
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)

要旨：

鋼中の硫化物は電解抽出—水素還元法によって定量される。そして確立された分析操作はつぎのようである。鋼試料が 5% Na-citrate+1.2% KBr+2.8% FeSO₄ 電解液 (pH 6.0~6.2) 中で電解され、抽出された残りは MnO を分離するため 10%グリシン溶液 (pH 5.5) で処理された後、H₂ 気流中、700°Cで 4 h 加熱される。その際生成する H₂S と加熱処理後残さ中に残された S とが定量され、それぞれ FeS および MnS として計算される。この分析操作によって、C 鋼または Si 鋼中の FeS と MnS が精度よく定量される。また、高温の 3.3% Si 鋼中における硫化物の挙動に関する研究から、Mn を含有しない鋼では FeS が、0.1%以上の Mn を含有する鋼では MnS が、それぞれ約 900°Cおよび約 1050°Cで析出することがわかった。

Synopsis：

Sulfides in steel are isolated electrolytically and determined by hydrogen reduction 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) and the isolated residues are treated by 10% glycine solution (pH5.5) for the separation of MnO and then they are heated for 4 h at 700°C in H₂ atmosphere. H₂S produced consequentially and S remaining in the residue after heating are determined and calculated as FeS and MnS, respectively. By means of this procedure FeS and MnS in C-steel or Si-steel are determined accurately. The investigation of the behavior of sulfides in 3.3% Si-steel at high temperatures revealed the fact that FeS is precipitated in the Mn-free steel MnS is precipitated in the steel containing more than 0.1% Mn at approximately 900°C and 1050°C, respectively.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

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 hydrogen reduction 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) and the isolated residues are treated by 10% glycine solution (pH 5.5) for the separation of MnO and then they are heated for 4 h at 700°C in H₂ atmosphere. H₂S produced consequentially and S remaining in the residue after heating are determined and calculated as FeS and MnS, respectively.

By means of this procedure FeS and MnS in C-steel or Si-steel are determined accurately. The investigation of the behavior of sulfides in 3.3% Si-steel at high temperatures revealed the fact that FeS is precipitated in the Mn-free steel and MnS is precipitated in the steel containing more than 0.1% Mn at approximately 900°C and 1050°C, respectively.

1. 緒言

最近におけるX線ならびに電子顕微鏡など、分析機器の進歩はめざましく、鋼中に存在する析出物に関する研究も多い。一方、その正確な量を知るため、炭化物、窒化物などについての形態別定量分析も重要視されるようになり、これに関する

報文も多数見受けられる。

しかし、硫化物の分離定量についての報文は少なく、2, 3 散見されるにとどまる。従来の分析法では、鋼中の硫化物を地鉄から電解分離し、Sと結合関係にあるFeとMnを定量し、化学量論的計算から、FeSおよびMnS量を求めている。この場合、酸化物、炭化物、窒化物など硫化物以外のもので、FeまたはMnを含有する構成相は、

* 技術研究所分析研究室主任研究員

** 技術研究所分析研究室

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⁾またはクエン酸アンモニウム溶液法³⁾などの分離方法が開発されたが、鋼中には、FeSやFeOのように単純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で、上記分離方法には、鋼種・鋼歴によりかなりの制約が予想される。

たとえば、FeSとFeOの混合物の場合、Fe定量値からFeS量を求める方法では、まず、FeOとFeSが分離されねばならない。しかしこれは、このような非結合の二元系試料においてすら、必ずしも容易ではない。いま、分析元素にFeの代わりにSを選ぶと、FeSを分析する際、FeOの共存は何らさしつかえない。同様のことがMnSの分析についても言える。しかしこの場合、FeSとMnSが共存すれば、これらを事前に分離しておく必要がある。

本実験では、FeSとMnSを分離するため、H₂気流中におけるそれら硫化物の熱分解温度にかなり差があることに着目し、種々検討を行なって、電解抽出—水素還元法によるFeS、MnSの分離定量方法を確立し、C鋼およびSi鋼に適用して好結果を得た。また、加熱処理における鋼中の硫化物の挙動について実験し、2, 3の知見が得られた。

2. 基礎実験

2.1 試料の準備

実験に使用した試料のうち、FeSおよびMnSは、金属Feまたは金属MnをH₂S気流中、1200°Cで加熱して合成した。なお、このままでは、多量のSが溶け込んでいるので、減圧下、850°Cで再加熱して余分のSを抽出、昇華させ、さらに、CS₂で処理して遊離状のSを除去した。

Mn₂N₃、AlNは金属Mnまたは金属AlをNH₃気流中、670°C、1200°Cでそれぞれ加熱して合成した。MnOはMnCO₃をN₂気流中、1200°Cで熱分解したものである。

(Mn・Fe)SはMnSとFeSの、MnO・SiO₂はMnOとSiO₂の混合物を、N₂気流中、1200~1300°Cで加熱して合成した。なお、MnO・SiO₂の場合、未反応のまま残っているMnOは希HClで処理して除いた。残さ(A)は、0.2N HCl溶液中で、鋼試料(0.3% C, 0.06% Si, 1.0% Mn, 0.003% P, 0.014% S, 0.001% Al, 0.003% N)を電解して得られたものである。その他、FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, C, 窒化フェロクロムおよびフェロマンガンは市販品をそのまま使用した。Table 1 にそれらの化学成分とX線解析結果を示す。

Table 1 Chemical composition and results by X-ray diffraction

Sample	Chemical composition (%)				X-ray diffraction	
Ferrous sulfide	S	34.6			FeS	
Manganese sulfide	S	36.7			MnS	
Double sulfide of ferrous sulfide and manganese sulfide	Mn	28.5	Fe	33.1	(Mn・Fe) S	
	S	35.2				
Aluminum nitride	N	27.0				
Manganese nitride	N	12.1			Mn ₂ N ₃ , Mn ₂ N*	MnO*
Manganese oxide	Mn	75.8			MnO	Mn ₃ O ₄ *
Manganese silicate	Mn	25.2	Si	30.3	MnO・SiO ₂ , SiO ₂	MnO ₂ *
Residue (A)					Fe ₃ C	
Nitrided ferrosilicon	N	21.2			α-Si ₃ N ₄ , β-Si ₃ N ₄ *, Si*	FeSi ₃ , FeSi*
Ferromanganese	C	6.75	Si	0.22		
	Mn	74.3	P	0.30		
	S	0.009				

* a few

2.2 S分析方法⁴⁾

本実験に適用したS分析方法について述べる。
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ャリアーガスとしてN₂またはArガスを使用する。

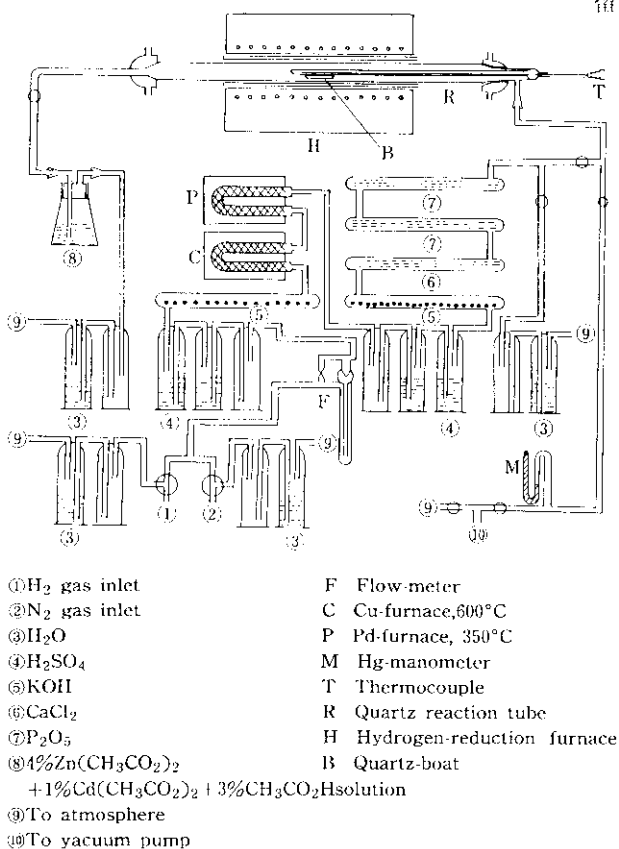


Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus for hydrogen-reduction method

2.3 水素還元法

2.3.1 実験装置と方法

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いる吸収液中に捕捉し、I₂-滴定法(2・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、Fig. 2に示すように、FeSは700°C×3hの処

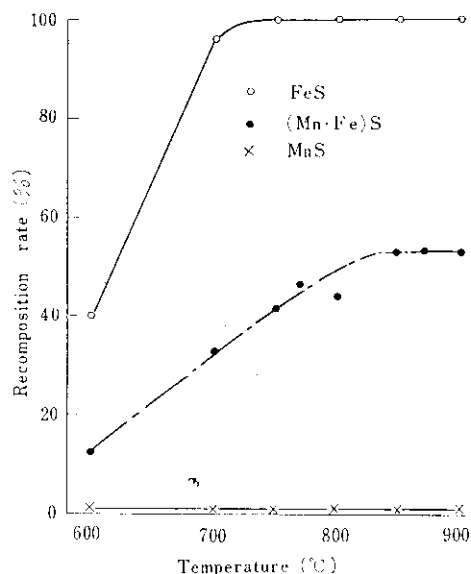


Fig. 2 Effects of heating temperature on sulfide decomposition rate in H₂ atmosphere (sample about 30mg, heating 3h)

$$\text{Decomposition rate (\%)} = \frac{\text{Mg of decomposed sulfide}}{\text{Mg of taken sulfide}} \times 100$$

理で完全に分解するが、MnSは900°Cで加熱しても分解しない。(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と言える。また、該試料をH₂気流中、870°Cで加熱処理してX線解析した結果、金属FeとMnSの2成分だけ同定された。上記2点を併せ考えると、H₂ガスにより(Mn・Fe)S中のFeS部分が分解されて金属FeとH₂Sが生成し、MnS部分は分解されないと推定される。

Table 2 は、試料採取用石英ボートにあらかじめ少量のアスベストを入れ、その上に試料(約30mg)を薄く置いてH₂ガスとの接触をよくし、所定の水素還元処理して得られた結果を表示した

もので、**Fig. 2**の場合(アスベスト使用せず)より、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, Mn₂O₃およびCr₂O₃の共存は本法の障害となる。しかし、その他のものによる妨害は認められない。

FeSとMnOの混合物についてH₂気流中、870°Cで加熱処理した後X線解析した結果、金属FeとMnSが同定された。すなわち、MnOによる妨害は、この処理過程で、



のような反応が進行するためと思われる。

Table 2 Experimental results for sulfides of various type by hydrogen reduction method

Sample	A: S in the taken sample (mg)	Heating in H ₂ atmosphere		Analytical value (mg)		Ratio (%)		
		Temperature (°C)	Time (h)	B: S found in the absorption solution	C: S found in the sample after heating-treatment	$\frac{B}{B+C} \times 100$	$\frac{C}{B+C} \times 100$	$\frac{B+C}{A} \times 100$
FeS	12.6 ₆	650	3	11.6 ₄	0.7 ₇	93.8	6.2	98.0
	12.7 ₃	700	3	12.7 ₂	trace	100.0	0.0	99.9
	12.9 ₅	750	3	12.8 ₂	trace	100.0	0.0	99.0
	13.2 ₀	800	3	13.0 ₈	0.0 ₆	99.5	0.5	99.5
(Mn・Fe)S	13.4 ₇	650	3	4.4 ₂	7.5 ₃	37.0	63.0	88.7
	11.8 ₃	650	5	4.3 ₈	7.0 ₂	38.4	61.6	96.4
	12.8 ₄	700	3	5.6 ₂	7.1 ₆	44.0	56.0	99.5
	12.5 ₅	700	4	6.1 ₃	6.2 ₅	49.5	50.5	98.6
	12.2 ₁	700	5	6.1 ₅	5.9 ₀	51.0	49.0	98.7
	12.5 ₉	750	3	6.4 ₄	6.0 ₅	51.6	48.4	99.2
	12.9 ₇	800	3	6.7 ₂	6.1 ₂	52.3	47.7	99.0
MnS	14.3 ₃	650	3	0.1 ₃	13.3 ₀	1.0	99.0	93.7
	12.8 ₉	700	3	0.0 ₈	12.7 ₂	0.6	99.4	99.3
	12.8 ₉	750	3	0.1 ₃	12.7 ₄	1.0	99.0	99.8
	12.6 ₄	800	3	0.0 ₉	12.3 ₉	0.7	99.3	98.7

Table 3 Effect of diverse materials on the determination of sulfide by hydrogen reduction method

Sulfide	Taken		Added			Heating in H ₂ atmosphere		Analytical value (mg)		Sum of S found
	S in the sulfide (mg)	Material	Weight (mg)	Temperature (°C)	Time (h)	S found in the absorption solution	S found in the sample after heating			
FeS	13.2 ₃	Ferro-manganes	51.4	870	2	4.0 ₉	9.1 ₁	13.2 ₀		
	13.2 ₃	Fe ₂ O ₃	50.0	870	2	12.9 ₇	trace	12.9 ₇		
	13.2 ₃	MnO·SiO ₂	50.0	870	2	12.6 ₂	trace	12.6 ₂		
	13.2 ₄	Residue(A)	50.0	870	2	13.2 ₅	0.1 ₃	13.3 ₈		
	11.4 ₅	MnO	28.9	700	4	7.0 ₁	4.4 ₁	11.4 ₂		
	11.4 ₂	Mn ₂ N ₃	33.9	700	4	2.1 ₆	9.3 ₃	11.4 ₉		
	11.5 ₂	Cr ₂ O ₃	28.5	700	4	8.4 ₇	2.4 ₃	10.9 ₀		
	10.9 ₈	AlN	30.3	700	4	10.8 ₉	trace	10.8 ₉		
10.9 ₈	C	30.2	700	4	10.9 ₂	trace	10.9 ₂			
MnS	12.3 ₀	MnO	30.8	850	2	0.0 ₅	12.2 ₁	12.2 ₆		
	11.0 ₆	Mn ₂ N ₃	31.3	700	4	trace	10.5 ₅	10.5 ₅		
	11.1 ₇	MnO·SiO ₂	31.0	700	4	trace	10.9 ₇	10.9 ₇		
	11.2 ₅	FeO	29.9	700	4	trace	11.0 ₂	11.0 ₂		
	11.4 ₇	Cr ₂ O ₃	29.5	700	4	0.0 ₃	10.9 ₇	11.0 ₀		
	11.3 ₂	AlN	30.1	700	4	trace	10.6 ₄	10.6 ₄		
	11.0 ₆	Nitrided ferrosilicon	34.9	700	4	trace	10.7 ₈	10.7 ₈		
	11.0 ₆	C	10.0	700	4	0.0 ₈	10.5 ₇	10.6 ₅		

2.4 グリシン溶液による硫

化物とMnOの分離

前の実験で、MnOは本法の障害となることから明らかになった。Kochら²⁾は、硫化物からMnOを分離するためグリシン溶液を使用した。実験方法の概要を述べると、グリシン溶液20mlを100ml丸底フラスコに入れ、逆流冷却器を付し、100°Cに加熱し、溶液中にN₂気流を通過して脱酸素してから手早く試料を投入し、N₂雰囲気中で所定時間100°Cに保持した後、不溶性残分をアスベストを用いて吸引ろ別する。

Table 4およびFig. 3 (a, b)に示す実験結果からわかるように、金属MnおよびMnOは16%グリシン溶液に容易に溶解する。しかし、FeSは難溶性である。(Mn·Fe)SとMnSは若干溶け、その量はグリシン濃度、溶液のpHなどに影響される。これらを考慮し、硫化物からMnOを分離するためには、10%グリシン溶液(pH 5.5)を用

Table 4 Solubility of some materials in 16% glycine solution (pH 6)

Treating time (min)	Material	Taken (mg)	Solubility (%)
7	MnO	20.5	99.9
	MnO·SiO ₂	13.9	1.6
	FeO	20.4	3.8
	Electrolytic manganese	20.6	100.0
	Electrolytic iron	20.6	3.5
	Ferromanganese	20.3	49.5
	MnO·SiO ₂	11.4	0.9
30	FeO	20.0	5.4
	Electrolytic iron	20.4	7.1
	Ferromanganese	20.1	83.9

Solubility (%)

$$= \left(1 - \frac{\text{Mg of insoluble residue}}{\text{Mg of taken sample}} \right) \times 100$$

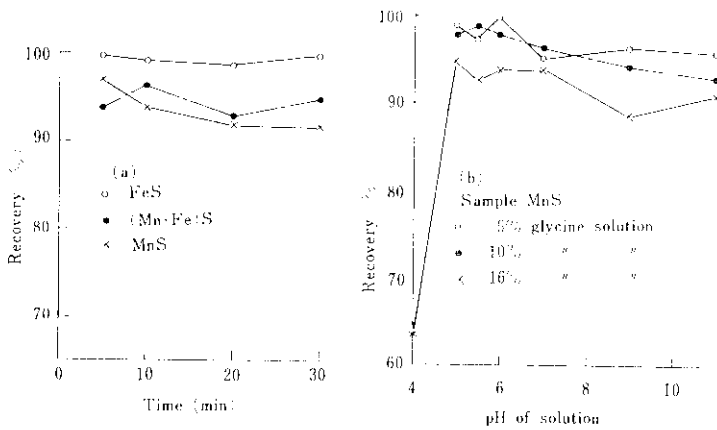


Fig. 3 Variation of recovery with change of the treating condition by glycine solution (sample 20—30mg)

- (a) Effect of treating time (16% glycine solution, pH 6.0)
- (b) Effect of pH of glycine solution (treating time, 10min)

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{Mg of insoluble residue}}{\text{Mg of taken sample}} \times 100$$

いて10min間処理するとよいと思われる。

2.5 電解液の選定

水溶液中における FeS および MnS の安定度は必ずしも高くないので、電解液の選定には特に慎

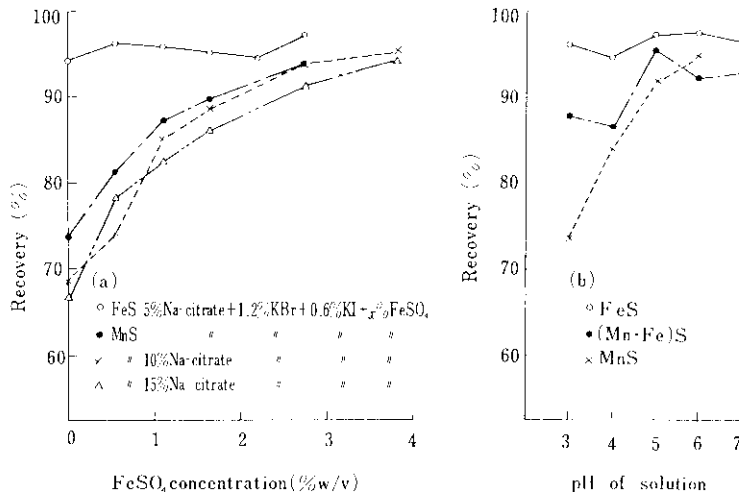


Fig. 4 Variation of recovery with composition and pH of immersing solution (sample 40 mg, immersing time 20h)

- (a) Effect of FeSO₄ concentration (pH 6.0)
- (b) Effect pH of solution (5% Na-citrate + 1.2% KBr + 0.6% KI + 2.8% FeSO₄)

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{Mg of insoluble residue}}{\text{Mg of taken sample}} \times 100$$

重さが要求される。従来、硫化物の電解抽出にクエン酸ナトリウム系溶液の使用が多く、中村³⁾は、適量の Fe²⁺ イオンをこれに付加した電解液は、硫化物を侵す作用が少ないと述べた。これに関し、合成硫化物について浸漬実験した結果、Fig.4 (a, b) に示すように FeS については、回収率は 100% 近い値を示し、浸漬液の組成または pH による差は認められない。MnS はやや不安定で、FeSO₄ の濃度、pH などにより、回収率に差が見られる。

(Mn·Fe)S は FeS と MnS との中間程度と見られ、けっきょく、溶液の FeSO₄ 濃度および pH が高いほど、回収率はよい

と言えるが、水酸化物沈澱生成と電解時の試片の電位との関連性を考慮し、電解液として、5%クエン酸ナトリウム+1.2% KBr+0.6% KI+2.8% FeSO₄ 水溶液 (pH 6.0) がよいと考え、実際試料

の電解に使用したところ、陽極(試片)に S が析出し、あとで行なう S 定量の障害となるのがわかったので、上記液組成から KI 成分を省くことにした。

2.6 洗浄液の選定

硫化物のうち、最も安定度が低いと思われる MnS を用いて実験した。試料をろ過器(グーチるつばにアスベスト使用)に取り、所定の溶液で15回洗浄し、不溶性残分を分析して回収率を求めた結果を Table 5 に、また、これとは別に行なった浸漬実験結果を Table 6 に示す。Table 5, 6 から、残さの洗浄液として、2%クエン酸ナトリウム溶液 (pH 9)、蒸留水、

(pH 9), アルコールなどがよいと思われる。なお, N₂ 気流を通過して洗浄液または浸漬液の脱

酸素を行なうと, 回収率をよくする上で効果があった。

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

Washing solution	pH	Recovery
2% ammonium citrate	7	86.3
	8	90.2
	9	91.4
	10	90.7
2% sodium citrate	7	89.7
	8	91.9
	9	93.4
	10	93.6
Distilled water	7	92.9
	8	94.1
	9	95.1
	10	94.8

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{Mg of insoluble residue}}{\text{Mg of taken sample}} \times 100$$

Table 6 Recovery of MnS after immersion (immersing time, 20h, sample MnS 30mg)

Solution	Recovery (%)
Alcohol	97.8
Alcohol-Water (1+1)	69.9
Distilled water*	96.9

Stream of nitrogen was passed through the solution during immersing treatment

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{Mg of insoluble residue}}{\text{Mg of taken sample}} \times 100$$

3. 鋼中の FeS, MnS の分離定量

3.1 試料の製造

小型実験炉によって, **Table 7** に示す成分の鋼塊 (重量20kg) を溶製し, 表面のスケールを除去し, 15mmφ の丸棒に鍛造した後, 表面を切削し

Table 7 Chemical composition of Fe-Mn-S system steel samples (wt %)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	
A	1	0.16	0.28	0.20	0.005	0.036	0.001	0.0107	0.0189
	2	0.14	0.27	0.50	0.006	0.036	0.001	0.0092	0.0158
	3	0.14	0.32	0.91	0.007	0.035	0.001	0.0109	0.0103
	4	0.17	0.34	1.29	0.007	0.036	0.001	0.0099	0.0066
	5	0.14	0.35	1.62	0.009	0.034	0.001	0.0109	0.0067
B	6	0.18	0.31	0.20	0.006	0.065	0.001	0.0099	0.0119
	7	0.16	0.32	0.24	0.003	0.059	trace	0.0076	0.0175
	8	0.16	0.32	0.48	0.002	0.060	0.001	0.0083	0.0103
	9	0.16	0.32	0.88	0.003	0.048	0.001	0.0091	0.0113
	10	0.16	0.32	1.21	0.003	0.061	0.001	0.0099	0.0089
	11	0.14	0.28	1.46	0.002	0.061	0.001	0.0095	0.0082
C	12	0.17	0.34	0.21	0.008	0.115	0.001	0.0108	0.0154
	13	0.16	0.27	0.48	0.008	0.120	0.001	0.0094	0.0230
	14	0.15	0.29	0.91	0.007	0.113	0.001	0.0095	0.0087
	15	0.13	0.26	1.24	0.011	0.112	0.001	0.0099	0.0108
	16	0.15	0.26	1.46	0.007	0.112	trace	0.0089	0.0079
D	17	0.16	0.56	0.48	0.008	0.062	trace	0.0088	0.0094
	18	0.32	0.34	0.53	0.007	0.062	0.001	0.0096	0.0127
	19	0.62	0.34	0.55	0.006	0.063	trace	0.0089	0.0093

て寸法 12mm ϕ × 70mm の試片に仕上げて電解に供した。

3.2 実験方法

Koch-Sundermann 式縦型電解槽を用い、陽極液に 5%クエン酸ナトリウム + 1.2% KBr + 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ろ別し、2%クエン酸ナトリウム溶液 (pH 9), 蒸留水 (pH 9) の順によく洗浄する。残さを 10%グリシン溶液 (pH 5.5) で処理 (2.4 参照) し、2%グリシン溶液 (pH 5.5), 蒸留水 (pH 9), アルコールの順に洗浄し、乾燥後、アスベストと共に石英ボートに移し、H₂気流中、700°C で 4 時間加熱処理し、2.3.1 に述べた実験方法により、FeS と MnS を分別定量する。MnO を含有しない試料では、グリシン溶液処理を省略する。な

お、電解液、洗浄液 (アルコールは除く) は、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、種々不都合が生ずる。この場合、両極室隔壁板 (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、上記電解条件で行なう場合、電解終期には、陰極液の pH は 13 以上に上昇したが、陽極液の pH は、電解中、6.0~6.4 の範囲内に保持できた。

3.3 実験結果

Fe-Mn-S 三元系試料 (成分は Table 7 参照) について、FeS 型の S (S_{as FeS}) と MnS 型の S (S_{as MnS}) を分離定量した結果、Table 8 に示すように、S_{as FeS} と S_{as MnS} の和は母材の全 S 量とよく一致しており、本法による硫化物の電解抽

Table 8 Analytical results for Fe-Mn-S system steel samples, as forged (wt % in steel)

Sample No.	Taken (mg)	S _{as FeS}	S _{as MnS}	Sum of S _{as FeS} and MnS	Total S in steel*	
A	1	18.040	0.007	0.0025	0.032	0.036
	2	16.291	0.007	0.028	0.035	0.036
	3	17.161	0.005	0.031	0.036	0.035
	4	17.849	0.002	0.032	0.034	0.036
	5	18.497	0.004	0.034	0.038	0.034
B	6	18.607	0.013	0.044	0.057	0.065
	7	22.279	0.009	0.050	0.059	0.059
	8	19.947	0.007	0.057	0.064	0.060
	9	17.582	0.005	0.044	0.049	0.048
	10	20.007	0.006	0.056	0.062	0.061
	11	18.266	0.004	0.059	0.063	0.061
C	12	17.855	0.036	0.081	0.117	0.115
	13	19.105	0.010	0.103	0.113	0.120
	14	18.864	0.006	0.106	0.112	0.113
	15	17.685	0.007	0.107	0.114	0.112
	16	17.555	0.006	0.111	0.117	0.112
D	17	20.642	0.008	0.050	0.058	0.062
	18	19.168	0.007	0.052	0.059	0.062
	19	18.205	0.012	0.057	0.069	0.063

* By combustion-volumetric method

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、両者にはつき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では Mn 含有量が多いものほど、Mn/S 値が等しい試料では S 含有量が多いものほど、全硫化物中における MnS の占有率は高い。しかし、それには限界値らしきものが認められ、たとえ Mn/S 値が十分大きくても、100% MnS ということはなかった。

つぎに、電解残さの構成成分の形態が、グリシン溶液処理、水素還元処理過程でどのように変化

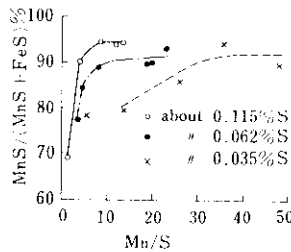


Fig. 5 Lots of MnS/(MnS+FeS) vs. Mn/S for Fe-Mn-S system steel samples, as forged

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解することがわかる。試料 No. C12, 15 では、若干量の FeS が定量された (Table 8 参照) が、電解残さの X 線解析では FeS は同定されなかった。(Table 9 参照) これは、(Mn・Fe)S 中の Fe 量が少いと、X 線的には MnS と区別し難いということによるのであろう。

4. 加熱処理における鋼中の硫化物の挙動

4.1 試料の製造

前に述べた 3・1 の製造方法に準ずる。ただし異なる点は、

- (1) 真空炉により 4 kg 鋼塊を溶製し
- (2) 16mmφ×105mm の丸棒を製作して所定の熱処理を施し
- (3) 寸法 11mmφ×75mm の電解試片を製作した

である。その化学成分を Table 10 に示す。

Table 9 Change in composition of isolated residues with glycine solution treatment of hydrogen reduction treatment

Sample No.	Specimen used for X-ray diffraction	FeS	αMnS	(Mn・Fe)S	Fe ₃ C	MnO	αFe
C12	Specimen (A): electrolytic isolation residue from steel sample	n, d	n, d	+++	+++	++	n, d
	Specimen (B): specimen (A) was treated at 100°C for 10min in 10% glycine solution (pH 5.5)	n, d	n, d	+++	+++	+	n, d
	Specimen (C): specimen (B) was heated at 700°C for 4h in H ₂ atmosphere	n, d	+++	n, d	+	n, d	+++
C15	Specimen (A)	n, d	+++	n, d	+	n, d	n, d
	Specimen (B)	n, d	+++	n, d	n, d	n, d	n, d
	Specimen (C)	n, d	+++	n, d	n, d	n, d	++

Relative intensity of X-ray

+++ : strong, ++ : medium, + : weak
n, d : not detected

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

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	
S	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
	22	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

4・2 実験方法と結果

Ar 気流中、1300°C×0.5h, WC したのち、850~1200°C×0.5h, WC した試料を用い、3・2 に述べた実験方法によって硫化物を分析して、加熱処理における Si 鋼中の硫化物の挙動について

調査した結果、Fig. 6 に示すように、Mn を含有しない鋼では、850~950°C で FeS の析出が見られる。0.1%Mn が入ると、FeS に代って MnS が析出し、その量は1050°C 付近で最も多い。Mn 含有量が多くなるにしたがい、全温度範囲にわたって多量の MnS が析出するのが認められる。

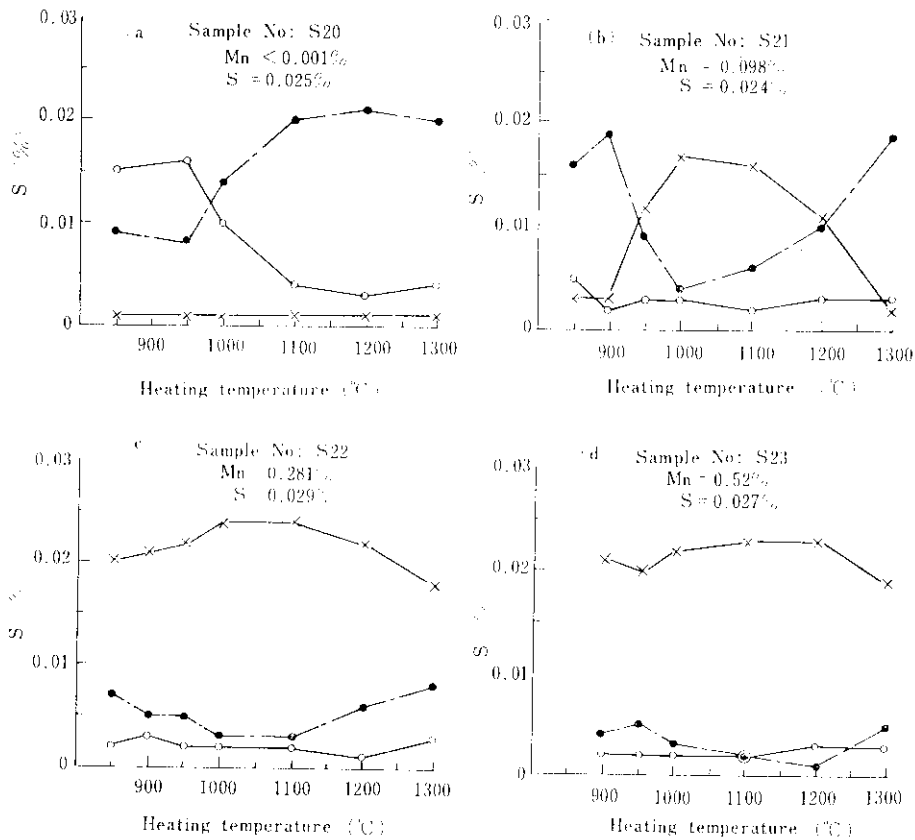


Fig. 6 Experimental results for the behavior of sulfides in 3.3% Si steel under heating treatment (heating, 30min)

○ wt% of S as FeS in steel

● wt% of S as MnS in steel

× (wt% of S in steel) = [(wt% of S as FeS in steel) + (wt% of S as MnS in steel)]

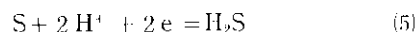
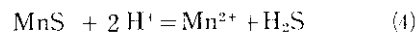
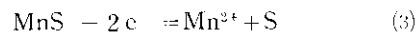
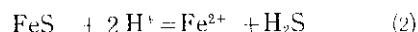
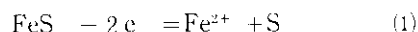
3. 25% S鋼におけるSの溶解度に関しては, N. G. Ainslie らの²⁾の研究があり, 彼らが得た Fe-S 二元系状態図および MnS の溶解度積 (K_{sp}) の実験式

$$\log K_{sp} = \log [\%Mn] \cdot [\%S] \\ = -5560/T + 0.72 \quad (1000 \sim 1200^\circ\text{C})$$

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

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 $pH_{\text{図}}^{(9)}$ を参照して電解時の反応を推定すると,



が考えられる。

Fig. 7 は C鋼および3% Si鋼について, ホテ

Table 11 Comparison between Ainslie et al's experimental data (S_1 , S_2) and values obtained by residue analysis (S_3) for solid solubility of S in Sisteel

Sample No.	S 20		S 21		S 22		S 23	
	S_1	S_3	S_2	S_3	S_2	S_3	S_2	S_3
Solid solubility	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Heat-treatment								
1300°C×0.5h, WC	0.10	0.020	0.016	0.019	0.005	0.008	0.003	0.005
1300°C×0.5h, WC → 1200°C×0.5h, WC	0.12	0.021	0.009	0.010	0.003	0.006	0.002	0.001
" → 1100°C×0.5h, "	0.08	0.020	0.005	0.006	0.002	0.003	0.001	0.002
" → 1000°C×0.5h, "	0.05	0.014	0.002	0.004	0.001	0.003	0.000	0.003

$$S_3 (\%) = (\% \text{ of S in steel}) - \{ (\% \text{ of } S_{as-FeS} \text{ in steel}) + (\% \text{ of } S_{as-MnS} \text{ in steel}) \}$$

を仮りに固溶型のS (S_3 と略記する)量と考えて, S_1 または S_2 と S_3 の各値を比較すると, **Table 11** に示すように,

(1) Mn を含有しない試料 (No S 20) について

は, 前に述べた状態図からの S_1 量は硫化物分析による S_3 量よりはるかに大きい

(2) Mn を含有する試料 (No S 21-23) では溶解度積からの S_2 量は, S_3 量とよく一致する結果が得られた。なお, **Table 11** に記入した S_2 値は, 試料に含有される Mn はすべて地鉄に溶けているものと仮定して得た計算値である。

5. 誤差要因と分析精度

試料の電解においては, 硫化物は定量的に抽出され, かつ, 形態上の変化があってはならない。このため, 合成試料により電解液の組成, pH などにつき詳細に検討したが, さらに, 電解における硫化物の挙動を吟味し, 分析値に及ぼす影響について若干の考察を試みる。

ンシヨスタットを使用して測定した分極曲線の一例であって, これらの鋼種では比較的低い電位で電解されることがわかる。したがって, (1), (3)式に示されるような硫化物の分解はまずないと思われる。このことは残さ分析によるS定量値が母材の全S量とよく一致する (**Table 8** 参照) ことから首肯される。(2), (4), (5)式による反応で生成する H_2S は, 電解液中の Fe^{2+} イオンにより FeS を沈澱し残さ中に入る。もちろん一定の溶解度があるので生成した H_2S の全量は沈澱しない。この場合, Fe^{2+} イオンは Mn^{2+} イオンに比べ圧倒的に多く, しかも FeS の溶解度積は MnS のそれより小さいため, MnS の沈澱生成は考えられない。したがって, 反応式 (4), (5) は鋼中の S_{as-MnS} または固溶しているSが S_{as-FeS} として誤って定量される可能性があることを示している。これは重要なことであるが, 分析結果を見れば明らかのように, Mn含有量の高い試料における S_{as-FeS} 定量値が非常に低いこと (**Table 8**, **Fig. 6** (c, d) 参照) およびMnを含まないSi鋼中の S_{as-FeS} 定量値

がその加熱処理温度に対して相関性のある結果を示していること (Fig. 6 (a) 参照) から、上に述べたような FeS の沈澱生成はなかったと判断してよいと考えられる。鋼中に溶解している S を通常の S と同一に扱うことはできないが、(5) 式の反応は低電位、低 pH 領域で進行することから、電解酸化 ((1), (3) 式) による硫化物の分解を防止することのみを考えて、電解試片の電位を低くすることには問題があるように思われる。すなわち、理論的には硫化物の酸化電位と S の還元電位を考慮した定電位電解が望ましい。

鋼中の S が電解により単体の S として遊離されて残さ中に入った場合、硫化物分析値に影響を与えるかどうかを確認するため、FeO と S (市販品) の混合試料を用いて実験した結果、Table 12 に示すように、 H_2 気流中、 $70\sim 110^\circ C$ に加熱すると、試料中の S はその大部分が昇華し、その際 H_2S の生成は認められなかった。したがって、少量の S の共存は硫化物分析において問題ないと思

Table 12 Experimental results for the behavior of S under heating treatment in H_2 atmosphere (heating, 0.5h)

Heating temperature ($^\circ C$)	Mixture sample		Found S (mg)	
	S (mg)	FeO (mg)	Ⓐ	Ⓑ
70	10.8	19.7	trace	0.02
90	10.9	20.8	trace	0.05
110	9.7	20.3	trace	0.04

Ⓐ: S in H_2S formed during heating treatment (by I_2 -titration method)

Ⓑ: S remained in sample after heating treatment (by gravimetric method)

Table 13 Reproducibility

Sample No.	Taken (g)	Analytical value (% in steel)		Referenc	
		S as FeS	S as MnS		
C 12	17.855	0.036	0.081	as forged	
	16.823	0.038	0.083		
C 15	17.685	0.007	0.107		
	18.752	0.004	0.112		
S 21	10.271	0.003	0.017		1300 $^\circ C \times 0.5h, WC$
	10.565	0.004	0.016		..
S 24	14.688	0.002	0.008	1000 $^\circ C \times 0.5h, WC$	
	7.811	0.003	0.008		

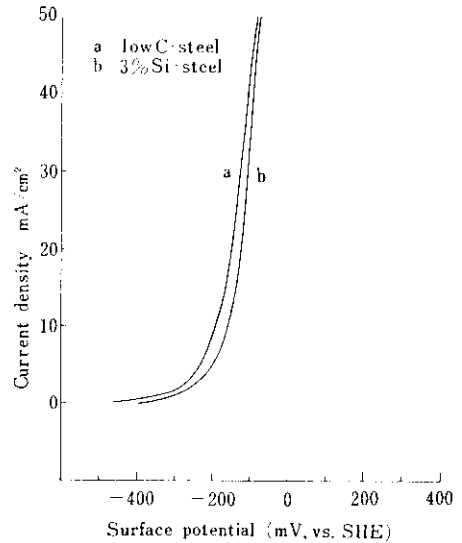


Fig. 7 Relation between current density and surface potential in 5% Na-citrate + 1.2% KBr + 2.8% $FeSO_4$ solution (pH6.2)

われる。

C鋼および Si鋼については本法によって精度よく分析でき再現性もよい (Table 13 参照)。しかし、極低 C鋼 (<0.02% C) では電解が孔食状で不均一であるため、残さからの S 定値は母材の S 量に比べて低くばらつきも大きかった。したがってこのような鋼種については、なお問題が残されている。

6. 総括

電解抽出-水素還元法による鋼中の FeS, MnS の分離定量法および加熱処理における硫化物の挙

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% クエン酸ナトリウム + 1.2% KBr + 2.8% FeSO_4 (pH6.0~6.2) がよい。
- (2) H_2 気流中、700°C 加熱処理によって、単独に、または MnS 中に溶解して存在する FeS は、金属 Fe に還元され、 H_2S が生成する。この H_2S を定量して FeS 値に換算する。 MnS はこの加熱処理により分解されないので、処理後の試料の残留 S を定量し、 MnS 値に換算する。 MnO 、 Mn_2N_3 および Cr_2O_3 の共存は本法の妨害となる。 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3C 、 AlN 、 Si_3N_4 および $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ は共存してもさしつかえない。
- (3) 10% グリシン溶液 (pH 5.5) により、 MnO

は硫化物から分離できる。

- (4) $\text{Fe} \cdot \text{Mn} - \text{S}$ 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、明確な相関性があった。また、 Mn 含有鋼には、 FeS が単独ではなく MnS 中に溶解して存在することが、残さの X 線解析と化学分析からわかった。
- (5) 3.3% Si 鋼について、加熱処理における硫化物の挙動を調査した。 Mn を含有しない Si 鋼の場合、850~950°C で FeS の析出が見られ、 Mn が入ると、 FeS に代って MnS が析出するが、その量は 1050°C 付近で最も多い。また、残さからの S 分析値と母材中の全 S 量との差を仮りに地鉄中の固溶型の S 量と考え、N. G. Ainslie らの結果と比較した。

参 考 文 献

- 1) W. Koch und E. Artnen : Arch. Eisenhüttenw., **29** (1958) 12, 737
- 2) P. Klinger und W. Koch : Arch. Eisenhüttenw., **11** (1938) 11, 569
- 3) 中村正十 : 鋼管技報, **13** (1952) 159
- 4) 学振19委 : 鉄鋼分析化学全書(4), (1963) 257
- 5) N. G. Ainslie and A. U. Seybolt : J. Iron & Steel Inst., **194** (1960) 3, 341
- 6) J. Horváth and M. Novák : Corrosion Science, **4** (1964) 2, 159