 6および7の結果から、硫化物Mnと酸化物Mnの分離には、EDTA-H₂O₂により1hr処理する方法を採用することとした。クエン酸塩-H₂O₂処理法も硫化物Mnの分解は完全であるが、時間的にやや不利である。

7. マンガンの吸光光度定量

前記5.1の操作によつて各状態別に分離したあと、Mnを現在JISに採用されているNaIO₄酸化吸光光度法²³⁾によつて定量することとした。これを適用するにあたって、操作の一部を改訂したが、そのおもな点はつぎのごとくである。

7.1 前処理

5.1の操作によつて各状態別に分離したあとの溶液中には、EDTA、H₂O₂あるいは沝紙片などを含み、これらは当然Mnの定量の妨害となる。これらを分解、駆除するため、各状態ごとの呈色条件を同一とする目的で、各状態別に分離後の溶液にHNO₃とHClO₄を加え、加熱濃縮白煙処理を行ない、最終的にはいずれもHClO₄酸性溶液とした。この前処理方法はCrを多量に含む試料の場合白煙処理にさいしHClを滴加することにより、Crをも駆除でき、空試験値を下げるができる便利がある。また、HClO₄の共存は別に報告²⁴⁾したように、Mnの呈色の妨害とはならなかつた。

7.2 試薬添加量

JIS²³⁾では水37、H₂SO₄6、H₃PO₄7およびHNO₃10の割合の混酸30mlで鋼試料を分解したのち、水で80mlにうすめ、これに5% NaIO₄溶液10mlを加え、加熱煮沸してMnを呈色させている。本法でもこれに準じH₂SO₄3mlおよびH₃PO₄4mlを加え、Mn呈色時の液量を約80mlとした。ただしHNO₃はMn呈色のためにはとくに必要がないので使用を省略した。また本法の欠点であるMnの呈色速度のおそいのを改善するために、NaIO₄溶液20mlを使用した。

最近AgNO₃共存のもとにNaIO₄でMnを酸化し、呈色速度を迅速化する方法が提案されている²⁵⁾が、前記の方法でも、ほぼその目的が達せられるので採用しなかつた。

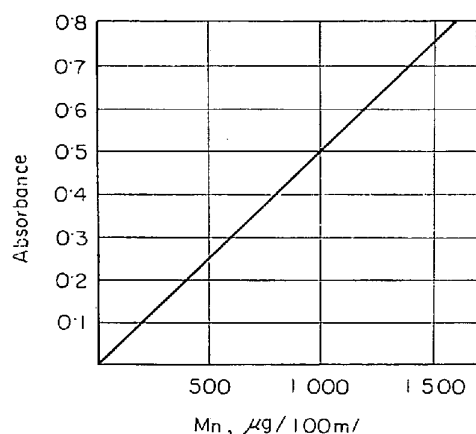


Fig. 2. Calibration curve. Measured in 11 mm ϕ cells at 530 m μ

7.3 検量線

前記 5.2 (6) の操作にしたがって作製した検量線の 1 例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 にみるように呈色感度はあまり大とはいえないが、再現性、安定性とも大で、測定値のバラツキはほとんどない。Fe その他共存成分の影響も少ない。

8. 状態分析結果および考察

Table 1 の 6 試料につき、前記 5.1 および 5.2 の操作により、Mn の状態分析を行ない Table 8 に示す結果が得られた。Table 8 は各 3 回の分析の平均値であるが、いずれもほとんどバラツキがなく、かつ、その合計が Table 1 の Mn の全量の分析値と一致した。

この結果からつぎのことが考察される。

8.1 固溶体としてのマンガン

固溶体として定量された Mn のうちには、Table 4 に示したような、電解抽出残査中に含まれ、メタノールに溶解する、比較的少量の Mn をも含ませてある。この Mn の一部は窒化物ではないかと推察しているが、確認できないので、このような処置をとった。今後さらに検討する予定である。

8.2 セメント中でのマンガン

従来 Mn は Fe_3C 中に濃縮されやすく、多量に固溶するとされ^{9)~10)}、たとえば、1%C のパーライト鋼の場合 Fe_3C 中の Mn は鋼中の Mn 量とともに 4:1 の割合で直線的に増加し、鋼中の Mn が 5% に達すると 20% 以上になる⁹⁾ ともいわれている。しかし今回の状態分析の結果では、Table 8 にみるごとく Fe_3C 中に固溶する Mn はごく少量であつた。従来 Fe_3C 中に Mn がいちじるしく多量に固溶するよういわれたのは、Table 4 に示した電解抽出残査にふくまれた多量の Mn を、 Fe_3C

Table 8. Results of state analysis of manganese in various steels (%)*.

Sample No	Mn as solid solution	Mn cementite	Mn as sulfide	Mn as oxide	Total
1	0.362	0.016	0.028	0.015	0.421
2	0.675	0.024	0.025	0.028	0.752
3	0.420	0.020	0.028	0.012	0.480
4	1.170	0.093	0.033	0.136	1.432
5	0.793	0.035	0.018	0.066	0.912
6	1.170	0.073	0.038	0.123	1.404

* Average of three determinations.

Table 9. Calculation of S as manganese sulfide from Mn as manganese sulfide (%).

Sample No	S as Mn S (A)	S in steel (B)	(A)/(B) \times 100
1	0.017	0.039	43.6
2	0.015	0.026	57.7
3	0.017	0.029	58.6
4	0.019	0.019	100.0
5	0.011	0.013	84.6
6	0.022	0.023	95.7

中の Mn と誤認したのによるのではないかとと思われる。

8.3 硫化物としてのマンガン

硫化物としての Mn を MnS とすれば、Table 8 の硫化物としての Mn 定量結果から、それと対応する S 量を計算すると Table 9 のごとくである。従来鋼中の S の 3 倍以上の Mn が存在すれば、S は 100% MnS の形態となる²⁶⁾ といわれているが、最近の鋼中の硫化物の状態分析結果からの結論では、鋼中の S はいかなる Mn/S 比においても 100% MnS となることはない¹⁷⁾、とのことである。著者の今回の定量結果からみると、そのいずれもが正しくないように思われる。もつとも、MnS の形成に關与する因子は単に Mn/S 比だけではなく、共存成分、熱間加工、熱処理²⁷⁾ など、種々な条件によつて MnS 形成量が左右されるから、一概に既出の報告が誤りであるとは断定できないが、少なくとも Table 9 の数値は、硫化物の抽出、分離に関する検討の過程からみて、信頼性は相当大なるものがあるといえると思う。

8.4 酸化物としてのマンガン

本法による酸化物としての Mn の定量値は、Table 7 に示したように従来の I-メタノール抽出法よりも高値を得る傾向がある。I-メタノール抽出法による MnO の抽出には、かなり問題があるので、本法の値がより信頼性のあることは前述のとおりであるが、それにしても、試料 4 および 6 は意外な高値であつた。しかし、これらはいずれも連鑄材である。連鑄材の場合、とくに Mn 含有量の高い鋼では非金属介在物の量が多く、しかも、その

主成分は Mn-silicate である²³⁾といわれており、事実、試料 6 の場合、Photo. 1 に示したごとく A 系介在物が、かなり多量に認められる。必ずしも過大な値とはいえないように思う。

9. 結 言

市販の炭素鋼および低合金鋼を対象として、Mn の状態分析、すなわち地鉄に固溶した金属状、セメント、硫化物および酸化物としての Mn の、状態別分離ならびに定量法を検討し、鋼試料を NaCl-EDTA 電解液を用いる電解抽出法により分解し、固溶体 Mn と化合物 Mn を分離したのち、化合物 Mn を含む残渣を pH 5~6 の 2% EDTA 溶液で処理し、Fe₃C を分解し分離し、ついで、同じ EDTA 溶液と 5% H₂O₂ 溶液により、硫化物 Mn を分解し酸化物 Mn を残渣として残し、両者を分離する状態別分離法を確立した。また、これら状態別に分離した Mn は、それぞれ NaIO₄ 酸化吸光光度法を適用し定量した。

この検討の過程で、つぎの新しい事実をみいだした。

(1) 電解抽出残渣中に、メタノールに溶解する組成不明の多量の Mn および Fe が存在する。

(2) Fe₃C は従来考えられていた以上に不安定で、2% EDTA 溶液 (pH 5~6) により定量的に分解する。

(3) 硫化物 Mn は 2% EDTA 溶液 (pH 5~6) と 5% H₂O₂ 溶液により定量的に分解する。

(4) 酸化物 Mn はこれらの処理により作用されず、従来の鋼中の非金属介在物定量に用いられる。I-メタノール溶液中におけるよりも安定である。

さらに、このようにして確立した状態分析法により、数種の市販鋼中の Mn の状態分析を行ない、2~3 の興

味ある知見を得た。

文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 287
- 2) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 3) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 796
- 4) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1352
- 5) 若松: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1360
- 6) 若松: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 472
- 7) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 8) E.HOUNDREMONT: Arch. Eisenhüttenw., 18(1944) p. 147
- 9) 佐藤, 西沢: 金属学会誌, 19 (1955), p. 385
- 10) E. C. ROBERTS: Trans. ASM, 50 (1958), p. 138
- 11) 学振編: 鉄鋼と合金元素, 下巻, (1956), p. 180 [誠文堂新光社]
- 12) H. C. CHA, Y. E. SMITH, and L. H. VAN VLACK: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 796
- 13) 石井, 井植田: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 86
- 14) 今井, 増本: 鉄と鋼, 55 (1969), S. 359
- 15) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 68
- 16) 神森, 田口: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 158
- 17) 前川, 志賀: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1263
- 18) G. CHARLOT: 定性分析化学, I (1958), p. 242, p. 279 [共立出版社]
- 19) ASTM Standard, Part 32, (1964), p. 27
- 20) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
- 21) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 新版, 8, (1963), p. 150 [日刊工業新聞社]
- 22) 前川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 381
- 23) JIS, G 1213 (1969)
- 24) 松久, 若松: 学振報告, 19 委 9299 (1971)
- 25) 蔭山, 蔵田, 森: 学振報告, 19 委 9253 (1971)
- 26) 学振編: 鉄鋼と合金元素, 上巻, (1956), p. 498 [誠文堂新光社]
- 27) 細田, 森島, 酒井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 329
- 28) 森, 田中, 平居: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1824