

# 硫酸法に於ける炭素鋼線材の黑色残渣に就いて (I)

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

木 内 昭 季\*

## ON THE BLACK RESIDUE PRODUCED IN TREATING CARBON STEEL RODS FOR MAKING WIRE BY THE $H_2SO_4$ -METHOD (I)

Akisue Kiuchi

### Synopsis:

Three kinds of rods employed as samples in this experiment, were rods for card-clothing-wire, and piano-wire, and rope-wire. They were made in Japan, Sweden, England, Belgium, Switzerland, France, and U.S.A. The samples were dissolved in  $H_2SO_4$  (1:5) by warming on water bath with taking precaution against rising of the temperature of acid above  $90^\circ C$ , and black residues thus produced were compared with each other. It was found that the quantities of the residues were different from each other, although the steel rods had the same carbon content, and the residues of Japanese rods were larger in quantity than those of foreign rods.

For examples, the composition of some rods were as follows: C 3.6~5.0%, Si 3.36~10.47%, Mn 0.39~0.63%, S 0.31~0.39%, Ni 1.57~1.96%, Cr 0.0%, Cu 6.23~14.62%, and Fe 28.3~45.3%. Most part of carbide, silicon compound, sulphide and nickel, almost all parts of metallic iron and manganese compound, all part of Cr were dissolved but all part of copper remained undissolved.

### I. 緒 言

過去三年間温硫酸法により炭素鋼線材を分析したが、試料を硫酸に溶解した際少量の黑色残渣があり、しかもその量が同一炭素量の線材に於ても線材の原材料によつて差違があることが見出された。この事實に關する文献が見當らないので、その原因に就いて稍々詳しく實驗検討を行つた。試料としては針布線、ピアノ線、ロープ材等内外の種々の線材を用いた。本文はその結果について報告するものである。

### II. 黑色残渣量の測定

#### (1) 試 料

試料として針布線、ピアノ線、及びロープ材のそれぞれ國産品及び外國品について國産品 60 種外國品 27 種を用いた。但し國産品 60 種の内 A 社 54 種、B 社 5 種及び C 社 1 種であり、外國品 27 種の内スエーデン 19 種イギリス (Saml Law 社) 2 種、ベルギー (Fernand Houget 社) 2 種、スイス (Honegger 社) 2 種、フランス 1 種及びアメリカ (Red mann 社) 1 種である。それらのうち代表的な炭素鋼線材の化學成分表を第 1 表に、針布線 Rod の化學成分を第 2 表に、ピアノ線 Rod

及びロープ材 Rod の成分を第 3 表に示した。

#### (2) 實驗方法

##### i 豫備實驗

a) 此の實驗に於て最初試料の溶解にビーカーを使用した。溶解中液面に浮遊する残渣の一部が、空氣中の酸素の爲に酸化されて、褐色の酸化第二鐵と思われるものゝ生成が觀察されたので、圓錐フラスコに漏斗を挿入して溶解した處、その危懼は十分避けられた。

b) 最初は黑色残渣を温湯洗滌しただけで乾燥したがその場合乾燥直前に多くは自然發火した。これは無水アルコール、又は 95% アルコールにて洗滌乾燥すれば或る程度自然發火を防止出来る事が判つた。

c) 又  $80^\circ C$  以上になると、残渣が自然發火する危険が極めて多いので、常に  $70^\circ \sim 80^\circ C$  の空氣浴にて乾燥を行つた。然し眞空又は窒素ガス中ならば、 $80^\circ C$  以上相當高温でも乾燥を行い得るものと思われた。残渣は極微粉狀でそのため表面積極めて大きく空氣中の酸素と化合し易いものと思われた。自然發火している時の温度は暗赤色で、火花を發する事もあり、發火と同時に極度の體積の縮小が觀察された。

\* 日本針布株式會社

第 1 表

國 別	成分% 試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	黑色残渣
國 産 品	G	0.60	0.25	0.72	0.027	0.026	0.12	0.18	0.25	1.74
〃	Q	0.58	0.35	0.74	0.029	0.025	0.06	0.03	0.054	0.90
〃	R	0.58	0.29	0.79	0.018	0.027		0.07	0.23	2.32
〃	T	0.58	0.31	0.75	0.026	0.021	0.09	0.04	0.08	1.10
〃	U	0.57	0.29	0.79	0.030	0.022	0.10	0.04	0.10	1.04
〃	V	0.55	0.21	0.70	0.033	0.021	0.07	0.03	0.08	1.43
〃	W	0.57	0.28	0.68	0.030	0.022	0.08	0.08	0.094	1.35
〃	X	0.58	0.29	0.70	0.033	0.020	0.09	0.08	0.08	1.14
〃	Y	0.58	0.30	0.79	0.033	0.023	0.07	0.06	0.106	1.93
〃	Z	0.58	0.30	0.73	0.029	0.021	0.18	0.09	0.10	1.74
〃	6 A	0.57	0.27	0.69	0.028	0.021	0.08	0.05	0.10	1.23
〃	6 B	0.60	0.25	0.66	0.035	0.014	0.07	0.06	0.11	1.44
スエーデン	A	0.54	0.28	0.70	0.028	0.016	0.00	0.02	0.008	0.27
〃	B	0.56	0.26	0.67	0.023	0.017	0.00	0.03	0.008	0.19
〃	C	0.57	0.34	0.75	0.031	0.012	0.00	0.03	0.010	0.19
〃	D	0.53	0.23	0.74	0.027	0.018	0.00	0.02	0.013	0.06
〃	E	0.55	0.23	0.80	0.026	0.013	0.00	0.03	0.011	0.19
〃	F	0.53	0.20	0.73	0.024	0.020	0.00	0.04	0.014	0.05
〃	G	0.59	0.19	0.67	0.026	0.013	0.00	0.04	0.011	0.10
〃	H	0.53	0.23	0.69	0.025	0.017	0.00	0.07	0.011	0.08
イギリス		0.48	0.15	0.87	0.037	0.039	0.03	0.02	0.13	0.29
ス イ ス		0.48	0.20	0.78	0.026	0.012	0.00	0.01	0.015	0.04

第 2 表

國 別	成分% 試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	黑色残渣
國 産 品	1	0.68	0.32	0.41	0.032	0.020	0.04	0.05	0.07	0.61
〃	2	0.68	0.29	0.41	0.028	0.019	0.03	0.07	0.10	0.85
〃	3	0.79	0.35	0.41	0.023	0.026	0.09	0.12	0.17	3.28
〃	4	0.90	0.20	0.31	0.011	0.016	0.04	0.08	0.14	1.47
〃	5	0.89	0.28	0.37	0.024	0.018	0.05	0.05	0.19	1.95
スエーデン	1	0.73	0.18	0.31	0.020	0.009	Tr	0.02	0.01	0.03
〃	2	0.99	0.17	0.35	0.016	0.009	0.00	0.05	0.01	0.04
〃	3	0.92	0.31	0.42	0.011	0.013	0.00	0.04	0.03	0.19

第 3 表

國 別	成分% 試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	黑色残渣
國 産 品	1	0.41	0.28	0.40	0.031	0.017	0.05	0.08	0.20	1.54
〃	2	0.75	0.26	0.52	0.020	0.015	0.11	0.15	0.23	1.25
〃	3	0.52	0.15	0.59	0.031	0.025	0.07	0.10	0.25	0.71
〃	4	0.70	0.17	0.51	0.030	0.012	0.06	0.06	0.21	1.06
〃	5	0.40	0.25	0.46	0.034	0.013	0.05	0.04	0.20	1.53
〃	6	0.59	0.22	0.45	0.041	0.017	0.06	0.06	0.16	0.76
スエーデン	1	0.71	0.21	0.37	0.032	0.007	0.04	0.04	0.02	0.09
〃	2	0.70	0.27	0.34	0.028	0.015	Tr	0.05	0.01	0.15
〃	3	0.76	0.26	0.38	0.028	0.015	Tr	0.03	0.02	0.07

d) 残渣量の秤量には、残渣を濾紙より取りはなして測るのであるがその際残渣の微量が濾紙に附着して残った。その附着による誤差を避けるため濾過にゲーチ坩堝を使用した。が吸引の際残渣の空間に空気が通り酸化甚だしく、拾数回実験を試みたが全部失敗に終わった。従つて前述したように、濾紙を使用し出来るだけ酸化を防止しながら注意して漏過し、濾紙の目に残る残渣は白金線で

静かに注意しながら剝離し、それを筆の先で集め秤量した。濾紙に残る微量の残渣は無視した。その量を見るため濾紙共灰化秤量したるに Rod 試料 10g の採取量に對し平均 0.001g の程度であつた。

## ii. 測定方法

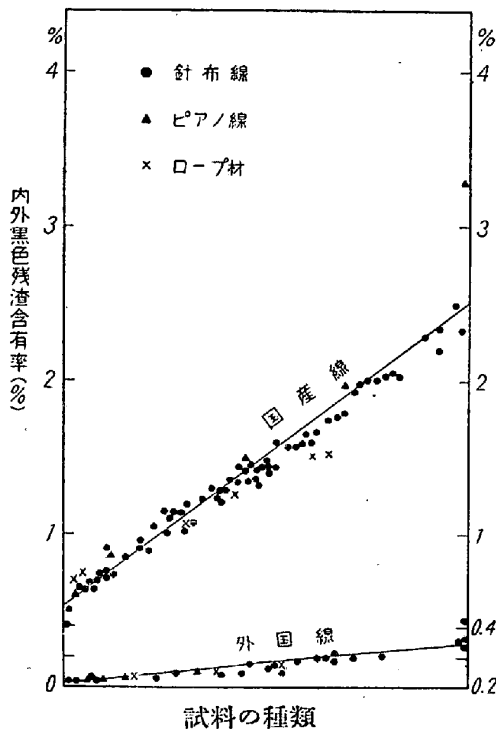
試料 10g を 500cc 圓錐フラスコに秤取し、これに硫酸 (1:5) 100cc 加え、漏斗を挿入し湯煎上で加温しつ

つ溶解を行つた。溶解中液温は 90°C を超えない様注意した。分解後 No.5A 濾紙にて残渣を漏過し、初め 3% 温硫酸にて鉄イオンの消失する迄洗滌し、次に温湯にて数回洗滌後更に純アルコールにて数回洗滌した。次に残渣は漏斗のまま空気乾燥器に移し、30°C より徐々に温度を上昇せしめ約 4 時間の間に 80°C に達せしめ、80°C にて 1~2 時間乾燥後、デシケーター中に移し、室温に冷却後濾紙より白金線にて注意しながら剥離し、次で筆の先で分離秤量した。更に此の秤量は恒量になる迄繰返し、次の式に依り黑色残渣量を算出した。

$$\frac{\text{黑色残渣量}}{\text{試料 (g)}} \times 100 = \text{黑色残渣\%}$$

### (3) 実験結果及び考察

a) 上述の方法によつて得た結果をまとめて見ると第 4 表の如くなつた。これを圖示すると第 1 圖の如くなる。



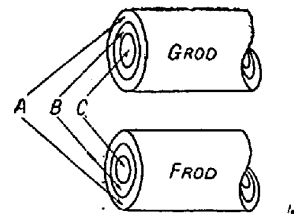
第 1 圖 試料の種類と残渣量

### b) Rod 中の黑色残渣分布状態

次に Rod 中の黑色残渣分布状態を見るために、第 2 圖のような場所より試料の採取を行い、その 10 g を秤取し前述した方法で硫酸 (1:5) にて処理し測定した黑色残渣量は、G 試料に就いては上層部 1.78%、中間部 1.76%、中心部は 2.00% であり、又 F 試料に就いては上層部 1.42%、中間部 1.32%、中心部は 1.14% であつた。

以上の実験の結果について次のように考えた。

i 外国線材でも硫酸による同一処理に於て、黑色残



A: 上層部 B: 中間部 C: 中心部

第 2 圖

渣が見られるが、大部分は溶解中に分解する事が認められたが、國産線材の残渣はそれに比して比較的安定であることが観察された。

ii 本実験中、外國線材試料により、國産線材試料の方が溶解所要時間が永いのは、試料表面に黑色残渣が折出して酸の浸入を妨害する事にも原因するものと思われた。

## III. 黑色残渣の化學成分

### (1) 試料

前述の同一 Rod を用い黑色残渣を多量に作成し、その残渣中に含まれる化學成分を検べた。使用した Rod G, Q, W, Y の化學成分は第 1 表に示してある。試料作成方法としては 3000cc フラスコに Rod 試料 100~200g を秤取し、硫酸 (1:5) 500cc をを加え、漏斗を挿入し水にて冷却しながら溶解した。硫酸との反応が弱くなつた頃に、更に硫酸を 500cc づつ加える操作を 2~3 回必要量に應じて繰返し、その際温度が上らないよう冷却しながら溶解し、最後に温湯中にて 90°C に加温して溶解した。(試料の大小により溶解所要時間 2~5 時間) その結果溶液中には多量の黑色残渣が認められた。残渣の濾別、洗滌、及び乾燥は前述したとおりで、こうして作成した試料について化學成分を分析した。

### (2) 分析操作及び実験結果及び考察

#### 1) 黑色残渣中の炭素

試料を真空加熱して有機質を分離した後、學振法により炭素を定量した。有機質分離装置としては第 3 圖のようなテックス製硝子管にコック付 T 字管、鹽化カルシウム筒及び真空ポンプを順次連結したものである。試料 0.1~0.2g を秤取し、圖のような容器の一端 D より試料を入れ、他端 A に試料を集め、真空装置に取付け、ポンプにて空気を除きながら、次に A をバーナーで、初めは注意しながら試料及び硝子管が一様に熱せられるよう徐々に加熱し、次に硝子管を動かしながら 15 分間充分加熱し、更に B, C 部も加熱し、容器内の炭化水素及び水は出来るだけ追出し、真空のまま冷却した。冷却後 D の

第 4 表 (國 産 品)

試料No	% 黑色残渣	試料No	% 黑色残渣	試料No	% 黑色残渣	試料No	% 黑色残渣	試料No	% 黑色残渣
C	1.96	J-5	1.43	T-1	1.10	6 D-3	1.03	6 K-2	1.02
D	1.04	K-2	1.18	U-1	1.04	6 D-5	1.35	6 L-1	0.47
E	1.10	K-4	1.14	V-1	1.43	6 E-3	1.06	6 M-1	0.65
F-2	1.66	L-2	1.58	W-1	1.35	6 E-5	0.69	6 M-1	0.53
F-4	1.43	L-5	1.59	W-2	0.84	6 F-3	1.60	PW-1	0.61
G-1	2.49	M-2	1.98	X-1	1.14	6 F-5	2.03	PW-2	0.85
G-2	1.58	M-4	1.99	Y-1	1.93	6 G-3	1.34	PW-3	3.28
G-5	1.74	N-1	0.95	Y-2	1.30	6 G-5	1.36	PW-4	1.47
H	2.28	N-3	0.95	Z-1	1.74	6 H-1	0.74	PW-5	1.95
I-1	1.35	O-1	1.51	6 A-3	1.23	6 H-2	0.94	WR-1	1.54
I-2	1.42	O-2	1.43	6 A-5	0.89	6 I-1	0.73	WR-2	1.25
J-1	1.29	P-1	0.64	6 B-3	1.44	6 I-2	0.63	WR-3	0.71
J-2	1.28	P-2	0.50	6 B-5	1.46	6 J-1	0.90	WR-4	1.06
J-3	1.14	Q-1	0.90	6 C-3	1.21	6 J-2	0.73	WR-5	1.53
J-4	1.35	R-1	2.32	6 C-5	0.72	6 K-1	0.60	WR-6	0.76

第 4 表 (外 國 品)

試料	% 黑色残渣	試料	% 黑色残渣	試料	% 黑色残渣	試料	% 黑色残渣	試料	% 黑色残渣
スエーデン		スエーデン		スエーデン		ベルギー		スエーデン	
A	0.27	G	0.10	M	0.08		0.03	R-2	0.15
B	0.19	H	0.08	イギリス	0.29	スエーデン	0.03	R-3	0.07
C	0.19	I	0.07	"	0.31	P-1	0.03	アメリカ	0.43
D	0.06	J	0.15	"		スエーデン	0.04		
E	0.19	K	0.13	スイス	0.03	P-2	0.04		
F	0.05	L	0.13	"	0.04	"			
				ベルギー	0.02	P-3	0.10		
						フランス	0.03		
						スエーデン	0.09		
						R-1	0.09		

一端を切離し、Eより切斷しAの試料を全部磁製ボートに入れ、學振法により、1000°C に加熱せる燃焼管の中央部に長さ 25cm 石英管にてボートを挿入し、燃焼管内に石英管を残して直ちに氣密に栓を爲し、10~20秒して酸素ガスを導入した。以下常法により第5表に示す結果を得た。

第 5 表

試料	% Rod の C 含有量の%	黑色残渣の C 含有量の%	残渣中の C 量の Rod 全量に對する%
G	0.60	3.6	0.063
Q	0.58	3.8	0.034
W	0.57	5.0	0.042
Y	0.58	3.7	0.048

この結果より残渣中の炭素量の割合は、Rod の炭素量に對する割合より甚だ多い傾向を示した。

2) 黑色残渣中の珪素

黑色残渣 0.1g を 100cc ビーカーに秤取し、HCl<sup>1</sup>及び HNO<sub>3</sub> にて加熱分解し、硫酸にて白煙、以下常法によ

り第6表に示す結果を得た。

第 6 表

試料	% Rod の Si 含有量の%	黑色残渣の Si 含有量の%	残渣中の Si 量の Rod 全量に對する%
G	0.25	3.36	0.058
Q	0.35	9.11	0.082
W	0.28	10.18	0.137
Y	0.30	10.47	0.136

この結果より珪素の含有率は、黑色残渣に於ける方が Rod に於けるより、はるかに大なる事が判つた。

3) 黑色残渣中のマンガン

黑色残渣 0.1g を白金坩堝に秤取し、弗化水素酸にて處理した後學振法により第7表に示す結果を得た。

第 7 表

試料	% Rod の Mn 含有量の%	黑色残渣の Mn 含有量の%	残渣中の Mn 量の Rod 全量に對する%
G	0.72	0.61	0.011
Q	0.74	0.57	0.005

W	0.68	0.39	0.005
Y	0.79	0.63	0.008

この結果より Mn は大部分溶解する事が判つた。又黑色残渣中の Mn は Mn-Silicate の形で存在すると思われる。

4) 黑色残渣中の硫黄

黑色残渣 0.2g を温水にて温浸し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を除き洗液に鹽化バリウム 10% 液を加え白濁を認めない迄洗滌後、残渣に鹽素酸カリウムを加え硝酸にとかし、重量法に依つて定量し、第 8 表に示す結果を得た。

第 8 表

試料	Rod の S 含有量の %	黑色残渣の S 含有量の %	残渣中の S 量の Rod 全量に対する %
G	0.026	0.35	0.006
Q	0.025	0.38	0.004
W	0.022	0.31	0.003
Y	0.023	0.39	0.005

これらの結果より、硫化物の大部分は分解し、一部分は溶けにくく、残渣に残ると考えられた。

5) 黑色残渣中のニッケル

JES により定量し第 9 表に示す結果を得た。

第 9 表

試料	Rod の Ni 含有量の %	黑色残渣の Ni 含有量の %	残渣中の Ni 量の Rod 全量に対する %
G	0.12	1.96	0.034
Q	0.06	1.57	0.014
W	0.08	1.81	0.015
Y	0.07	1.57	0.020

これらの結果より、鐵よりイオン化傾向小なるニッケルの一部は溶解せずに黑色残渣中に残り、他は溶解して濾液に行くことが判つた。

6) 黑色残渣中のクロム

JES により定量し第 10 表に示す結果を得た。

第 10 表

試料	Rod の Cr 含有量の %	黑色残渣の Cr 含有量の %	残渣中の Cr 量の Rod 全量に対する %
G	0.18	0	0
Q	0.03	0	0
W	0.08	0	0
Y	0.06	0	0

この結果よりクロムは全部濾液に行くことが判つた。

7) 黑色残渣中の銅

舊満鐵規格により定量し第 11 表に示す結果を得た。

第 11 表

試料	Rod の Cu 含有量の %	黑色残渣の Cu 含有量の %	残渣中の Cu 量の Rod 全量に対する %
G	0.25	14.62	0.254
Q	0.054	6.23	0.056
W	0.094	11.57	0.097
Y	0.106	8.01	0.104

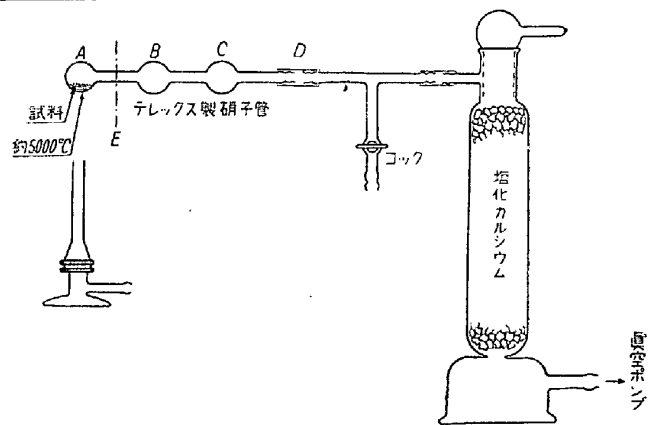
これらの結果より、鐵よりイオン化傾向小なる銅は殆んど全部溶解せずに黑色残渣中に存在することが判つた。

8) 黑色残渣中の水分及び灼熱減量

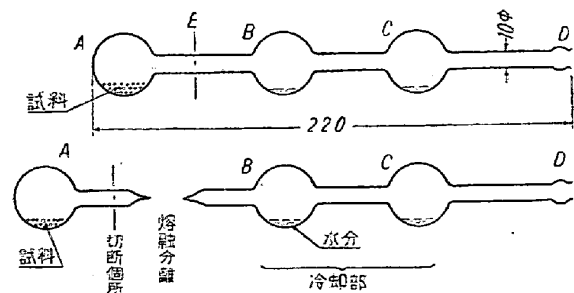
測定方法は第 4 圖の如き長さ 220mm 外径 10mm の硝子管の一端 A に試料を集め、B、C 部を冷却しながら A 部を強熱して B、C 部に水を凝縮せしめ分離し、残渣の重量を測定した。次に試料より灼熱残渣量 + 水分を引いて灼熱減量を求め第 12 表に示すような結果を得た。

第 12 表

試料	黑色残渣中の水分 %	黑色残渣中の灼熱減量 %
G	6.0	7.0
Q	8.0	8.5
W	7.3	6.5
Y	6.5	7.8



第 3 圖 真空加熱による有機質(炭化水素)及び水分分離装置



第 4 圖 水分分離硝子管

これらの結果前述の方法でも試料の完全乾燥が出来ないで多少水分が残る事判がつた。又灼熱減量の主成分は特臭を發し不飽和炭化水素であると推察された。

#### 9) 黑色残渣中の鐵

ラインハート氏法により第 13 表に示す結果を得た。

第 13 表

試料	% Rod の Fe 含有量の%	黑色残渣の Fe 含有量 の%	残渣中の Fe 量 の Rod 全量に 對するの%
G	97.8	45.3	0.79
Q	98.1	37.9	0.34
W	98.3	28.3	0.38
Y	98.1	37.2	0.48

これらの結果より、鐵は比較的安定な他の元素と結合して居るように思われた。又黑色残渣中の主成分である鐵は鐵化合物と思われこれらは硫酸 (1:5) に分解困難である事が判つた。

### IV. 總 括

(1) 針布線、ピアノ線及びロープ材の線材を硫酸法で処理する場合生ずる黑色残渣を比較したところ次のことが判つた。

同一炭素量の線でも原材料によつて残渣量が異なること。

同一炭素量の線でも外國製品は國産品に比して残渣量が極めて小なること。

(2) 黑色残渣の Rod に於ける分布は中心でも外側でも一樣であつた。

(3) 黑色残渣の化學成分は次のようであつた。

C は 3.6~5.0% で Rod の全炭素量の約 10% が残渣として残つた。Si は 3.36~10.47% で Rod の全珪素量の約 20% が残渣として残つた。Mn は 0.39~0.63% で Rod の全マンガン量の約 1% が残渣として残つた。S は 0.31~0.35% で Rod の全硫黄量の約 20% が残渣として残つた。Ni は 1.51~1.96% で全ニッケル量の約 20% が残渣として残つた。Cr は残渣中には見られず、全部溶解した。Fe は 28.3~45.3% であるが Rod は殆ど全部鐵であり、その殆ど全部が溶解した。Cu は 6.23~14.62% で殆ど全部溶解せずに残つた。尙黑色残渣の水分、及び灼熱減量を測定した。

終りに臨み、終始深い御理解と御鞭撻を賜りたる當社若林卯三郎社長、石川孝雄技術部長、及び和田虎男製造部長、御指導を賜つた東京工業大學教授山田良之助博士及び科學研究所北原三郎博士また本研究について常に好意ある検討をして下さつた神戸製鋼所研究部高橋孝吉研究課長及び關係各位に對して深く謝意を表する。

(昭和 27 年 5 月寄稿)

### 御 寄 稿 者 へ お 願 い

御寄稿の際は寄稿規程 (昭 26—10 月號會告参照) を御嚴守のことは勿論ですが特に次の事項に御注意を願います。

1. 附圖について：曲線の簡単な圖は墨でトレースして頂き、曲線上の數字、文字は當方で活字を箆めますので、明瞭に鉛筆で書いて頂きます。特に複雑な曲線圖は曲線は肉太く墨でトレースして頂き、曲線上の複雑な數字文字が、1/2 乃至 1/3 に縮寫しても判讀出来るよう原圖の寸法を大きくして頂きます。數字、化學記號、ギリシャ文字等は明瞭にお書き下さい。
2. 寫眞について：寫眞は、縮寫しても明瞭に寫るような新しいものを御添付願います。
3. 寄稿規程中の圖及寫眞は合計 10 個以内です。御嚴守願います。