

# 銑鐵中硫黃に就て

長谷川 熊彦

## ABSTRACTS.

ON THE SULPHUR IN PIG-IRON. Kumahiko Hasegawa, *Kogakuhakushi*. The writer and R. Ishiga and T. Naito contributed a paper to this Journal in Dec. 1925, under the heading "On the Quantitative Analysis of Sulphur in Iron and Steel". The chief points in that paper are: (1) The total sulphur in pig-iron is determined by the gravimetric method, the sample being oxidized by nitric acid, while the volumetric method, dissolving at reducing condition, sometimes does not give the total amount of sulphur. (2) The solubility of the compound of sulphur in pig-iron depends not on the quantity of sulphur but on the manganese content. (3) In pig-iron with a low manganese content, such as less than 0.3% of manganese, an insoluble compound is always formed, but it may be rendered soluble by the application of heat.

The paper also treats of the insoluble sulphur compound formed in grey pig-iron containing less than 0.3% of manganese but with a specially high content of silicon. This compound is decomposed by adding manganese when the sample is in a molten state, according to metallurgical reaction, and unstable under annealing, showing decomposition at 600c-900c. Many samples are prepared by melting white and grey pig-iron under the different compositions of Mn., Si. and S., and chemical analyses, microscopical examinations and heat treatments were carried out in order to find the kinds of sulphur occurring in those samples. Well-known compounds of sulphur in iron are FeS or MnS, both being distinguishable under the microscope. An insoluble sulphur compound is neither FeS nor MnS, but is only formed when Fe<sub>3</sub>C, FeS and Fe<sub>3</sub>Si are intermixed, and is probably a complex compound. This hypothetical compound may occur in a state of solid solution or separate structure, both being unstable. Remelted pig-iron shows a quite different state from the original one.

目	次
1. 緒言	4. 實驗結果の考察
2. 實驗試料	5. 總括
3. 實驗	

### 1. 緒言

著者、石賀亮教氏及び内藤達氏は「鐵鋼中硫黃定量分析法に就て」本誌十一年十二號に實驗結果を發表した事がある。其結果の要點は銑鐵中硫黃分析に當つて酸化法による重量分析法は全硫黃を決定し得るも還元法による容量法は時として一部の硫黃のみに決定し全硫黃とならぬ事、此現象は還元状態に於ける酸に對する硫黃化合物の溶解度に差ある事、此溶解度は硫黃含量の如何によらず滿俺量に

より著しく變化する事、同一試料を燒鈍する時は溶解度を増加する事、鋼の場合には此現象起らぬ事等を嚴密なる研究分析法により證明した。本編は其續稿にして前編に述べ來れる現象を説明するために顯微鏡検査を繰返し又必要なる試料を熔製し熱處理、分析等により一層確め銑鐵中硫黃化合物を推理せるものである。

鐵及び鋼中に存在する硫黃は鐵と化合して  $FeS$  となり同時に鐵以外の不純物により變ず可きである。滿俺と同時に硫黃存する時は  $MnS$  となる事も已知の事實で  $FeS$  及  $Mn$  存在する時は兩硫化物の化合親和力の差により  $MnS$  に變ずるが故である。銑鐵中に有ては炭素多量なるため必ず  $Fe_3C$  を生じ而も珪素の多少により其存在不安定である。 $FeS$  は波來土と密接なる關係を有して存在するが故に滿俺少き銑鐵の凝固状態に於て複雑なる化合物を作り得。此化合物は恐らく  $FeS$ ,  $Fe_2Si$ ,  $Fe_3C$  の間に生ずる復化合物ならん。燒鈍により此化合物は分解し易き状態に移り。酸に對する溶解力を著しく増加する。以上の理由によつて滿俺 0.3% 以下の鼠銑に於ては硫黃分析に當り還元法を採用するは不可能である、若し工業分析として必要なる場合には豫め、 $900^{\circ}C$  に於て1時間以上充分燒鈍すれば差支ない。

### 2. 實驗試料

實驗に供したる試料は第1表の通りである。

第1表 實驗試料

	T.C	G.C	C.C	Si	Mn	P	
H <sub>1</sub>	3.726	3.623	0.133	2.825	0.145	0.056	鼠銑鐵
H <sub>2</sub>	3.779	3.460	0.319	3.594	0.204	0.066	"
HS <sub>1</sub>	4.229	3.645	0.584	2.996	0.845	0.061	"
HS <sub>2</sub>	3.947	3.163	0.784	2.120	0.909	0.062	"
HS <sub>3</sub>	3.919	3.595	0.324	3.280	0.515	0.019	"
P	3.76	—	—	2.92	0.17	0.114	"
Q	3.71	—	—	3.64	0.18	0.12	"
R	3.54	—	—	4.39	0.20	0.123	"
雜試料							
電解鐵		Fe 99.9	C 0.01	S 0.026			
白銑鐵		Si 0.20	Mn 0.182	S 0.06			
フェロシリコン		82					
滿俺			99				

### 3. 實驗

i. 鼠銑鐵分析: 特に精密分析によりたるものにして硫黃分析には酸化法は亞鉛還元法を採用し還元法には炭酸瓦斯通過 1/2 鹽酸使用とし製鐵所式装置による。硫黃定量結果は第2表に示せり。

ii. 鼠銑熱處理及顯微鏡検査

鼠銑 5種 30個に對し熱處理をなし硫黄化合物、波來土、黑鉛、セメントイトを検査せり。其結果第2表及第3表の通りである。但し燒鈍加熱は1時間とした。顯微鏡検査に當ては主として微晶の形狀、色彩等を類別鑑識するを要するため3mm對物鏡を主として使用し黑鉛、波來土に對しては8mmを用ひた。

iii. 第1回溶解實驗

自製クリプトル抵抗坩堝爐を用ひ鼠銑 H<sub>1</sub> 試料 1回 150gr を溶解し夫々豫め準備せる硫化鐵 (FeS) を適當に追加し硫黄成分の相違せる試料を作り分析及び顯微鏡検査を行へり。但し此場合用ひたる FeS は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と S とを混合し溶解反應せしめて作れるものにして S 約 33% あり。第4表は實驗の結果を示せり。

iv. 第2回溶解實驗

前同様の装置により白銑試料 1回 200gr を溶解し夫々珪素鐵を追加し珪素含量の異なる試料を作り前同様に分析及び顯微鏡検査を行ふ。第5表は實驗の結果を示す。

v. 第3回溶解實驗

前同様電解鐵に硫化鐵を混じて溶解し純鐵に硫黄含量を増加す。別に白銑に硫化鐵及び滿俺を變化せしめて溶解し前同様分析並に組織を検査し第6表を得。FeS, MnS の組織を區別し得た。

vi. 第4回溶解實驗

前同様に鼠銑 H<sub>1</sub> 試料を溶解し滿俺を追加し不溶解性硫黄の溶解性に變ずる事を確む。第7表は此結果を示す。

vii. 熱處理による硫黄化合物の變化

前編に於て既に此事實を説明せしも更に第2項實驗として次の事實を確めた。

H<sub>1</sub> 銑鐵鑽穴試料 10gr を管形電氣爐内にて窒素瓦斯を充し2時間連續加熱燒鈍後還元法により硫黄化合物の溶解狀體を實驗せし結果は次の通りである。

溫度	500	600	700	800
S (b) %	0.0015	0.010	0.0115	0.0115
S (a)	全硫黄	0.023 %		

次に 600°C にて同様實驗を行ひ時間の影響を確めた。

時間	2	5	10 時
S (b) %	0.0015	0.01	0.016

次に塊狀試料に就て同様實驗を行ひし結果次の通りである。

處理試料 (第2表通)

	H <sub>1</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>111</sub>	H <sub>1111</sub>	HH <sub>1</sub>	HH <sub>11</sub>
S (b) %	0.002	0.004	0.007	0.0075	0.003	0.0035
	H <sub>2</sub>	H <sub>22</sub>	H <sub>222</sub>	H <sub>2222</sub>	HH <sub>2</sub>	HH <sub>22</sub>
S (b) %	0.027	0.025	0.027	0.052	0.031	0.026

第 2 表 (A) 鼠銑鐵試料化學成分及燒鈍の影響

	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	HS <sub>1</sub>	HS <sub>2</sub>	HS <sub>3</sub>
T. C	3.76 (5)	3.779 (4)	4.229 (1)	3.947 (2)	3.919 (3)
G. C	3.623 (2)	3.460 (2)	3.645 (1)	3.163 (5)	3.595 (3)
C. C	0.133 (1)	0.319 (2)	0.584 (4)	0.784 (5)	0.324 (3)
Si	2.825 (4)	3.594 (1)	2.996 (3)	2.120 (5)	3.280 (2)
Mn	0.145 (5)	0.204 (4)	0.845 (2)	0.909 (1)	0.515 (3)
P	0.056 (4)	0.066 (1)	0.061 (3)	0.062 (2)	0.019 (5)
S (a)	0.023 (4)	0.067 (1)	0.024 (3)	0.030 (2)	0.007 (5)
S (b)	0.002 (5)	0.027 (2)	0.022 (3)	0.029 (1)	0.005 (4)
$S \frac{a-b}{a} \times 100$	91.3 (1)	59.5 (2)	8.3 (4)	3.3 (5)	28.5 (3)
黒鉛の太さ	大	少	中	小	大
黒鉛共析晶	少	最多	多	多	無
波來土	少	少	多	多	最多
700°C 1時間加熱により 波來土の膨脹分離	H <sub>11</sub> 良	H <sub>22</sub> 良	HS <sub>11</sub> 不	HS <sub>22</sub> 不	HS <sub>33</sub> 稍良
800°C 加熱同上	H <sub>111</sub> 完	H <sub>222</sub> 完	HS <sub>111</sub> 稍良	HS <sub>222</sub> 不	HS <sub>333</sub> 良
900°C 加熱同上	H <sub>1111</sub> 完	H <sub>2222</sub> 完	HS <sub>1111</sub> 稍完	HS <sub>2222</sub> 良	HS <sub>3333</sub> 完
800°C より水中急冷し セメントイト組織	HH <sub>1</sub> 少	HH <sub>2</sub> 少	HHS <sub>1</sub> 少	HHS <sub>2</sub> 波來土 及 セメントイト	HHS <sub>3</sub> 波來土 及 セメントイト
同上處理後 300°C 加熱 爐中冷却によりセメント イト集合の順位	HH <sub>11</sub> (4)	HH <sub>22</sub> (3)	HHS <sub>11</sub> (2)	HHS <sub>22</sub> (1)	HHS <sub>33</sub> (1)

注意 S (a) 重量分析法による硫黃  
 S (b) 容量分析法による硫黃  
 $S \frac{a-b}{a}$  減小割合  
 ( ) 數字は比較大小の順位を示す

第 2 表 (B) 鼠銑鐵試料化學成分

	T. C	Si	Mn	P	S (a)	S (b)	$S \frac{a-b}{a} \times 100$
P	3.76 (1)	2.92 (3)	0.17 (3)	0.114 (3)	0.035 (2)	0.019 (1)	45.7 (3)
Q	3.71 (2)	3.64 (2)	0.18 (2)	0.12 (2)	0.033 (3)	0.006 (2)	81.8 (2)
R	3.54 (3)	4.39 (1)	0.20 (1)	0.123 (1)	0.065 (1)	0.003 (3)	93.8 (1)

注意 前同様

第 3 表 鼠銃鐵熱處理試料顯微鏡組織說明

符 號	熱 處 理	組 織 說 明	主要成分及備考
H <sub>1</sub>	海 鼠	黑鉛著大、氣孔多、Fe <sub>2</sub> Si 微晶、MnS, FeS を認めず	Si Mn $\left(\frac{a-b}{a} \times 100\right)$ 2.8 0.14 91.3 Sは第2表同様 誤差の割合を示す
H <sub>11</sub>	700°C にて焼鈍	黑鉛共晶、黑鉛、FeS 微晶僅少	
H <sub>111</sub>	800°C 焼 鈍	黑鉛前同、波來土分解セメントタイト、FeS 微晶	
H <sub>1111</sub>	900°C 同 上	黑鉛前同、地鐵明瞭、セメントタイト分散	
HH <sub>1</sub>	800°C 焼 入	黑鉛前同、粒狀セメントタイト、FeS	
HH <sub>11</sub>	同上後 300°C 焼鈍	黑鉛前同、セメントタイト稍集合	
H <sub>2</sub>	海 鼠	黑鉛大及小、黑鉛共析、波來土、MnS 微晶	
H <sub>22</sub>	700°C 焼 鈍	" "	
H <sub>222</sub>	800°C " "	" "	
H <sub>2222</sub>	900°C " "	前 同、 地鐵増加	
HH <sub>2</sub>	800°C 焼 入	前 同、 分解著し、FeS, MnS 微晶	
HH <sub>22</sub>	前同後 300°C 焼鈍	セメントタイト稍集合 MnS 微晶 □ ▽	
HS <sub>1</sub>	海 鼠	黑鉛、黑鉛共晶、MnS, FeS 微晶	
HS <sub>11</sub>	700°C 焼 鈍	前 同、 波來土内 MnS, FeS 微晶	
HS <sub>111</sub>	800°C " "	" "	
HS <sub>1111</sub>	900°C " "	" MnS, FeS 不明	
HHS <sub>1</sub>	800°C 焼 入	" MnS	
HHS <sub>11</sub>	前同後 300°C 焼鈍	" "	
HS <sub>2</sub>	海 鼠	黑鉛大、MnS □ □ 多し	
HS <sub>22</sub>	700°C 焼 鈍	" MnS 少	
HS <sub>222</sub>	800°C " "	" セメントタイト 分離、MnS	
HS <sub>2222</sub>	900°C " "	" " "	
HHS <sub>2</sub>	800°C 焼 入	" " "	2.1 0.9 3.3
HHS <sub>22</sub>	前同後 300°C 焼鈍	" " "	
HS <sub>3</sub>	海 鼠	黑鉛、粒狀セメントタイト	
HS <sub>33</sub>	700°C 焼 鈍	" "	
HS <sub>333</sub>	800°C " "	" セメントタイト分離散在	
HS <sub>3333</sub>	900°C " "	" "	
HHS <sub>3</sub>	800°C 焼 入	" "	
KHS <sub>33</sub>	前同後 300°C 焼鈍	" セメントタイト 稍集合	3.3 0.52 28.5

第 4 表 第 1 回 熔 解 實 驗

鼠銑 H<sub>1</sub> 試料 150 gr 熔解

	FeS 追加	S 計算	S 分析	組 織 說 明
G <sub>1</sub>	0 瓦		0.023	黒鉛完全、FeS 微晶數個
G <sub>2</sub>	0.15	0.05	0.048	" "
G <sub>3</sub>	0.30	0.08	0.061	" "
G <sub>4</sub>	0.45	0.10	0.089	" FeS 微晶増加
G <sub>5</sub>	0.60	0.13	0.126	" 波來土中 FeS 微晶
G <sub>6</sub>	0.90	0.18	0.207	黒鉛片狀 "
G <sub>7</sub>	2.40	0.50	0.576	前同
G <sub>8</sub>	4.50	0.80	1.081	黒鉛小粒 FeS ○ 状
G <sub>9</sub>	5.0	1.00	1.212	黒鉛極少 FeS 大粒
G <sub>10</sub>	10.0	2.00	1.835	黒鉛皆無 FeS 多

第 5 表 第 2 回 熔 解 實 驗

白銑試料 200 gr 熔解

	Mn	<sup>*</sup> フェロシリ コン追加	Si 計算	Si 分析	S 分析	組 織 說 明
W <sub>1</sub>	0.21 %	0 瓦	0.20	0.28	0.065	セメントタイト、波來土、MnS
W <sub>2</sub>	"	0.75	0.5	0.49	0.065	" "
W <sub>3</sub>	"	1.50	0.8	0.84		" MnS 減ず
W <sub>4</sub>	"	2.00	1.0		0.045	黒鉛出つ、黒鉛共晶、MnS 微晶
W <sub>5</sub>	"	2.70	1.3			黒鉛、MnS 少
W <sub>6</sub>	"	3.25	1.5	1.73	0.04	" "
W <sub>7</sub>	"	4.00	1.8			" "
W <sub>8</sub>	"	4.50	2.0			黒鉛稍大、MnS 稀
W <sub>9</sub>	"	5.30	2.3	2.65	0.04	黒鉛大
W <sub>10</sub>	"	5.80	2.5	2.95	0.05	"
W <sub>11</sub>	"	7.10	3.0	3.10	0.05	"

備考 S 分析は還元法

第 6 表 第 3 回 熔 解 實 驗

## a. 電 解 鐵 200 gr 熔 解

	FeS	S 計算	S 分析	(鑄造試料)	組 織 說 明
E <sub>0</sub>	0	%	0.026	(燒鈍試料)	波來土微少、放射狀結晶
E <sub>1</sub>	0		0.026	鑄造試料	並行狀波來土
E <sub>2</sub>	0.6	0.1	0.142	"	薄灰色 FeS、FeS 共析
E <sub>3</sub>	3.0	0.5	0.723	"	FeS 增加、網狀 FeS 共晶
E <sub>4</sub>	6.0	1.0	1.228	"	"

## b. 白 銑 鐵 200 gr 熔 解

	Si	Mn	FeS	S 計算	S 分析	
W <sub>1</sub>	0.27	0.18	0	—	0.05	帶青灰色 MnS FeS 少
W <sub>2</sub>	"	"	0.24	0.1	0.11	MnS 及薄灰色 FeS
W <sub>3</sub>	"	"	5.7	1.0	0.89	FeS 甚だ多し

## c. 白 銑 鐵 200 gr 熔 解

	Si	Mn 計算	Mn 分析	FeS	S 計算	S 分析	組 織 說 明
W <sub>4</sub>	0.27	0.24	0.21	0.24	0.1	0.132	帶青灰色 MnS、薄灰色 FeS
W <sub>5</sub>	"	0.5	0.44	"	"	0.09	前同 MnS 增加
W <sub>6</sub>	"	0.8	0.57	"	"	0.09	" "
W <sub>7</sub>	"	1.0	0.71	"	"	0.09	MnS 一層多
W <sub>8</sub>	"	1.5	0.97	"	"	0.10	" "

第 7 表 第 4 回 熔 解 實 驗

鼠 銑 H<sub>1</sub> 試 料 200 gr 熔 解

	Mn 計算	Mn 分析	FeS	S 計算	S 分析	Si	組 織 說 明
海 鼠 H <sub>1</sub>	—	0.14	0	—	0.002	2.83	FeS, MnS 微晶若干
G <sub>1</sub>		"	0	—	0.018	"	MnS 極少
G <sub>2</sub>	0.5	0.53	0		0.029	"	MnS
G <sub>3</sub>	0.8	0.71	0		0.023	"	MnS 增加
G <sub>4</sub>	1.0	0.96	0		"	"	"
G <sub>5</sub>	1.5	1.29	0		"	"	"
G <sub>6</sub>	1.0		0.47	0.1	0.12	"	MnS 多し
G <sub>7</sub>		0.14	2.9	0.5	0.41	2.83	MnS 極少、FeS 增加
G <sub>8</sub>		"	5.9	1.0	1.20	"	FeS 増加す
G <sub>9</sub>		"	9.0	1.5	1.52	"	FeS 甚多し

S 分析は還元法.

小粒試料に於て焼鈍効果著しく塊狀に於て不完全なる事、長時間焼鈍は完全に少時間の不完全なる事は明かである。焼入及び焼戻作業が効果の不良なる事は注意すべき事である。

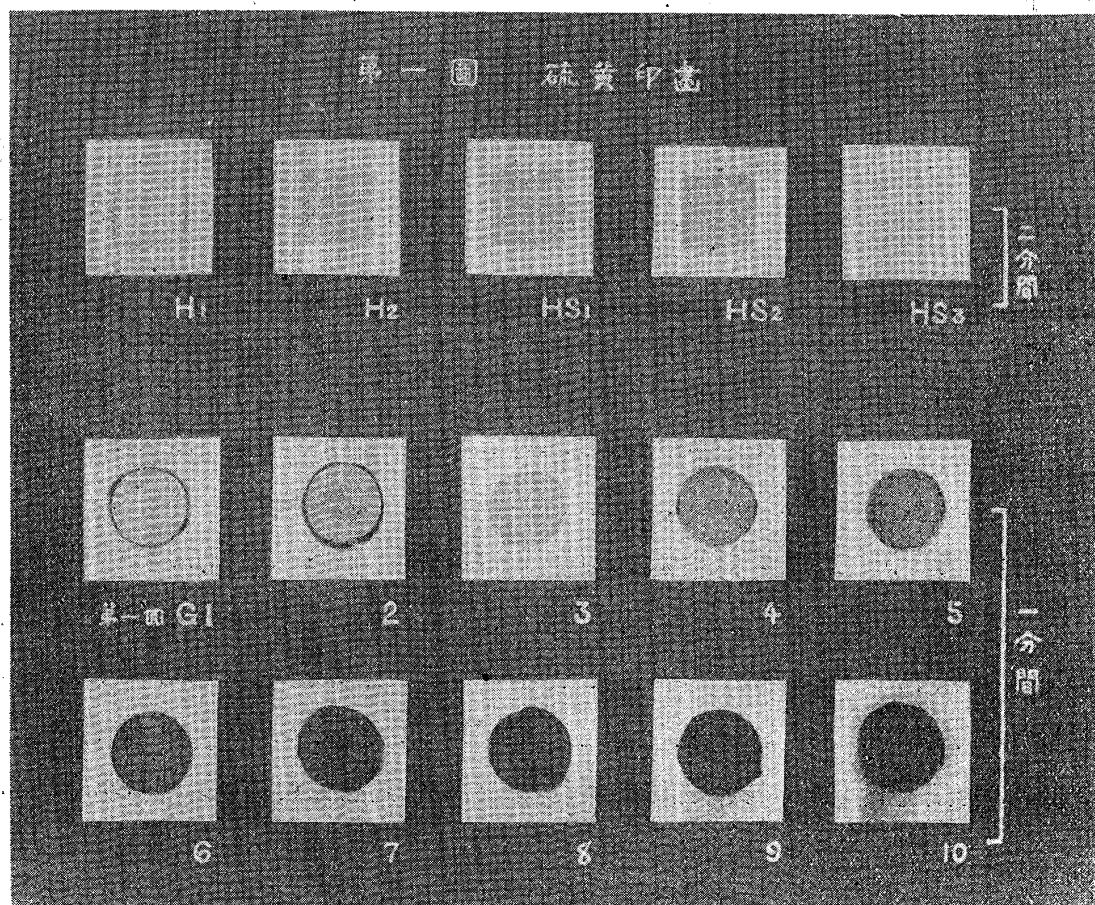
粉末試料を磁製坩堝に入れ蓋を密閉しマッフル形電氣爐内に於て焼鈍し爐中冷却をなす時は 700°C 30 分間に於て効果著しく前掲 H<sub>1</sub> 試料に於て S (b) は 0.021% を示し全硫黃と同値なり。前編に於て述べた通り實際に於ては此手段により 850°C 乃至 900°C に 1 時間焼鈍すれば全硫黃は溶解性となる事を示すに至る。此手段によつて取扱はれた實驗の結果は次の通りである。

試料	S (a) %	S (b) %	20°C	700	750	800	900	1,000°C
A	0.062		0.028	0.034	0.046	0.048	0.051	0.057
B	0.209		0.155	0.192	0.195	0.195	0.196	0.198
C	0.302		0.277	0.283	0.287	0.295	0.293	0.290

viii. 硫黃印畫

鋼中硫黃檢出方法として一般に採用さるゝ硫黃印畫法は銑鐵に對しても有効に適用され其技術の熟練により硫黃含量の多少を識別する事を得る。勿論此場合は FeS MnS の形に於て存在し容易に酸に反應され水素を發生する事必要なるが故に前述し來れるが如き不溶解性硫黃に有ては反應を呈さぬ事となる。鼠銑試料 5 並に第 1 回熔解試料 10 個に對して行はれた硫黃印畫圖は第 1 圖の通りである。

第 1 圖





## ix. 顯微鏡組織

組織の一般説明は既に 2, 3, 4, 5, 6, 7 表に通なして居る。即ち此場合の目的は FeS, MnS の形状と其多少を主とし更に黒鉛、セメント、波來土等の處理によつて分離集散する状態、不溶解性硫黄化合物の状態等を遂及するにあり。FeS は扁平、球狀、橢圓形等不規則なる曲線により圍まれ薄灰色又は帶褐灰色の組織を呈し、Fe, FeS 共晶組織は一般の場合と同じく網狀をなせり。純鐵及び鋼に於ては容易に共晶合金を作れども鉄鐵に有ては不純物多きため FeS の量増加するも尙遊離して存在する。MnS は主として多角形或は扁平形稍々規則的結晶を示し帶青灰色となり FeS と區別さる。鋼中の MnS が鉄中に於けるものと異なる點は鋼の凝固點高きと不純物少きため單純組織として存し易き點である。何れも鼠鉄には波來土少きも尙少量の残留波來土は熱處理により容易に膨脹し  $Fe_3C$  を分離す特に滿飽量少き場合に著し、従て不溶解性硫黄を含む場合に此組織變化著し。白鉄、鼠鉄共に波來土附近に又は其組織中に FeS, MnS の存在するを認む。前掲各表中組織説明の一部を寫眞につき説明するため第 2 圖乃至第 19 圖を擧ぐる。

## 4. 實驗結果の考察

鐵—硫黄關係： 鐵—硫黄系平衡に關しては最初に \*Treitschke and Tamman 兩氏により研究され平衡圖を發表されて居る。其結果によれば FeS は高溫度に於て Fe 中に複雑なる固溶體を作り 130°C 以下に至つて分離すと。其後 \*Friedrich 氏は類似の關係を研究し著しく簡單なる結果を得られて居る。即ち純鐵の熔融點 1,527°C FeS 1,171°C 共晶合金は FeS 85% Fe 15% 溫度 983°C で硫黄増加と共に鐵の熔融點は下る。又 \*\*Stead 氏によれば此共析合金は 960°C とされ FeS 3% 以上のものは 130°C にて分離され 3% 以下は固溶體として残ると。此固溶體の關係は尙容易に解決せず直に採用し能はぬとは云へ、鐵—硫黄間に固溶體及共晶の存在するは確かである。本實驗中第 3 回熔解實驗試料 E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> には明かに共晶組織を示して居る。固溶體に至ては其限界明瞭でない、勿論鉄鐵中共晶並に固溶體の存在は他の不純物のため複雑となり之等限界は單純に決定し得ない。

一般推理より本實驗の場合には固溶體の限度は遙かに低きものであらう。E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> 其他多くの鉄鐵試料にて S の少き場合にも FeS, MnS の組織を見出さるゝ。珪素を多量に含む鼠鉄の場合には炭素、珪素を加へたる複雑なる形に變じ前掲の實驗にては解決不可能である。

鉄鐵中炭素： 鉄鐵中炭素は  $Fe_3C$  及び黒鉛の形となつて單平衡論、復平衡論、等により黒鉛の形成を考へ又黒鉛核作用論、炭酸瓦斯論等諸學説ありと雖も兎に角炭素は比較的不安定なる炭化鐵を形成して鉄鐵中に存在し一次セメント、二次セメント並に波來土の形を占む、黒鉛は熔鐵中より析出して一次黒鉛となるもの並に固化後黒鉛共晶として集合小片の形を取る。著者の場合に於ても熔鑄爐製鍊の海鼠鉄の組織は一次黒鉛片肉厚く大形となり共晶黒鉛美麗であるに再熔製試料の組織

\* Hatfield:—Cast iron.

\*\* Journ. of Iron and Steel Inst., 1908.

は著しく差異がある。此關係は獨り黑鉛のみに留まらずセメントの結晶形狀配列に就ても同様である。セメント共晶の多少區域等に關連して黑鉛化の變化を伴ふは當然なる可く硫黃化合物が二硫化炭素の如き直接化合物とならざるは常識的に考へ得るも間接にセメントと密接なる關係を有する事は明かである。FeS は多く波來土又は其附近に存在する事は前掲多數の實驗より明かである。\*Stead 氏の實驗に於ても此點を指適されて居る。本實驗によれば炭素が大形黑鉛に遊離する時に不溶解性硫黃を生じ大形セメントに表はるゝ場合には之れに反して居る。

銑鐵中硫黃の形態：銑鐵中硫黃は複雑なる形となつて存在するは考ふるに難からず。鋼中に有ては FeS 或は MnS として單純に考へらるゝも銑鐵中には  $Fe_3C$  の量著しく多量に珪素は更に間接に影響する可きである。銑鐵中の硫黃として推理され得る普通の形態は FeS, MnS, Fe, FeS 共晶、又 FeS, MnS の遊離及び固溶體等である。鋼は必ず一定量の滿俺を含むもので例へば S 0.04% の如き少量の場合に Mn 0.5% を含み MnS として S に対する滿俺の約 7 倍を有して居る、此滿俺は硫黃に對する以外に目的さるゝも實驗として MnS は最も安定状態である銑鐵に有ては炭素量増加し  $Fe_3C$  多量なるため MnS の安定度は減ぜらるゝ、珪素の多少は又  $Fe_3C$  の安定度を變じ間接に FeS, MnS の安定を變ずるに至る。

FeS, MnS は第 3 回溶解試料組織にて説明せる如く前者は薄灰色扁圓形粒を呈し後者は帶青灰色多角形粒又は扁圓粒を示し前者の圓に近きに反し後者は然らず、又 Fe, FeS 共晶は一般共析合金の組織を示す。FeS が波來土中に微生し又 Fe, FeS, 共析は波來土中に存する事も前述せし通りである。

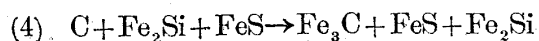
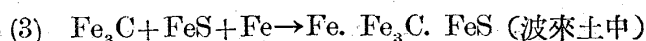
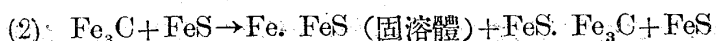
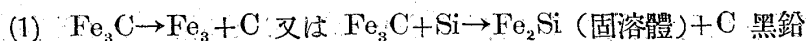
銑鐵中珪素は黑鉛化を促進し硫黃及び滿俺を含む場合には之を阻止し白銑となる事は已知の事實で著者の溶解試料に有ても前掲せる通りである。第 2 回溶解試験に於て白銑は珪素含量 0.8% 以上に至り明瞭に黑鉛を顯微鏡により認め肉眼検査半白である、又第 1 回溶解實驗鼠銑は硫黃含量 1% 以上に至り黑鉛は顯微鏡により辛じて認められ肉眼白色である。滿俺に對しては此種限度の實驗を行はざりしと雖も Hatfield 氏の實驗によれば滿俺増加と共に逐次黑鉛を減じ滿俺 6% 以上は一層甚しく 30% に至れば鼠銑は全然白銑に變じて居る。かくの如く銑鐵は複雑するが故に鼠銑及び白銑に區別して硫黃化合物を推理せんとす。

硫黃を含まぬ白銑の場合：炭素は  $Fe_3C$  として存在し一次晶及び共晶を形成する。

硫黃を含み滿俺を含まぬ白銑の場合：FeS の形となりて遊離し單獨結晶となり波來土と密接して存在す之れセメントの二次晶出と FeS の凝固點略々類似するがためである。此場合の硫黃化合物は完全に還元法により溶解することを確めた。

硫黃を含み滿俺をも含む白銑：FeS は前述したる如く MnS に變ず可きで FeS, MnS 共存するか或は滿俺量多き時は全部 MnS となる。此 MnS は單獨結晶として初晶セメント附近に存在し前同様還元法により溶解さる。

硫黃を含み滿俺を含まぬ鼠銑の場合：珪素を含むために  $Fe_3C$  は分解され黑鉛化を促進する。



(1) 式の狀體に進行する事は一般に決定せる事實にして此作用は(4)式に示す如き反對の作用を起し再び  $\text{Fe}_3\text{C}$  を形成せしむるに至る。硫黄含量が黒鉛化を妨ぐる理論は尙完全に説明され居らず

Turner 氏及び Stead 氏により説かれた硫化珪素説は興味多きも積極的に判然として居らぬ。何れにせよ鼠銑に於ける此反應は  $\text{Fe}_3\text{C}$  の安定度を高めたるものであり、 $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  が相互間に如何なる形に於て存在するかは不明瞭なれども密接なる關係に有るは明かである。然るに珪素少量の場合には(2)式の如く  $\text{FeS}$  は存在す可きである特に硫黄量少き場合には固溶體として存在する筈である。然るに(3)式に示す如く  $\text{FeS}$  は波來土中にも存在し得ることは前述せし通りである。又  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}$  共晶含量は鐵中に存在し顯微鏡的に認められ又還元法により分解さるゝことは前述した通りである。固溶體に留まる可き  $\text{FeS}$  の最大量は前掲理論にては 3% (S 1.4%) なれども本實驗の場合には S 0.03% に於ても尙微小粒の  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$  若干を認め得た。又  $\text{E}_2$  試料にては S 0.14% に於て  $\text{FeS}$  を明瞭に知り得た。従て鼠銑中に固溶體として存する硫黄は極めて少量なる可し。焼入試料  $\text{HH}_1$ ,  $\text{HH}_2$ ,  $\text{HHS}_3$  の顯微鏡検査を行ふに化合炭素を初め硫黄化合物等凡て固溶體の狀體にあり而も還元法溶解度は原料  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HS}_3$  より増加し 900°C 燒鈍試料より減ぜるを認む。即ち單に固溶體にあるがため溶解度を異にするにあらず特殊化合物が構成され遊離し又は固溶體に存するがために不溶解性を示すと考へ得。かく推理する時は不溶解性硫黄化合物は何物なる可きか。本實驗の場合には  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  状態の硫黄を發見し得ざるが故に鐵、炭素、珪素、硫黄の間に特殊の化合狀體を有す可きである。而も此化合物は燒鈍により容易に分解する不安定物で同時に此種試料は燒鈍により波來土著しく膨脹して居る。之等より推理し前掲(4)式に擧げた如き  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  の3種が復化合物状態となれるものならん又  $\text{Fe}_2\text{Si}$  の存在範圍より推し  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeS}$  復化合物  $\text{Fe}_2\text{Si}$  に溶解せる如く考へ得又之等のものは波來土中に存在し得。

前掲第7實驗に於て示す如く  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  試料は何れも燒鈍により不溶解性硫黄化合物を可溶性に變じて居る其變化の程度は塊狀を處理するより粉末なる程顯著に低温度より高温度なる程完全に又加熱長時間なる程完全に 700°C 長時間に於て良結果なれども 600°C に於ても影響する事を認めた。之等の現象より判斷すれば不溶解性硫黄化合物は多量の熱エネルギーを適用する時分解し得るものと判斷し得。従て鑽穴試料を磁製坩堝内に入れ 900°C 1 時間加熱は最も便利の方法と信ぜらる。此點よりすれば特別なる處理をなさざる限り試料の保存により大氣温度にて變化すとも思はれず。熔鑄爐内高温度にて製鍊された鉄鐵が海鼠に鑄造さるゝ條件にて此化合物は生じ再溶解の場合には形成不完全である。

硫黄を含み滿俺をも含む鼠銑の場合：白銑の場合と同様に  $\text{FeS}$  は  $\text{MnS}$  に變じ居るため  $\text{MnS}$  としての影響を残すに留まり珪素、炭素と關係せざる状態にあり勿論前述せし通り不溶解硫黄とならぬ。

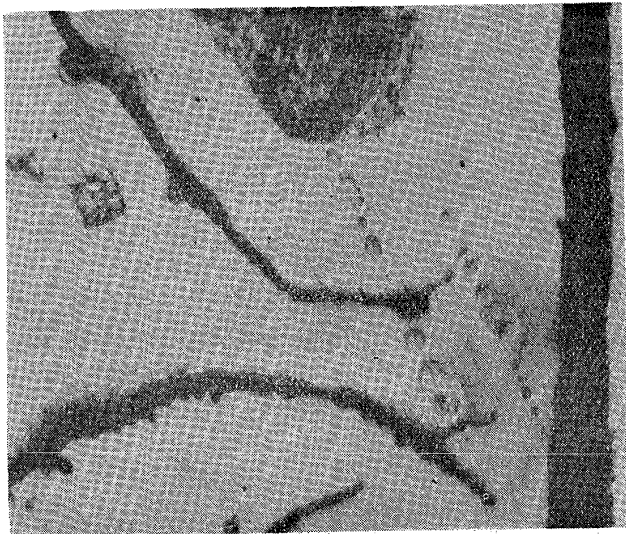
MnS は單獨に晶出する性状を有するがためである。此場合滿俺含量は 0.5% 以上なれば完全で其以下に有りては少き程不完全である。即ち不溶解性硫黃化合物の化合を妨ぐる力少きためである。

## 5. 總 括

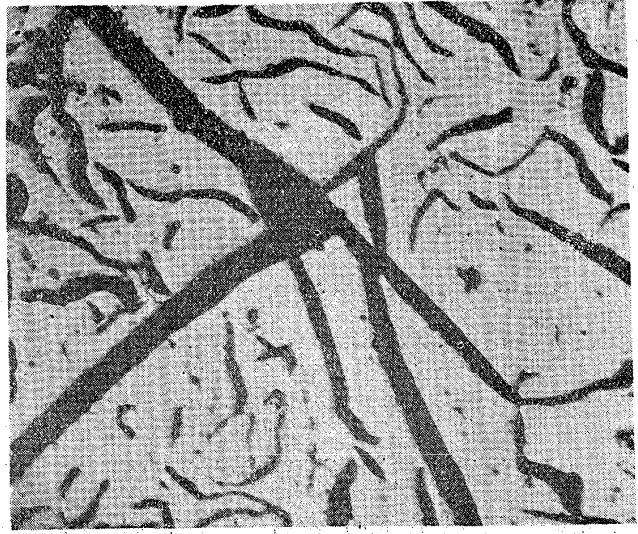
前編並に本編實驗を總括すれば次の結果となる。

1. 多種銑鐵中の硫黃分析に當り酸化法を完全なる操作により行ふ時は全硫黃を決定し得。
2. 酸化法を完全に行ふ事は一通りの熟練と時日とを要し未熟練者による不完全なる方法を行ふ場合は結果著しく不正確なる事に注意を要す。
3. 還元法による分析は簡易に且つ迅速に結果を得らるゝが故に作業分析に適するも試料によりては一部の硫黃は不溶性硫黃化合物として残り全硫黃を表はさぬ事あり。
4. 鋼中硫黃は FeS MnS として存在し還元法により容易に可溶性を示し又顯微鏡により検出し得。
5. FeS 固溶體は理論的には FeS 3% として知られ居るも銑鐵中では遙に少量に有ても遊離状態にあり。
6. 白銑中には此不溶解性硫黃は發見されざるも鼠銑中に於て見出さる。
7. 以上の如き特殊銑鐵に於ては適量の試料を磁製坩堝又はボートに秤取し空氣の流通を阻止して 900°C に焼鈍し還元法を行へば全硫黃を定量し得。
8. 還元法の實行に當つては 1/2 鹽酸を用ひコンデンサー付容器を用ひ炭酸瓦斯又は水素瓦斯を通して置換操作を行ふを安全とす。H<sub>2</sub>S の吸收及所理法としては從來多く採用されたるカドミウム溶液吸收と銅液置換の方法操作確實にして正確である。
9. 鼠銑中硫黃化合物は FeS, MnS, Fe, FeS 共晶、FeS 固溶體は容易に推理さるゝものにして而も何れも可溶性である。不溶解性硫黃化合物は之等の他に存する事を考へ得。
10. FeS, MnS は遊離して存在する他に波來土と密接して存在するものである。遊離せるものは顯微鏡微晶となつて存在し夫々色彩粒形にて特長あり。
11. 不溶解性硫黃化合物の構成は珪素多き鼠銑鐵にて滿俺を含まぬ場合に限るが故に上述の推理より FeS, Fe<sub>3</sub>C 及び Fe<sub>2</sub>Si の間に生ずる特殊復化合物の生成に基くが如し。
12. 不溶解性硫黃化合物は波來土に類似して熱處理により分解す。
13. 鼠銑にて滿俺 0.3% 以下少き程此復化合物の量を増し珪素量の増加に比例しても増す。即ち滿俺は鐵以上に硫黃との親和力を有するがため容易に分解作用をなすに至る。
14. 海鼠銑中には此復化合物存在すれども之れを再溶解せる場合には少なし、従て高温熔製緩徐冷却を要せらるゝであらう。

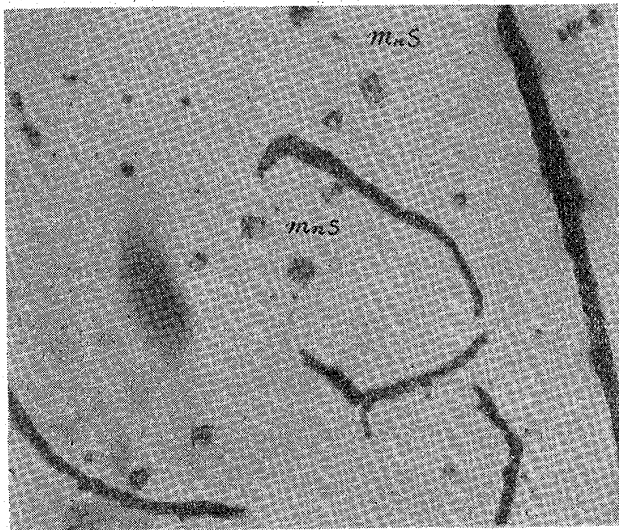
本實驗に關して鼠銑の研究分析は内藤傳一氏により行はれ其他の分析及び實驗は堀儲爾氏の援助によるもの多し本編の發表に當り謝意を表す。



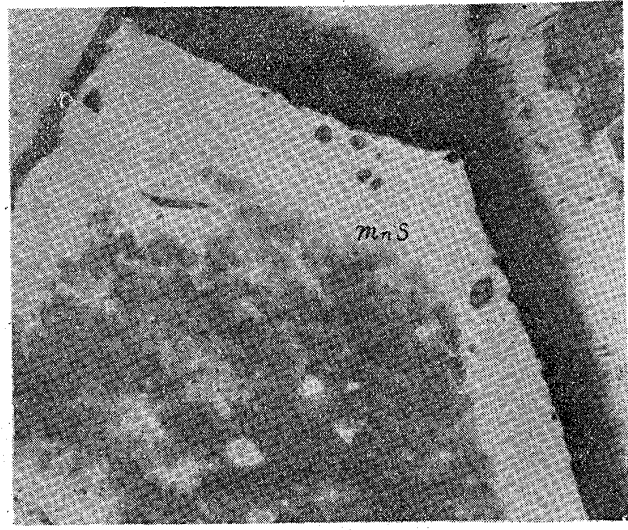
第2圖 鼠銑 H<sub>1</sub> ×600



第3圖 鼠銑 H<sub>111</sub> ×100



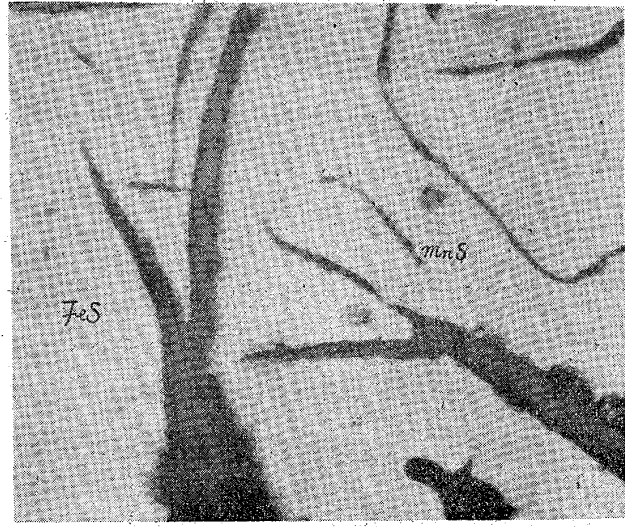
第4圖 鼠銑 HS<sub>2</sub> ×600



第5圖 鼠銑 HS<sub>222</sub> ×600

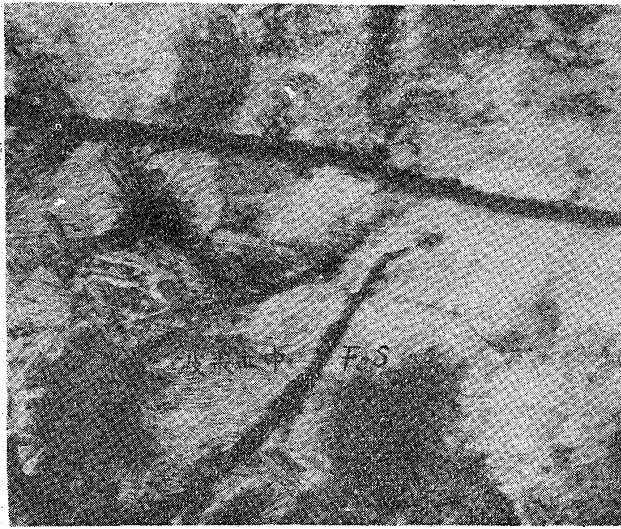


第6圖 鼠銑 第1回 G<sub>0</sub> ×600

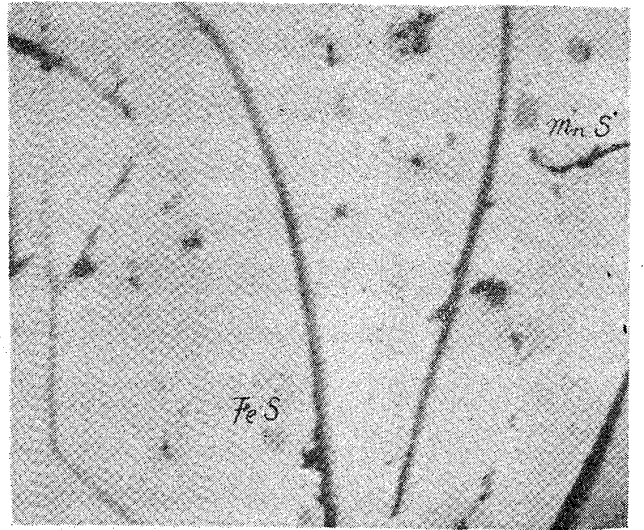


第7圖 鼠銑 第1回 G<sub>5</sub> ×600

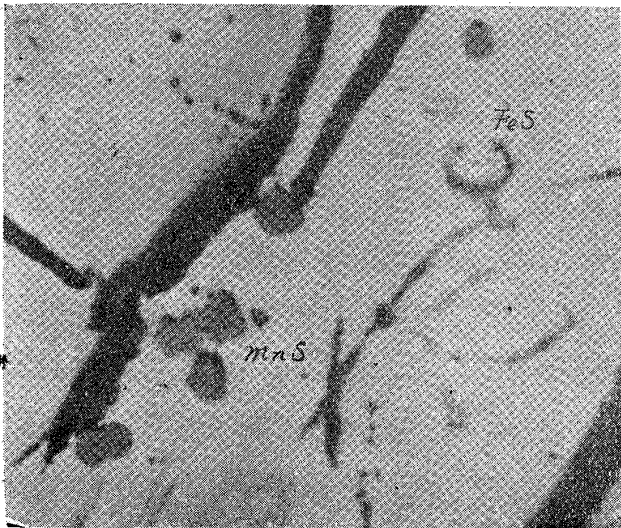
(第1回熔解實驗試料を略して第1回と記す以下同様)



第8圖 鼠銑 第1回  $G_6$   $\times 600$



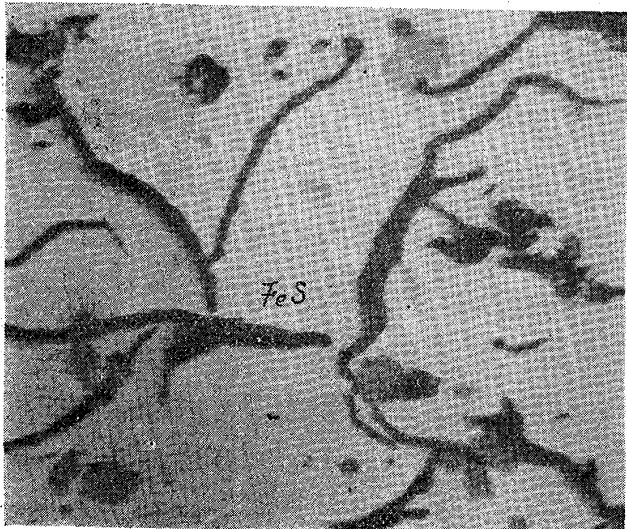
第9圖 鼠銑 第1回  $G_6$   $\times 600$



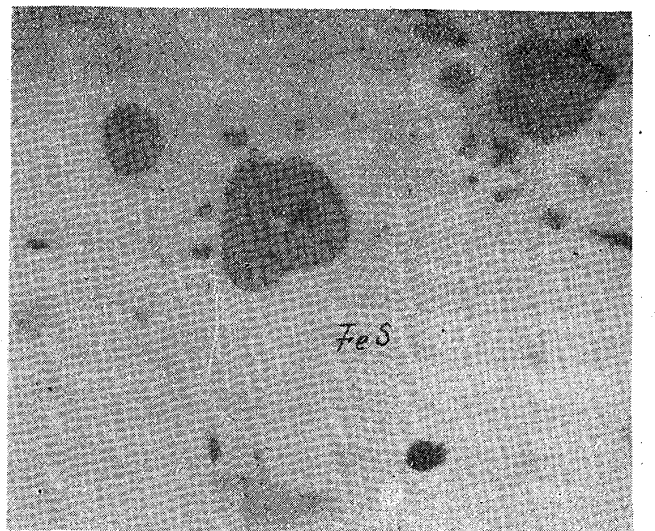
第10圖 鼠銑 第1回  $G_7$   $\times 600$



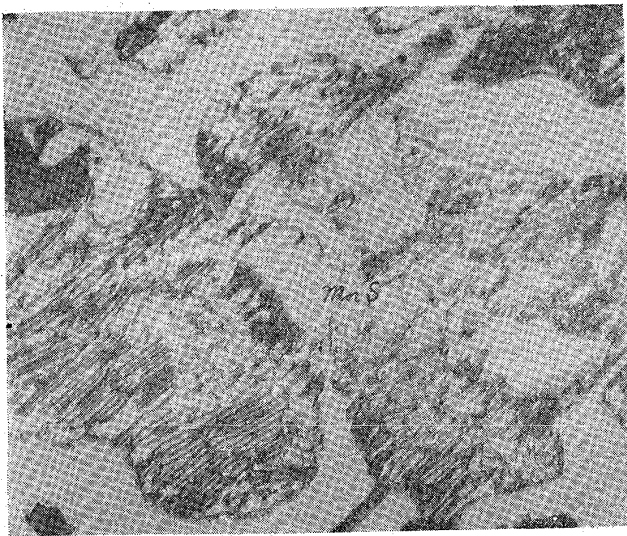
第11圖 鼠銑 第1回  $G_7$   $\times 600$



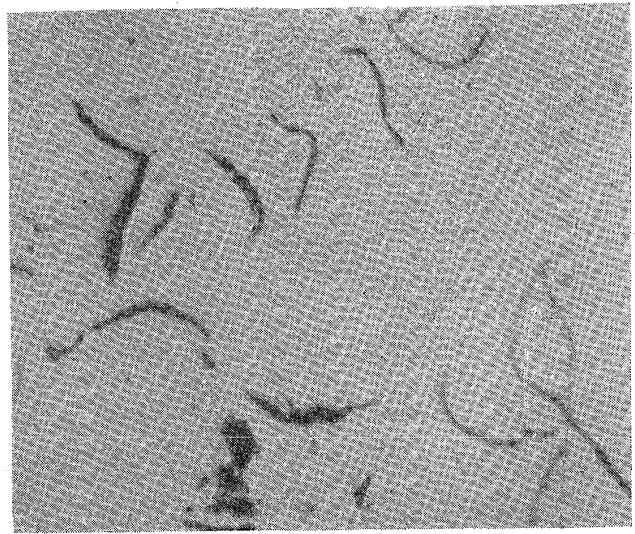
第12圖 鼠銑 第1回  $G_9$   $\times 600$



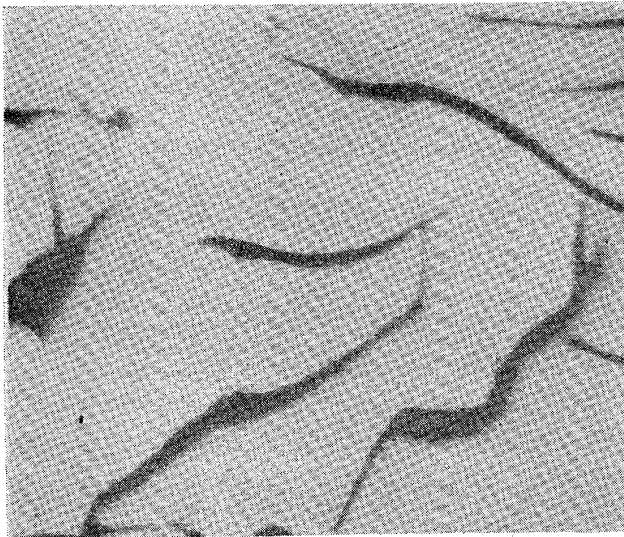
第13圖 鼠銑 第1回  $G_{10}$   $\times 600$



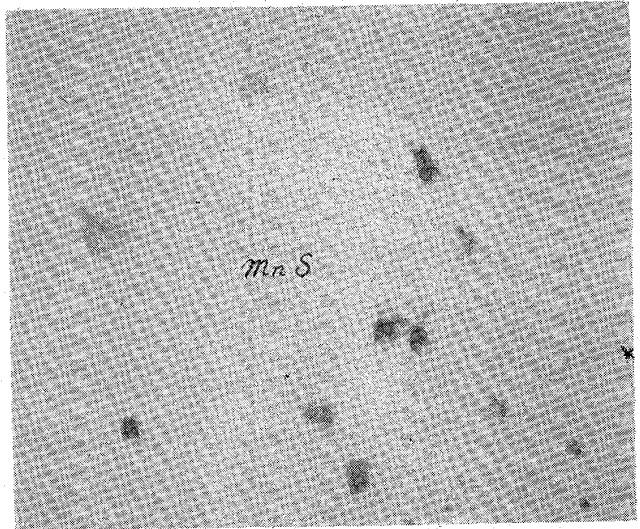
第 14 圖 白銑 第 2 回  $W_1 \times 600$



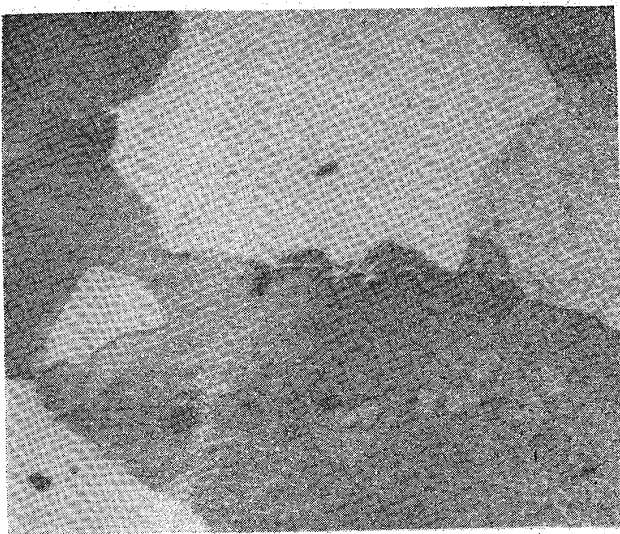
第 15 圖 白銑 第 2 回  $W_5 \times 600$



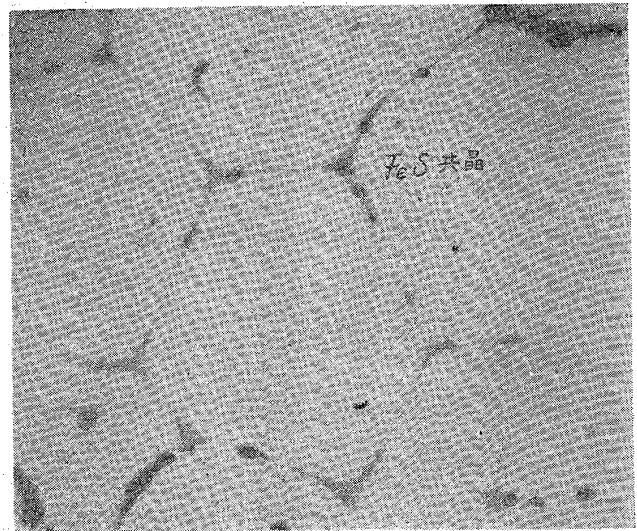
第 16 圖 鼠銑 第 2 回  $W_9 \times 600$



第 17 圖 白銑 第 3 回  $W_7 \times 600$



第 18 圖 電解鐵 第 3 回  $E_1 \times 600$



第 19 圖 電解鐵 第 3 回  $E_3 \times 600$