

電解法による鋼中硫化物の定量*

前川 静弥**・志賀 靖彦***

Determination of Sulfide in Steel by Electrolysis Method

Sizuya MAEKAWA and Yasuhiko SHIGA

Synopsis:

In order to determine sulfides in steel, electrolyte dissolution of matrix and extraction of sulfides from the electrolytic residue were studied.

The results are as follows:

(1) The use of small quantity of citric acid-sodium citrate solution of pH 4.0 as electrolyte has made the extraction procedure more rapid and easy to operate. Furthermore the extraction of sulfides can be quantitatively made.

(2) By treating the residue with hydrogen peroxide and the subsequent determinations of dissolved metal ions, MnS is determined with reasonable accuracy but FeS not.

(Received May 26, 1969)

1. 緒 言

硫化物系介在物が鋼材の性質に及ぼす影響については、古くからよく知られており、これらを除去するために多くの研究がなされている。

従来、硫化物の測定法はサルファプリント、顕微鏡的測定、最近では EMX による観察が主であるが、これらの方法によると試料の一局部に限られており硫化物の全体的な把握には乏しい。これは硫化物の定量法が確立していないためであるが、その基礎的な研究報告の数もわずかである^{1)~3)}。

その中で Kurt BORN¹⁾、川村、岩本²⁾は硫化物の分析法として、試料電解一磁気分離一ヨウ素アルコール処理による定量法を検討し、W. KOCH, E. ARTER³⁾も比重差分離よりも磁気分離のほうが良好であると述べている。

電解後の残査中の硫黄量と試料中の硫黄量が一致している点は筆者らも含めてすべて共通なので、電解法については問題ない。問題なのは磁気分離であつて、この目的は磁気成分と非磁気成分※の分離にあるが、実際には磁性で分れる硫化物は全体の 40~70% であり³⁾、分離が完全に行なわれていない。また FeS を非磁気成分と見なす点にも疑問がある。

筆者らは磁気分離を行なわないで、硫化物が常温で還元する性質を利用して電解残査中の硫化物の分離定量を試みた。

まず、電解法の簡易化を図るために電解条件、すなわ

ち電解液、電流密度、溶解時間、電解槽について検討を行ない、続いて分離した残査について、過酸化水素水処理による鋼中硫化物の定量法を実際の鋼試料について検討した。

2. 検討ならびに結果

2.1 硫化物の分離方法の検討

クリンガー・コッホによる鋼中の介在物、析出物の電解分離法は電解条件、すなわち電解溶液、電流密度、溶解条件、電解槽らに種々の制約がある。しかし硫化物のみの分離を考慮すると、それらの制約は実状に適しない面があり分離操作をかえつて繁雑にしている。

通常、クエン酸ナトリウムで pH 7~8 の場合、試料 1 gあたり液量 200~300 ml を必要とし、時間は 40~90 min を要する。さらにこれらが採用している電解液の置換方法では一部の微細な介在物は捕集できず、また、汎紙の目がつまり円滑な置換が行なわれない。筆者らは電解液の量を少なくすること、および時間の短縮を目的として検討を行なつた。

電解液がクエン酸ナトリウム単独の場合は、pH は 7~8 である。これにクエン酸を加えると pH の酸性側への移行は当然であるが、これは一種の緩衝溶液であつてクエン酸ナトリウム 10%~クエン酸 12% 程度でも pH は 4.0 程度である。この溶液は理論上、鋼 1 g あたり 30 ml の消費量で十分で、これを電解液として使用すれば

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年5月26日受付

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 理博
*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所

※ 磁気成分 Fe₃C, FeO, 非磁気成分 MnS, FeS, MnO, SiO₂, Al₂O₃

電解液の使用量を減少させることができる。

しかし問題なのは pH を下げて硫化物の分離に影響を生じないかという点であり、このことを重点に検討を行なつた。

2.1.1 電解条件

電解溶液: クエン酸ナトリウム 10%, 臭化カリウム 1%, ただしクエン酸を用いて pH を 3.5~4.5 に調節した。

電解電流: 電流を 4.0~5.0 アンペアに調節、電流密度は 100~170mA/cm² とした。

電解槽: Fig. 1 に示す。容量 250~400 ml, ガラス製。

電解後の処理: 全液を沪過、または遠心分離。

空気酸化の防止: 残査を含む液と空気との接触を絶つために、液の上部に灯油を入れた、Fig. 2. 電解中は雰囲気は水素で占められているから問題ない。

電極: 白金ネット

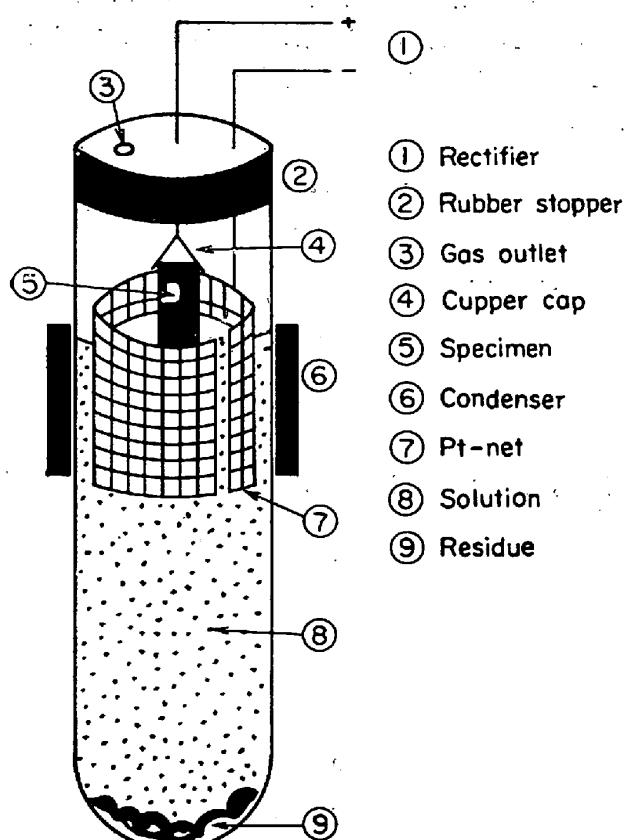
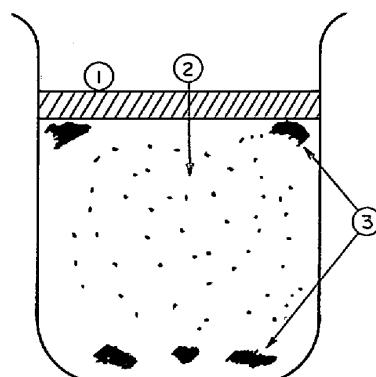


Fig. 1. Electrolysis equipment.



① Lamp oil
② Electrolysis solution
③ Residue

Fig. 2. Prevention of air oxidation.

電解重量: 5~10 g を目標。1 アンペア、1 hr で 1 g 電解するように設定。

供試料の化学成分: Table 1 に示す。

電解後、残査と電解液をビーカーに移す。灯油を入れ白金ネットに付着している鉄分を逆電流で落す。一夜放置する。残査中の硫黄量は発生法で定量し、鋼中の硫黄量と比較して硫化物の分離条件を検討した。

2.1.2 結果

電解液の pH が 4.5 と 3.5 の場合の結果を Table 2 に示す。

これらの結果から、硫化物はほぼ完全に残査中に分離していることが判明している。電解後、灯油を入れずに一夜放置した場合の残査の硫黄量の結果を Table 3 に示す。いざれも酸化防止を十分行なわなかつた例で、その影響がかなり大きい。

電流を変化させて行なつた電解後の試料の表面状況を Photo. 1 に示す。高電流ではピッティングを生じないので表面はなめらかである。なお、クリンガー・コッホ法と本法の相違点の比較を Table 4 に示す。

2.2 残査処理法の検討

2.2.1 分析方法

前記の電解法にて鋼中の硫化物は、ほぼ完全に残査中に残ることを確認したので、統いて残査中の硫化物のみを溶解する残査処理法を検討した。

Table 1. Chemical composition of the specimen (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al
No 1	0.15	0.22	0.66	0.013	0.008	0.12	0.13	0.21	0.47	0.002
2	0.15	0.31	1.28	0.018	0.018	0.21	0.12	0.28	0.04	0.026
3	0.12	0.23	0.72	0.016	0.025	0.08	0.09	0.14	0.02	0.020

Table 2. Results of sulfur content of electrolysis residue when carrying out prevention of air oxidation.

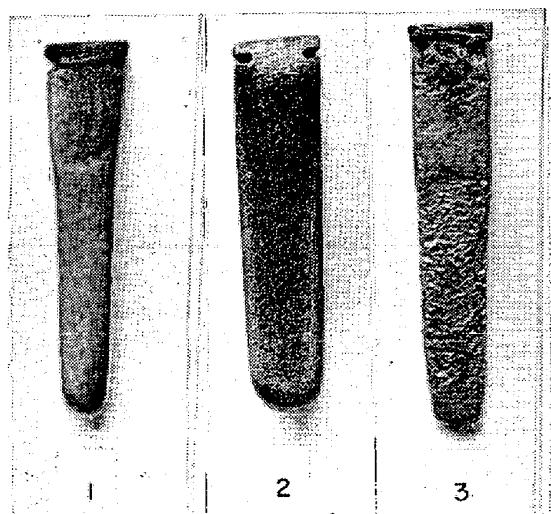
	pH 4.5 (%)			pH 3.5 (%)		
	1	2	3	1	2	3
No 1	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007
2	0.018	0.017	0.018	0.016	0.016	0.018
3	0.023	0.024	0.025	0.023	0.025	0.025

Table 3. Results of sulfur content of electrolysis residue when not carrying out prevention of air oxidation.

	pH 4.5 (%)			pH 3.5 (%)		
	1	2	3	1	2	3
No 1	0.003	0.003	0.003	0.005	0.004	0.004
2	0.010	0.006	0.007	0.013	0.016	0.008
3	0.009	0.014	0.008	0.009	0.009	0.007

Table 4. Comparison between Klinger-Koch and this method.

	Klinger-Koch	This method
pH	5.5~6.0	3.5~4.5
Current A	0.5~0.8	4.0~5.0
Solution ml/g	200~300	30~50
Time min/g	40~90	15~20
Equipment	Complexity 50~80	Simple 10~15
Cost of reagent yen/g		



(1) high current (2) low current (3) unstable current
Photo. 1. Situation of specimen surface after electrolysis. $\times 1.0$

定量法の概要は、電解残渣に中性溶液、酸化剤を添加して一定温度で一定時間放置後汎過を行ない、その汎液中の元素を定量して硫化物を算出する。

Table 5. Handling of determination of sulfide.

Specimen	Electrolysis
Residue, solution	Prevention of air oxidation
	Filtration or centrifuge
Residue	Solution
	Treatment of hydrogen peroxide filtration
Filtrate (Sulfide)	Residue (Oxide, Carbide)
\downarrow Mn, Fe	\downarrow Fe, Mn, Si, Al
MnS, FeS	Fe ₃ C, Mn ₃ C
	FeO, MnO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃

その際、中性溶液を用いたのは酸性側にあると酸による硫化物の溶解が懸念され、またアルカリ性であると水酸化物の沈殿生成が考えられるので、中性溶液として10% クエン酸ナトリウム、または 10% 硫酸ナトリウムを用いた。酸化剤は酸性を有せず、かつマンガン系でないものが要求されるので、過酸化水素水を用いた。

分析の操作法を Table 5 に示す。

2.2.2 合成試料に対する検討

実際の鋼試材について検討を行なう前に合成試料を用いて硫化物の溶解条件を求めた。

各合成試料の調製法は、次のとおりである。

Fe₃C: C 0.90% の鋼を溶製 800°C × 2hr 沢冷、電解分離 C 8.2% (6.7), Fe 86.0% (93.3).

MnO: MnCO₃ を水素雰囲気で 900°C × 2hr, Mn 73.2% (77.5) 一部炭酸マンガンを含む。

FeO: Fe₂O₃ + Fe = 3FeO, アルゴン雰囲気 1000°C × 2 hr, Fe 79.7% (77.7) 一部金属鉄を含む。

MnS: 市販のもの、Mn 57.2% (63.2) 過剰の硫黄を含む。

FeS: 市販のもの、Fe 56.3% (63.6) 過剰の硫黄を含む。

()内は理論値であり、したがつておののの成分は純粹ではない。X線回折結果は、それぞれの成分の示性を表していた。

各試料は 270 メッシュ以下に粉碎し、各 10mg をとりクエン酸ナトリウムまたは硫酸ナトリウム 10ml, 5% 過酸化水素水 10ml を用いて温度と時間の変化による溶解率を検討した。(溶解率とは、その試料を全量溶解したときの元素の量を 100 とし、それに対する割合。)

MnS, FeS の結果を Table 6, Table 7 に示す。この結果から MnS についてはほぼ満足すべき条件が得られるが、FeS は過酸化水素によって酸化され難くしたがつて溶解率は低い。次に Fe₃C, FeO, MnO について

Table 6. Dissolution fraction of manganese sulfide(MnS) with hydrogen peroxide under various condition (%).

Dissolution condition			Sodium sulfate			Sodium citrate		
Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ O ₂ (ml)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
25	60	5% 10	84·1	92·0	73·5	92·0	92·0	94·0
25	120	5% 10	97·0	97·0	79·0	100·0	94·1	97·6
60	15	5% 10	97·8	77·4	89·2	92·2	84·2	84·2

Table 7. Dissolution fraction of iron sulfide (FeS) with hydrogen peroxide under various condition (%).

Dissolution condition			Sodium sulfate			Sodium citrate		
Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ O ₂ (ml)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
25	60	5% 10	4·3	4·2	4·2	5·2	5·1	4·7
25	120	5% 10	5·5	4·4	5·5	5·7	7·4	5·5
60	15	5% 10	9·2	7·8	8·4	10·6	9·3	8·6

Table 8. Dissolution fraction of cementite (Fe₃C), iron oxide (FeO) manganese oxide (MnO) with hydrogen peroxide (%).

Dissolution condition			Sodium sulfate			Sodium citrate		
Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ O ₂ (ml)	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
Fe ₃ C	25	120	5% 10	2·8	2·1	2·1	2·1	2·1
FeO	25	120	5% 10	7·3	6·5	6·2	7·5	6·1
MnO	25	120	5% 10	20·3	21·4	11·3	36·0	10·5

同様な検討を行なつた。ただしこの場合は Table 6, 7 から得られた最もよい溶解条件のみで行なつた。その結果を Table 8 に示す。Fe₃C, FeO については問題ないが MnO だけは若干高い溶解率を示す。しかしながら Fe₃C を除いてこれらの各試料は鋼中に存在しているものと必ずしも同じ化学的性質を有するとは限らず、したがつてこれらの結果は大体の検討をつける点で意味があるが、詳細な意味をもたせることは、かえつて危険であろう。

以上の結果、中性溶液として 10% クエン酸ナトリウム溶液(pH8·0) 10 ml, 温度 25°C, 時間 120 min が溶解条件として最も適していることがわかつた。

2.2.3 実際試料

炭素, マンガン, シリコンを一定にし、硫黄量を変化させた 6 種の鋼を各 500 g 溶製し、金型に鋳込み供試材とした。これらの化学成分を Table 9 に示す。

前記の電解法で残査を抽出し、その残査についての組成分析の結果、残査率および (Mn/S) の値を Table 10 に示す。

分析法は次のとおりである。

C: 燃焼ガス容量法

Table 9. Chemical composition of specimen for sulfide determination.

	C	Si	Mn	S	Mn/S
No 1	0·11	0·17	1·15	0·006	164·5
2	0·11	0·19	1·20	0·021	57·2
3	0·11	0·19	1·10	0·035	37·9
4	0·11	0·21	1·24	0·051	24·8
5	0·11	0·21	1·24	0·072	20·6
6	0·11	0·21	1·20	0·081	15·6

S: 燃焼中和滴定法

Mn: 過硫酸アンモニウム吸光光度法

Fe: O-フェナントロリン吸光光度法

これらの結果から次のことが判明した。

試料中の炭素、硫黄は 100% 残査中に残る。鉄が少いのは凝固速度が早く炭化物 (Fe₃C) がわずかしか生成していないからで、試料中の硫黄量が増加するにつれて残査中の硫黄量およびマンガン量が増加している。このことはそれらが MnS を形成している裏付けとなる。しかし残査中の (Mn/S) は 1·05~1·25 であり、硫黄がすべてマンガンと化合して MnS を形成しているならば、(Mn/S) ≥ 1·71 になるはずで、この点から硫黄はすべての場合において 100% MnS になつてはいないと考えら

Table 10. Chemical composition of residue (%).

	Weight of dissolution	Residue	C	Mn	S	Fe	Total	(Mn/S)
No 1	10·28 g	0·17	0·106	0·005	0·004	0·052	0·167	1·25
2	11·62	0·21	0·109	0·021	0·020	0·060	0·210	1·05
3	11·35	0·24	0·108	0·035	0·032	0·073	0·248	1·09
4	10·65	0·27	0·116	0·057	0·054	0·042	0·269	1·05
5	11·36	0·33	0·118	0·076	0·072	0·055	0·329	1·06
6	11·23	0·31	0·111	0·100	0·083	0·071	0·371	1·21

Table 11. Mangan, iron content separated to filtrate and filter residue with hydrogen peroxide.

	Weight of dissolution (g)	Mn (%)			Fe (%)		
		Filtrate	Residue	Total	Filtrate	Residue	Total
No 1	6·26	0·008	0·005	0·013	0·004	0·018	0·022
	5·47	0·006	0·006	0·012	0·007	0·040	0·047
2	6·28	0·014	0·005	0·019	0·004	0·034	0·038
	5·50	0·017	0·005	0·022	0·011	0·040	0·051
3	5·47	0·027	0·004	0·031	0·022	0·035	0·057
	5·76	0·031	0·004	0·035	0·012	0·040	0·052
4	5·39	0·042	0·004	0·046	0·013	0·058	0·071
	8·36	0·043	0·006	0·049	0·011	0·047	0·058
5	5·20	0·062	0·003	0·065	0·008	0·048	0·056
	5·74	0·051	0·004	0·055	0·012	0·058	0·070
6	5·40	0·072	0·003	0·075	0·007	0·052	0·059
	8·49	0·070	0·010	0·080	0·011	0·060	0·071

Table 12. Relation between sulfide and sulfur content (%).

	MnS	FeS	S(MnS)	S(FeS)	S'	S	S'/S
No 1	0·013	0·006	0·005	0·002	0·007	0·006	1·16
	0·009	0·011	0·003	0·004	0·007	0·006	1·16
2	0·023	0·006	0·008	0·002	0·010	0·021	0·48
	0·027	0·017	0·010	0·006	0·016	0·021	0·76
3	0·043	0·035	0·016	0·013	0·029	0·035	0·83
	0·048	0·018	0·018	0·007	0·025	0·035	0·72
4	0·066	0·021	0·025	0·008	0·033	0·051	0·65
	0·068	0·017	0·025	0·006	0·031	0·051	0·61
5	0·098	0·012	0·036	0·005	0·041	0·072	0·57
	0·080	0·018	0·032	0·007	0·039	0·072	0·54
6	0·114	0·011	0·042	0·004	0·046	0·081	0·57
	0·111	0·017	0·041	0·006	0·047	0·081	0·58

れる。

電解残査が軽くて浮上する場合は汎過(汎紙No7)を行ない、残査が重くて沈降している場合は上澄液を捨て遠心分離を行ない、分離した残査をビーカーに移し過酸化水素水処理を行ない、再び汎過する。(汎紙No7)

残査と汎液に分かれるMn, Feの割合をTable 11に示す。

この測定値の汎液中のマンガン、鉄をMnS, FeSとし、残査中のマンガン、鉄を炭化物、酸化物とみなす。

この値からMnS, FeS量を算出しさらにこれらが占める硫黄量 S(MnS), S(FeS) とこれらの和 S' と試料中の硫黄量 S の関係を Table 12 に示す。ここで S'/S の値が No 1 試料を除いて 0.80 以下であるから、硫化物は全量定量されていない。

しかし、MnS, FeS と S の関係 (Fig. 3) から、MnS と S の間には、関連性のあるほぼ一定の関係が成立するが、FeS と S の間には、そのような関係はない。

これらのことから、この分析法は MnS の定量法としてはほぼ正しいと考えられるが、FeS については FeS と S との相関性、および合成試料の結果から推定して確実には定量されていない。

過酸化水素水処理法の効果をみるために No 2 と No 6 の電解残査について、本処理法の前後に行なつたX線回折(対陰極 Cu-K α)の結果を Fig. 4 に示す。処理前に存在していたMnSの線が処理後ではなくなつておらず、その他の成分(主として Fe₃C)については変化がない。

この結果から、MnS は過酸化水素水処理でほとんど

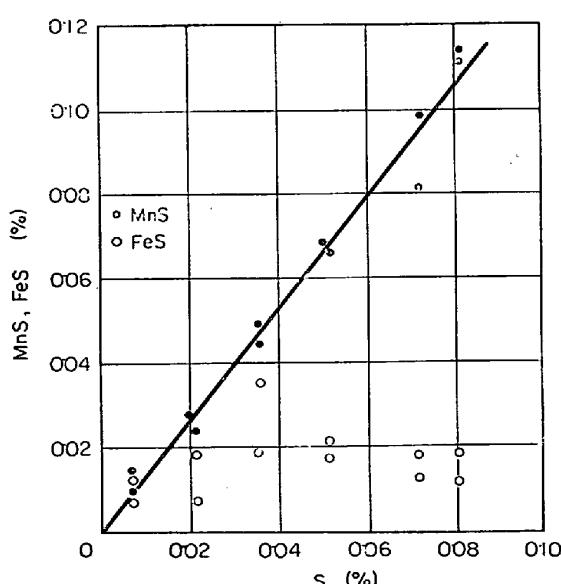


Fig. 3. Relation between MnS, FeS and S.

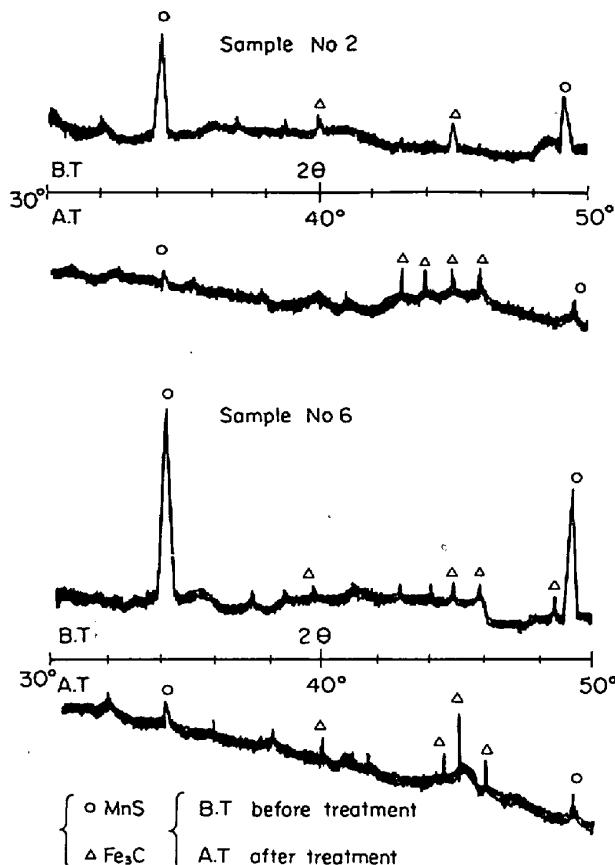


Fig. 4. X-ray diffraction of residue before treatment and after.

溶解しているのがわかる。もちろんX線のピークを直接量的なものに結びつけることはできないが、ある程度の判定の基準としては意味がある。FeSについては、X線に対して感度が悪いことから処理前、後に大きな差違は

Table 13. Fraction of manganese sulfide (MnS) and iron sulfide (FeS) in total sulfide (%).

	MnS	FeS cal	(MnS)	(FeS)
No 1	0.013 0.009	0.003 0.007	81.6 53.3	18.4 46.7
2	0.023 0.028	0.035 0.030	39.5 47.6	60.5 52.4
3	0.043 0.048	0.053 0.047	45.4 50.8	54.6 49.2
4	0.066 0.068	0.073 0.071	48.0 49.4	52.0 50.6
5	0.098 0.090	0.099 0.117	50.0 41.2	50.0 58.8
6	0.114 0.111	0.107 0.110	53.0 50.6	47.0 49.4

Table 14. Chemical composition and sulfide determination for another specimens.

	C	Si	Mn	S	MnS	(MnS)	(FeS)	Mn/S
S - 1	0·16	0·31	tr.	0·037	0	0	100	0
2	0·14	0·30	0·21	0·037	0·005	4·9	95·1	0·09
3	0·15	0·35	0·39	0·036	0·012	12·2	87·8	0·28
4	0·13	0·36	0·73	0·034	0·039	42·6	57·4	0·98
5	0·16	0·36	0·95	0·034	0·042	45·5	54·5	0·97
6	0·16	0·37	1·17	0·042	0·060	52·7	47·3	0·94
7	0·17	0·39	2·00	0·042	0·072	61·8	38·2	1·15
8	0·16	0·35	2·62	0·043	0·080	69·8	30·2	1·25
9	0·17	0·42	3·60	0·036	0·071	72·5	27·5	1·29
10	0·17	0·50	4·40	0·036	0·073	75·0	25·0	1·38

認められなかつた。

FeS を量的に確実に定量するためには、今後の検討が必要であるが、しかし第三元素を含まない単純系炭素鋼の場合には、硫化物は MnS および FeS と見なされるので、試料中の全硫黄量から MnS の占める硫黄分を減じた量を FeS と見なすほうが妥当である。

このようにして算出した結果を Table 13 に示す。この中で全硫化物中の MnS の占める割合を (MnS)，同じく FeS の占める割合を (FeS) として示している。

次に硫黄量を一定にしてマンガンの量を変化させた場合の鋼種についての結果を Table 14 に示す。この試料は溶鋼中から 1600°C で採取し、直ちに水冷したものである。

3. 結 言

鋼中の硫化物の分析法を検討した結果次のことが判明した。本法によると

(1) クエン酸-クエン酸ナトリウム系で pH 4·0 の電解液を使用しても硫化物はほとんど完全に分離できる。同時に液量を少なくしたので操作が簡易化された。

(2) 中性溶液中で過酸化水素水を用いて残査処理を行なうので、MnS についてはその試料のマンガン量、硫黄量からほぼ正しいと推察できる。

(3) FeS についてはその試料の硫黄量と直接関連性はなく、定量的には分析できない。しかし鋼中の硫化物を FeS, MnS に限定すれば FeS は間接的に求められ

る。

最後に、本研究の発表を許可された同社取締役製作所長館野万吉氏、ならびに実験に協力して下さつた当研究所分析室の皆さんに感謝いたします。

文 献

- 1) Kurt Born: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 179
- 2) 川村, 岩本: 富士製鉄技報, 12 (1963), p. 185
- 3) W. Koch and E. Arter: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 737

討 論

【質問】 八幡東研 吉川健二

1. 硫化物残査の空気酸化による減量と経時変化の関係について。
2. 空気酸化による硫化物残査の減量は MnS, FeS のどちらに起因するか。

【回答】

1. 電解残査の空気酸化と経時時間について、直接観察したデータはない。ただし電解残査を一昼夜放置すると、残査中の全 S 量に対して 40~70% に相当する S 量が空気酸化によつて溶損しているようである。時間ももちろん関連するが、電解残査のうち浮上する量が多いほど空気酸化を受けやすい。

2. 実験データより察しておそらく MnS のほうであろう。市販の MnS, FeS を同じ条件で酸化を行なわしても、MnS はほとんど溶解するが、FeS はわずかである。すなわち、MnS の方が FeS よりも還元されやすい。