鉄鋼中の硫化物の電解分離*

金子秀夫** 西沢泰二** 玉置維昭**

Hideo Kaneko, Taiji Nishizawa and Koreaki Tamaki: Electrolytic Isolation of Sulfides from Iron and Steel. It is well known that the electrolytic isolation method has rendered a considerable service to the metallographic researches on carbides, oxides and other constituents in iron and steel. The present study was designed to establish the electrolytic conditions for the isolation of sulfides from low-carbon alloy steels using sodium citrate cells and hydrochloric acid cells, and to carry out some preliminary experiments by this procedure. The results obtained are as follows: (1) The sodium citrate cell with an electrolyte of 15% sodium citrate + 1% potassium bromide solution is applicable to the isolation of almost every kinds of sulfides, except CrS and Al_2S_3 . (2) The 0.5N hydrochloric acid cell is applicable to the isolation of VS, ZrS, TiS, NbS and CrS with satisfactory results. (3) The microphotographs of various sulfides isolated from the steels show the characteristic shapes, which provide new informations on the three dimensional structure of sulfides.

(Received September 12, 1960)

I. 緒 言

鉄鋼中に存在する硫化物は、鉄鋼の被切削性あるいは高脆性などの性質を左右する重要な因子をなしていると考えられているが、従来の硫化物を対象とした研究は顕微鏡による組織観察を主体とする域に止まっており、したがって組織中に介在する硫化物の本性に関する知見は不明確なものであった。

一方、鉄鋼中に存在する炭化物、酸化物などについては近年、電解分離法によつてこれらの介在相を単独に抽出し、これについて定量的な研究を行う組織分析的研究⁽¹⁾⁽²⁾が発達し多くの成果が得られた。これに対して鉄鋼中の硫化物に主眼をおいたこの種の研究は比較的遅れていたが、最近主としてドイツにおいてクエン酸ソーダ法により、実用鋼中の硫化物を電解抽出する研究⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾が試みられている。

しかし鉄鋼中の硫化物を電解分離によつて抽出するに際し、次のとき基礎的な諸問題がなお残されていると考える。すなわち硫化物の抽出にはどのような電解条件が最適であるか、電解分離によつてどの程度の硫化物を回収し得るか、また硫化物をどの程度純粋な形で取り出し得るか、などの諸点である。

本研究は介在相の電解分離法として最も一般的に用いられているクエン酸ソーダ法ならびに塩酸法の2方法を採用して、硫黄含有量の高い極軟鋼およびこれに特殊元素を添

加した鋼中に存在する各種の硫化物の電解抽出を試み、前記の諸問題を明確にしてこの種の研究を展開するための基礎的資料としたものである。

II. 電 解 分 離 法

Fig.1 Apparatus for electrolytic isolation of sulfides.

電解分離装置としては Fig.1 に示すような容量約 1 L の開放型のガラス製電解槽を用い、銅棒を陰極とし、試料を陽極とする。また陰極附近に

生ずる水酸化鉄ならびに陰極棒に析出した電着物が陽極残渣に混入するのを防止するため、陽極室と陰極室の間は半透性の素焼円筒を用いて隔壁とする。一定時間の電解を行った後、陽極下に沈積した残渣をガラスフィルターを用いて濾別し、水およびアルコールで洗滌し、乾燥してその後の実験に供する。電解液の組成は下記のごとくである。

(i) クエン酸ソーダ法: 5~15% クエン酸ソーダ + 1% 臭化カリ水溶液。

(ii) 塩酸法: 0.2~1 N 塩酸。

このうちでクエン酸ソーダ法の電解液は pH 7 に保持することを前提とするが、電解の進行に伴つて陰極室は水素イオンを放出して次第にアルカリ性となり、水酸化鉄を沈澱するので、陰極室には適時少量の 1:3 硫酸を滴下する。

電流密度は予備実験に基づいて 10 mA/cm² を選んだ。

III. 実 験 試 料

実験試料としては電解鉄、硫化鉄ならびに合金鉄を配合

** 東北大学工学部金属工学科

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表

(1) P. Klinger, W. Koch: *Beiträge zur Metallkundlichen Analyse*, Düsseldorf, (1949).

(2) 佐藤, 金子, 西沢: 本誌, **19**(1955), 336.

(3) K. Born: *Arch. Eisenhütt.*, **29**(1958), 179.

(4) W. Koch, H. Sundermann: *Arch. Eisenhütt.*, **29**(1958), 219.

(5) W. Koch, E. Artner: *Arch. Eisenhütt.*, **29**(1958), 737.

(6) 北川, 柴田: 本誌, **24**(1960), 253.

して Table 1 に示すとき組成の鋼を各々 500 g づつ熔製し、25 mmφ の砂型に鑄造した。

Table 1 Chemical composition of steels.

Steel No.	S (%)	Element (%)	Sulfide type
1	0.47	—	FeS
2	0.50	Mn 1.57	MnS
3	0.75	Mn 2.50	MnS
4	0.45	V 3.29	VS
5	0.30	Zr 0.99	ZrS
6	0.44	Ti 2.14	TiS
7	0.46	Nb 1.65	NbS
8	0.48	Cr 4.68	CrS
9	0.33	Al 1.37	Al ₂ S ₃

通常、鋼中には炭化物および微量の酸化物、窒化物などが存在するから、電解分離の際にはこれらの介在相もまた硫化物とともに電解残渣中に混入する。したがって同表の試料は炭素含有量を極めて低くし(0.01~0.03% C)、かつ硫黄含有量を通常の鋼の場合よりも高くして(0.3~0.8% S)、硫化物以外の介在相の存在量をできるだけ無視し得る範囲内に止めたものである。

これらの試料は Table 1、右端に示すごとくただ一種類の硫化物を含んでいる。このことは抽出残渣についてのX線解析によつて確認した*。ただし Al₂S₃ は後述のごとく電解分離による抽出が不可能であるから、顕微鏡による組織観察の結果のから判定した。なお電解分離に供した試料の形状は 8 mmφ×70 mm である。

IV. 実験結果ならびに考察

1. 電解分離による硫化物の収率

クエン酸ソーダ法ならびに塩酸法によつて電解分離を行う場合、鋼中の硫化物はどの程度まで分解せずに残渣として捕収し得るか、また硫化物以外の不純相が残渣中に混入する危険性はないかを検討するため以下の実験を行った。

(1) 鋼中の全硫黄量に対する残渣中の硫黄量の百分率

一般に地鉄に対する硫黄の固溶量は極めて低く⁽⁸⁾、鋼中の硫黄はすべて硫化物として存在すると見なし得る。したがって鋼中の硫黄のすべてが残渣中に捕収された場合を硫化物の収率 100% とし、次式によつて収率(R)を算出した。

$$R(\%) = W\langle S \rangle / S$$

S: 鋼中の S(%). $\langle S \rangle$: 抽出残渣中の S(%).

W: 抽出残渣量(%) = (残渣の重量/鋼の重量) × 100

クエン酸ソーダ法の場合、5~15% の種々の濃度のクエン酸ソーダ水溶液に 1% の臭化カリを添加したものを電解液として使用したが、収率上におよぼすクエン酸ソーダの濃度の影響は殆んど認められなかつた。ただしクエン酸ソーダの濃度が低くなる程、電解液の交換を頻繁に行う必要

* 抽出硫化物の X 線解析については後報に詳述する。

(7) R. Vogel, F. Hillen: Arch. Eisenhütt., 15(1942), 551.

(8) T. Rosenqvist, B. L. Dunicz: J. Metals, 4(1952), 604.

がある。塩酸法では 0.2~1 N の種々の濃度の稀塩酸を用いて実験したが、塩酸の濃度が高くなる程一般に収率が低

Fig. 2 Sulfide recovery (R) by isolation of sulfides from steels.

$$R(\%) = \frac{(\text{wt. \% of Residue}) (\text{wt. \% of Sulfur in Residue})}{(\text{wt. \% of Sulfur in Steel})}$$

した水溶液)ならびに稀塩酸電解液(0.5 N)を用いた場合の収率(R)を測定した結果である。同図によつて知られるようにクエン酸ソーダ法による場合には、FeS, MnS, VS, ZrS, TiS, NbS, CrS などの硫化物の収率(R)は高く、90~98%の値に達している。したがってこれらの硫化物はクエン酸ソーダ法によつて殆んど分解することなく抽出し得ることが知られる。ただし Al₂S₃ の収率(R)は著しく低い。これは Al₂S₃ が水に可溶性⁽⁹⁾であつて、次式のごとく加水分解するためと考えられる。

次に塩酸法による場合には、VS, ZrS, TiS, NbS, CrS などの硫化物は稀塩酸に対して殆んど不溶性であるから収率(R)は高く(87~95%)、前述のクエン酸ソーダ法による場合とはほぼ同様の好結果が得られる。しかし Al₂S₃, FeS および MnS は稀塩酸に対して可溶性である故収率(R)は低い。

Fig. 3 Percentage of isolated residue to theoretical amount of sulfide.

(2) 鋼中の硫化物の理論量に対する残渣量の百分率

上記の収率(R)は電解分離の際に硫化物が分解されるかどうかを示すものであつて、抽出残渣の全量がはたして硫

(9) J. W. Mellor: A comprehensive treatises on inorganic and theoretical chemistry, Vol. V, London, (1940), 329.

Photo.1(a) Microstructure of Steel 1 (0.47% S). $\times 720$ Photo.1(b) FeS, isolated from Steel 1. $\times 720$ Photo.2(a) Microstructure of Steel 2 (0.50% S, 1.57% Mn). $\times 720$ Photo.2(b) MnS, isolated from Steel 2. $\times 720$ Photo.3(a) Microstructure of Steel 3 (0.75% S, 2.50% Mn). $\times 720$ Photo.3(b) MnS, isolated from Steel 3. $\times 720$ Photo.4(a) Microstructure of Steel 4 (0.45% S, 3.29% V). $\times 720$ Photo.4(b) VS, isolated from Steel 4. $\times 720$

化物であるかどうかは示していない。したがってこの点を検討するために次式のごとき収率(R')を算出した。

$$R'(\%) = (W/W_t) \times 100$$

ただし W は抽出残渣量(%), W_t は FeS , MnS などの化学式を用いて試料の硫黄含有量から算出した硫化物の理論量(%)である。

Fig.3は上記の収率(R)の場合と同一の W の値を用いて算出した R' の値である。同図においてクエン酸ソーダ法によつて Al_2S_3 を抽出する場合, ならびに塩酸法によつて Al_2S_3 , FeS および MnS を抽出する場合には R' の値が低い, これは R の項で述べたごとく, これらの硫化物が電解分離の際に分解することに基づくものである。しかしクエン酸ソーダ法による場合の FeS , MnS , VS , ZrS , TiS , NbS ならびに塩酸法による場合の VS , ZrS , TiS , NbS , CrS についての R' の値は 100% に近く (95~110%), 硫化物はほぼ純粋な形で分離されていることが知られる。

これに対してクエン酸ソーダ法によつて Cr 鋼中から CrS を分離する場合にのみ R' の値は異常に高く (180%), 抽出残渣中に多量の不純相を含有することを示している。この残渣について X 線解析を行った結果, CrS の回折線のほかに地鉄の回折線が認められたことから, この残渣中の不純相の主体は Cr を固溶して貴となつた地鉄であると考えられる。したがって Cr 鋼中から CrS を分離するためには, クエン酸ソーダ法よりもむしろ塩酸法が適していることが知られた。

2. 抽出硫化物の形態の観察

Photo.1~8は硫化物の顕微鏡写真である。このうちで (a) は通常の顕微鏡組織を示す写真であり, (b) は電解分離法によつて抽出した硫化物の実体写真である。この実体写真は硫化物をアルコール中に懸濁し, 懸濁液の一滴をガラス板上に取つて

Photo.5(a) Microstructure of Steel 5 (0.30 % S, 0.99 % Zr). $\times 720$

Photo.5(b) ZrS, isolated from Steel 5. $\times 720$

Photo.6(a) Microstructure of Steel 6 (0.44 % S, 2.14 % Ti). $\times 720$

Photo.6(b) TiS, isolated from Steel 6. $\times 720$

Photo.7(a) Microstructure of Steel 7 (0.46 % S, 1.65 % Nb). $\times 720$

Photo.7(b) NbS, isolated from Steel 7. $\times 720$

Photo.8(a) Microstructure of Steel 8 (0.48 % S, 4.68 % Cr). $\times 720$

Photo.8(b) CrS, isolated from Steel 8. $\times 720$

乾燥した後、反射式光学顕微鏡によって観察を行ったものである。

合金元素を含有しない鋼では FeS が地鉄を膜状に包んでいる (Photo.1(a))。したがってこの組織中の硫化物は通常複雑な立体的形態を有しているのであるが、Photo.1(b) には比較的平面的な部分を示す。Mn 鋼には球状 (Photo.2(a)) あるいは微細な点状 (3(a)) の MnS が認められる。この球状組織から抽出した MnS はやはり球形を有しているが (2(b))、点状組織中から得た抽出硫化物は細いひも状をなしている (3(b))。したがって顕微鏡組織において微細な点状として観察されるものは、このひも状の MnS の一断面であることが知られる。V 鋼には結晶粒界に集合した微粒の硫化物が認められるが (Photo.4(a))、この硫化物は立体的には一群の梯状の形態をなしていることが知られる (4(b))。Zr 鋼中の硫化物は不規則な粒状をなしている (Photo.5(a) および 5(b))。Ti 鋼および Nb 鋼から抽出した硫化物は薄い板状であるが (Photo.6(b) および 7(b))、これらは顕微鏡組織としては棒状に現われる (6(a) および 7(a))。Cr 鋼から抽出した硫化物は彎曲した太いひも状の形態を有するが (Photo.8(b))、顕微鏡組織にはその一断面が現われて、結晶粒界に不連続に配列した粒状の硫化物として観察される (8(a))。

V. 結 言

クエン酸ソーダ法ならびに塩酸法を採用して、鉄鋼中に存在する硫化物の電解分離に関する基礎実験を行い、電解条件および各種の硫化物の収率について検討した。さらに電解分離法によって抽出した硫化物の形態と通常の顕微鏡組織を比較観察した。これらの結果を総括すると次のごとくである。

(1) 電解液として 15 % クエン酸ソーダに 1 % 臭化カリを添加した水溶液あるいは 0.5 N 塩酸を使用することにより、各種の硫化物の電解

分離が可能である。

(2) VS, ZrS, TiS, NbS などの硫化物は上記 2 法のいずれによつてもほぼ完全な形で抽出し得る。

(3) FeS および MnS の抽出にはクエン酸ソーダ法のみが適し, CrS に対しては塩酸法が適する。

(4) 抽出硫化物について顕微鏡観察を行つた結果, 従来の組織観察からは推定し難い立体的な硫化物の形態を知り得た。

終りに臨み, 本研究を行うに当り懇切な御指導を賜つた佐藤知雄博士に深謝する。また実験に協力された赤川公彦工学士に対し謝意を表する。