

© 1987 ISIJ

共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会



鋼中硫化物系介在物の抽出分離定量法

成田 貴一*

Isolation and Determination of Sulphides in Steel

Kiichi NARITA

1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会†(以下分科会と略記する)は、昭和39年発足以来、鋼質におよぼす非金属介在物および析出物の影響を把握する一つの手段として、これら化合物の抽出分離定量法に関する一連の分析化学的検討を重ねてきた。

この間共同実験によつて昭和44年には酸化物の抽出分離法として酸分解法および元素-メタノール法¹⁾を、昭和48年には炭化物の抽出分離定量法を、昭和51年には窒化物の抽出分離定量法を確立し、これを部会推奨法として制定した。また昭和55年には介在物および析出物の抽出分離定量法の精度向上、標準化、誤差管理、制定した推奨法の普及と活用などの立場から鋼中炭化物抽出分離定量用の標準試料の製造をおこなうとともに昭和48年に制定した鋼中炭化物の抽出分離定量法(推奨法)の改訂をおこなつた^{2)~4)}。

さらに引き続いて昭和54年10月より鋼中硫化物の抽出分離定量法に関する共同実験を開始し、昭和58年6月までの間に9回の共同実験を重ねた結果、鋼中硫化物の抽出分離定量法を確立した。

以下、鋼中硫化物の抽出分離定量法に関する共同実験の経過の概要とその成果について報告する。

2. 実験内容

2.1 実験試料

実験に用いた試料はFe-S系、Fe-Mn-S系、Fe-Mn-X-S系(X=C, Si, Al, Ti, Zr, Ca, RE, O)合金、炭素鋼(SMn 420H)、Cr-Mo鋼(SCM 420)およびステンレス鋼(SUS 304)である。

Fe-S系合金は、高周波誘導真空融解炉を用いて、マ

グネシヤるつぼ中で電解鉄を少量のCとともに融解し、脱ガスしてOとNを除き、硫化鉄を加えてS量を調節したのちAlで脱酸し、またFe-Mn-X-S系合金は同様にして少量のAlで脱酸したのち、所定量の合金元素(C, Si, Al, Ti, Zr, Ca, RE, O)を加えた。このようにして溶製した溶湯を丸型鑄型に鑄込んで90kgまたは50kgの鑄塊をつくつた。これらの鑄塊の中間部に相当する位置から塊状の試片を採取した。

炭素鋼は4t鑄塊の上部に相当する位置の圧延スラブ材から、低合金鋼は連続鑄造鑄片の中間部に相当する位置の圧延材から、ステンレス鋼は2.5t鑄塊の下部に相当する位置の圧延材より、それぞれ塊状試片を採取した。これらの試片はFe-S系合金を除いて、鍛伸および機械加工によつて所定の寸法(18mmφ×約60mm)に仕上げた。Fe-S系合金は90kg鑄塊の下部より採取した直径180mm、長さ65mmの円柱状試片から1/2半径の円周に沿つて16本の直径約20mmの棒状試料を長さ方向に採取し、機械加工によつて18mmφ×約65mmに仕上げた。いずれの試料についても成分元素の偏析の認められないものを実験に供した。試料の一般化学成分組成を表1に示す。

2.2 実験方法

上記のようにして調製した試料について、(1)試料中に存在する介在物の形、大きさ、分布などの析出状態を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察し、制限視野電子線回折、抽出残さのX線回折によつて結晶構造を調べ、さらに、(2)分析により成分元素および硫化物の偏析状況を調べ、分析誤差の範囲内で偏析の認められない部位より電解抽出用の丸棒試料などを採取し、実験に供した。(3)抽出分離法には定電位電解法を採用することにし、電解溶液には10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール(以下10%AA系と略記する)溶液および4%サリチル酸メチル-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-1%サリチル酸-メチルアルコール(以下4%MS系と略記する)溶

† この分科会は昭和60年3月に、鉄鋼分析部会の組織改革に伴つて鋼中非金属介在物分析小委員会と名称を変更したが、本稿は名称変更前の研究成果に関するものであるため分科会と記した。

昭和61年3月10日受付(Received Mar. 10, 1986)

* 本会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会主査 (株)神戸製鋼所技術開発本部技師長 (Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

表 1 試料の一般化学成分組成

試料		元素 (%)		C	Si	Mn	P	S	M*	Sol. Al	N	O
Fe-S		N	0.003	<0.01	0.018	0.003	0.0191	—	—	—	—	0.0029
Fe-Mn-S		K	<0.005	0.003	0.51	0.002	0.0050	—	—	—	—	0.0064
		L	<0.005	0.002	0.50	0.002	0.0247	—	—	—	—	0.0062
		M	<0.005	0.005	0.50	0.003	0.0502	—	—	—	—	0.0119
Fe-Mn-S 添加元素 の影響	C	A	0.044	<0.01	0.58	<0.003	0.0489	—	—	—	—	0.0024
		B	0.51	<0.01	0.61	<0.003	0.0495	—	—	—	—	0.0030
		C	0.99	<0.01	0.62	<0.003	0.0503	—	—	—	—	0.0013
	O	Y	0.003	<0.004	0.66	0.003	0.0471	—	—	—	—	0.0046
		M	<0.005	0.005	0.50	0.003	0.0502	—	—	—	—	0.0119
		W	0.008	<0.004	0.70	0.004	0.0534	—	—	—	—	0.0144
	Al	I	0.003	0.006	0.60	0.001	0.0543	—	0.013	0.0019	0.0019	0.0030
		H	0.004	0.006	0.59	0.002	0.0519	—	0.025	0.0019	0.0019	0.0030
		J	0.003	0.005	0.61	0.002	0.0565	—	0.041	0.0021	0.0021	0.0036
	Si	D	0.014	0.223	0.60	—	0.0482	—	—	—	—	0.0039
		E	0.014	0.902	0.62	—	0.0380	—	—	—	—	0.0026
		G	0.010	1.545	0.59	—	0.0263	—	—	—	—	0.0021
	Mn	O	0.0008	<0.004	0.29	0.002	0.0343	—	—	—	—	0.0118
		M	<0.005	0.005	0.50	0.003	0.0502	—	—	—	—	0.0119
		M-1	0.0004	<0.004	1.55	0.002	0.0490	—	—	—	—	0.0080
Fe-Ca-S		CA	0.004	0.24	1.43	<0.001	0.0056	0.0012	0.019	0.0050	0.0050	0.0051
		CB	0.005	0.24	0.48	<0.001	0.0046	0.0050	0.024	0.0049	0.0049	0.0037
Fe-Ti-S		TA	0.004	<0.01	0.69	<0.005	0.0496	0.029	0.010	0.0015	0.0015	0.0023
		TB	0.004	<0.01	0.68	<0.005	0.0496	0.150	0.038	0.0014	0.0014	0.0043
Fe-Zr-S		ZA	0.002	<0.01	0.61	—	0.0487	0.036	<0.002	0.0030	0.0030	0.0030
		ZB	0.003	<0.01	0.58	—	0.0469	0.100	0.003	0.0030	0.0030	0.0030
Fe-RE-S		RA	0.003	0.24	1.50	0.001	0.0091	0.0087	0.029	—	—	0.0037
		RB	0.003	0.24	1.51	0.002	0.0063	0.0180	0.036	—	—	0.0019
ステンレス鋼			0.045	0.39	1.12	0.034	0.0063	Ni, 9.15	Cr, 18.25	—	—	Mo, 0.22
低合金鋼			0.18	0.26	0.66	0.017	0.0159	Ni, 0.10	Cr, 102	0.0290	0.0290	Mo, 0.22
炭素鋼			0.22	0.20	1.15	0.010	0.0156	Ni, 0.16	Cr, 0.18	0.0230	0.0230	Mo, 0.07

* M: Ca, Ti, Zr, RE

液を選定し^{†2}、試料の電位電流密度曲線、硫化物の抽出率におよぼす陽極電位の影響などをあらかじめ予備実験で調べた。(4) 抽出残さ中の定量元素は M(Fe, Mn, Ti, Zr, Ca, RE) および S とした。Fe, Mn および Ca は原子吸光光度法, Ti, Zr および RE は吸光光度法, S は燃焼-赤外吸収分析法, 燃焼-中和滴定法またはよう素酸カリウム滴定法および発生法(塩酸添加-硫化水

素発生-メチレンブルー吸光光度法)でそれぞれ定量した。

以上のようにして選定した抽出法および抽出条件のもとで、2回のくりかえし実験をおこない、抽出残さ中の化合物構成元素を定量し、その結果を統計的な手法によつて解析し、抽出分離定量法の精度ならびに誤差を調べ、適用範囲を明らかにし、推奨法を決定した。

なおいずれの資料中にもわずかであるが C, N および O が存在するので目的とする硫化物以外にこれらの元素の化合物の存在が考えられるが、抽出残さ中よりそれら化合物を精度よく分離定量することはきわめてむずかし

^{†2} 当分科会におけるこれまでの共同研究で 10% AA 系・溶液電解法は従来の水溶液系電解法に比べ、一般に析出物や介在物の抽出精度が高いことが明らかにされ、鋼中の種々の化合物の抽出分離法として適用されている。^{3)~5)} また 4% MS 系・溶液電解法は CaS などのように化学的に不安定な硫化物の抽出にも精度よく適用できることが示された。⁶⁾

表 2 共同実験に用いた抽出分離法

抽出分離法	略 称
10%アセチル・アセトン-1%テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メチル・アルコール溶液定電位電解法	10%AA系・溶液
4%サリチル酸メチル-1%テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-1%サリチル酸-メチル・アルコール溶液定電位電解法	4%MS系・溶液

表 3 抽出残さの元素定量法

元素	定 量 方 法
Fe	原子吸光度法
Mn	原子吸光度法
Ti	ジアンチピリルメタン吸光度法
Zr	キシレノールオレンジ吸光度法
Cr	ジフェニルカルバジッド吸光度法
Ca	原子吸光度法
RE	ネオトリン吸光度法
S	燃焼-赤外線吸収分析法, 燃焼-中和滴定法, 燃焼-よう素酸カリウム滴定法
N	塩酸添加・硫化水素発生-メチレンブルー吸光度法 水蒸気蒸留-ビスピラゾン吸光度法

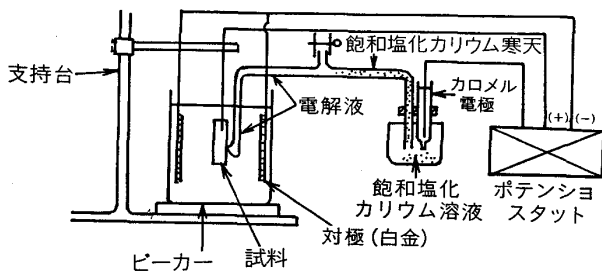


図 1 電 解 装 置

いので、共同実験ではそのあつかいをつぎのようにした。すなわち試料中の全S量と抽出されるS量（以下化合物Sと略記）との関係を求め、その比が0.95以上であれば硫化物はほぼ定量的に抽出が可能であると判定した。なお化合物S以外の元素の定量値は硫化物の抽出率を決める際の参考にした。

共同実験に採用した抽出分離定量法は表2および3に示したとおりであり、その基本操作を示すとつぎのとおりである。

2.2.1 定電位電解法

棒状試料(18mmφ×約60mm)の表面をエメリー紙(120~400番)で研磨し、メチルアルコールに浸して超音波振とうをおこない、よく洗浄したのち乾燥して秤量する。試料はあらかじめ電解液を入れた電解槽内に白金線で吊すか、あるいは磁石を用いて固定して陽極とし、図1に示したような定電位電解装置を用いて所定の電位下で電解をおこなう（この場合100mA・1hで約0.1gの試料が電解される）。電解によって試料の所定量^{†3}をとかしたのち、試料を電解槽から取り出してビーカー(200ml容)内に移し、メチルアルコールに浸して超音

^{†3} 試料中の硫化物量に応じて0.5~1.0gを採取する。

波振とうをおこない、付着している残さをふるい落とし、電解槽内の電解液と合わせて吸引ろ過する^{†4}。残さはメチルアルコールでよく洗浄する。ろ過器に付着した残さは少量のろ紙でよくぬぐいとり、主残さにあわせ分析およびそのほかの実験に供した。なお電解後の試料はメチルアルコールでよく洗浄して秤量し、電解前の重量との差から試料電解量を求める。

2.2.2 抽出残さの分解および元素の定量

(1) 化合物型陽性元素(Fe, Mn, Ti, Zr, Ca, RE)の定量

上記のようにして抽出した残さはフィルターとともにビーカー(100ml容)内に移して混酸で分解するか、あるいは白金るつぽ内に移して灰化後ピロ硫酸カリウムまたは炭酸ナトリウムを用いて融解したのち^{†5}、表3に示した方法によって化合物元素を定着した。

(2) 化合物Sの定量

燃焼-赤外線吸収法

抽出した残さはフィルターとともにメチルアルコール約10mlを入れたビーカー(100ml)に移し、超音波振とうをおこない、フィルター上の残さをよくふるい落とし、フィルターはメチルアルコールでよく洗つてとり除き、径25mmのニュークルポアフィルター(ポアサイ

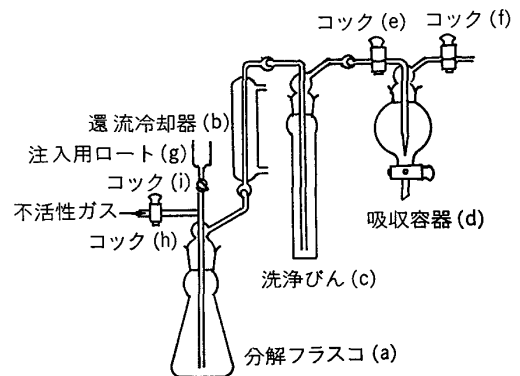


図 2 化合物S定量装置

^{†4} ニュークルポアフィルター(ポアサイズ0.2μm, 径47mm)をろ紙またはメンブランフィルター(ポアサイズ0.8μm)などの上に重ねる。

^{†5} 抽出残さ分解法()内は定量対象元素を示す。

Fe-S, Fe-Mn-S系試料残さ(化合物Fe, Mn): 硝酸15ml, 硫酸5mlおよび過塩素酸5mlを加えて過塩素酸白煙処理をおこなう。

Fe-Ti-S, Fe-Zr-S系試料残さ(化合物Ti, Zr, Mn): 硝酸20ml, 硫酸2mlおよび過塩素酸5mlを加えて硫酸白煙処理をおこない過塩素酸を完全に除去する(化合物N): 硫酸10ml, 硫酸カリウム5gおよび硫酸銅1gを加えて350°Cの熱板上で約3h加熱して分解する。

Fe-RE-S系試料残さ(化合物RE, Mn): 硝酸15ml, 硫酸(1+1)および過塩素酸5mlを加えて硫酸白煙処理をおこなう。

Fe-Ca-S系試料残さ(化合物Ca, Mn): 白金るつぽ内で灰化したのち過塩素酸2mlおよび過酸化水素水5~6滴を加えて白煙処理をおこないさらに灼熱炭酸ナトリウム0.5gを加えて融解し、塩酸(1+1)10mlおよび少量の水で融成物を溶解する。(塩酸可溶Ca, Mn): 塩酸10mlを加え150°Cの熱板上で約1h加熱して分解しろ別(ろ紙5種C)する。

実用鋼残さ(化合物Fe, Mn, Cr): 白金るつぽ内で灰化したのちピロ硫酸カリウム約2gまたはメタボウ酸リチウム0.4gで融解し、塩酸(1+4)10mlおよび少量の水で融成物を溶解する。

ズ $0.2\ \mu\text{m}$) を用いてふたたび吸引ろ過し、メチルアルコールでよく洗浄する。残さはフィルターと共に小さく折りたたみ、あらかじめ助燃剤として Fe 粉 $0.7\ \text{g}$ および W 粉末 $1.0\ \text{g}$ を入れた S 定量用ろつば内にうめこむ。このろつばを鋼中の S 定量法 (JIS G 1215, 10. 5. 1 項以下) の場合と同様に燃焼装置内に設置し、所定の温度で加熱燃焼させて発生した SO_2 を赤外吸収セルに導入し、その気体の吸収係数を測定し、あらかじめ作成した検量線より S 量を求める。

発生法 (塩酸添加-硫化水素発生-メチレンブルー吸光度法)

抽出した残さをフィルターとともに図 2 に示した分解フラスコ (a) 内に移し、さらに Al 約 $1\ \text{g}$ を加え、容器 (c) に洗浄液として塩酸 (1+60) 3 容-0.5% 塩酸ヒドラジン溶液 1 容を入れて、さらに容器 (d) に吸収液として酢酸亜鉛 (2 水塩) $55\ \text{g}$ と酢酸ナトリウム (3 水塩) $14\ \text{g}$ を水に溶かして $1000\ \text{ml}$ にした溶液 $50\ \text{ml}$ 入れたのち、図のように接続し、不活性ガス (Ar) を

表 4 各試料中に存在するおもな析出物および介在物

試料および記号	対象とした硫化物	硫化物の種類, 大きさ, 形状など
Fe-S (N)	FeS	硫化物はそのほとんどが粒状 ($0.3\sim 0.8\ \mu\text{m}$) および紡垂状 ($0.4\sim 18\ \mu\text{m}$) の六方晶, FeS であり, このほかに粒状 ($0.7\sim 7\ \mu\text{m}$) の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ も存在する。
Fe-Mn-S (K, L, M)	MnS	そのほとんどが球状 ($0.2\sim 7\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, このほかに紡垂状および棒状のものも存在する。棒状のものは先端が球状になっているものが多く, この部分から Si および O_2 が検出される。試料中の Mn 量が一定で S が増加すれば MnS は粗大化する傾向がある。
Fe-Mn-S C の影響 (A, B, C)	MnS	硫化物はそのほとんどが紡垂状 ($0.04\sim 2\ \mu\text{m}$) および棒状 ($0.1\sim$ 数 μm) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, なかには Al_2O_3 と共存するものあるいは Al_2O_3 を核としてその外周をとりまいたものがある。試料中の C 含有量の増加に伴って MnS は加工方向に伸びる傾向がある。
Fe-Mn-S Si の影響 (D, E, G)	MnS	硫化物は球状 ($0.4\sim 1.6\ \mu\text{m}$) および紡垂状 ($4\sim 10\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, なかには Al_2O_3 を核として外周を MnS がとりまいたものも存在する。試料中の Si の増加に伴って MnS は粗大化した球状の MnS が減少する傾向がある。
Fe-Mn-S Mn の影響 (M, O, M-1)	MnS	硫化物はいずれの試料でも球状 ($0.2\sim 3\ \mu\text{m}$), 楕円状 ($3\sim 6\ \mu\text{m}$) および棒状 ($5\sim 22\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ である。試料 O 中にはわずかながら $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が存在する。
Fe-Mn-S Al の影響 (H, I, J)	MnS	硫化物はそのほとんどが紡垂状 ($2\sim 50\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であるが, 試料中の Al の増加とともに Al_2O_3 を核としてその外周をとりまいた MnS が多くなる。
Fe-Mn-S O の影響 (Y, M, W)	MnS	硫化物はそのほとんどが球状 ($0.3\sim 8\ \mu\text{m}$), 楕円状 ($7\sim 22\ \mu\text{m}$) および棒状 ($15\sim 30\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ でありこのほかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が存在する。MnS は試料中の O_2 の増加に伴って O_2 を固溶し球状となる。
Fe-Ti-S (TA, TB)	MnS TiS	試料 TA 中の硫化物はそのほとんどが球状 ($0.2\sim 1.2\ \mu\text{m}$) および紡垂状 ($7\sim 21\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ である。試料 TB ではそのほとんどが球状 ($0.05\sim 5\ \mu\text{m}$) の六方晶, TiS であり, そのほか紡垂状の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ が存在する。いずれの試料にもわずかに角状の立方晶, TiN が認められる。
Fe-Zr-S (ZA, ZB)	MnS Zr_3S_4	試料 ZA 中の硫化物はそのほとんどが棒状 ($1\sim 6\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, わずかに球状 ($0.1\sim 1\ \mu\text{m}$) の立方晶, Zr_3S_4 が存在した。試料 ZB では粒状 ($0.05\sim 3\ \mu\text{m}$) の立方晶, Zr_3S_4 であり, わずかに棒状の立方晶 $\alpha\text{-MnS}$ が存在する。いずれの試料中にもわずかに ZrN が存在した。
Fe-Ca-S (CA, CB)	(Mn, Ca) S (Ca, Mn) S	試料 CA 中の硫化物は球状 ($0.3\sim 3\ \mu\text{m}$) および紡垂状 ($4\sim 6\ \mu\text{m}$) の立方晶, (Mn, Ca) S である。試料 CB では球状 ($0.3\sim 5\ \mu\text{m}$) の立方晶, (Ca, Mn) S である。酸化物はいずれの試料も CaO , Al_2O_3 からなっておりそのほとんどが $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ である。この酸化物を核として (Mn, Ca) S または (Ca, Mn) S がその外周を取りまいているものも存在する。
Fe-RE-S (RA, RB)	MnS RE_2S_3	試料 RA 中の硫化物はそのほとんどが球状または粒状 ($0.01\sim 3\ \mu\text{m}$) の立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, わずかに Al_2O_3 を核とした MnS, RE_2S_3 が存在した。試料 RB ではほとんどが粒状 ($0.1\sim 5\ \mu\text{m}$) の RE_2S_3 (Ce, La) であり, わずかに $\alpha\text{-MnS}$ が存在し, このほかに ZrN, $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ なども存在した。
ステンレス鋼	MnS	ほとんどが加工方向に伸びた立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ であり, 一部 Cr, Fe などをおわずかに固溶しているものも存在する。このほかに塊状の酸化物 $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, (Si, Ca) O, (Al, Ti, Cr) O, 硫化物 (Mn, Cr) S が認められた。
炭素鋼	MnS	ほとんどが加工方向に伸びた斜方晶, M_3C および立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ である。
低合金鋼	MnS	ほとんどが斜方晶, M_3C であり, 加工方向に伸びた立方晶, $\alpha\text{-MnS}$ が存在する。わずかに塊状の酸化物 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が認められる。

約 100 ml/min の流量で約 3 min 流し、装置内の空気を置換する。つぎにコック (h) を閉じロート (g) より、塩酸(1+1) 50 ml を注入してコック(i) を閉じ、残さ中の硫化物を分解する。Al の溶解が終わればコック (h) を開いて不活性ガスを約 100 ml/min 流量で流し、あらかじめ約 350°C に保持した加熱炉を用いて約 300°C に 15 min 加熱して残さを完全に分解する。発生した H_2S は不活性ガスをキャリアーとして吸収液中に導入して吸収させ、鋼中の硫黄定量法 (JIS G 1215, 12.8.5.3 項以下の操作) に準じて S 量を求める。また燃焼-中和滴定法、燃焼-よう素酸カリウム滴定法の場合は、鋼中の硫黄定量法 (JIS G 1215, 6 および 7 項) に準じて操作し、化合物 S を定量する。

3. 実験結果

3.1 試料中硫化物の観察および同定結果

前記のようにして調製した試料中に認められた介在物 (おもに硫化物) の種類、大きさ、分布などの存在状態

は表 4 に示したとおりである。これら介在物の代表的な電子顕微鏡像を写真 1 に示した。

これらの結果によれば、本実験試料中に認められる硫化物は FeS, MnS, CaS, TiS, Zr₃S₄ および RE₂S₃ であり、ほぼ当初予定したものがえられた。

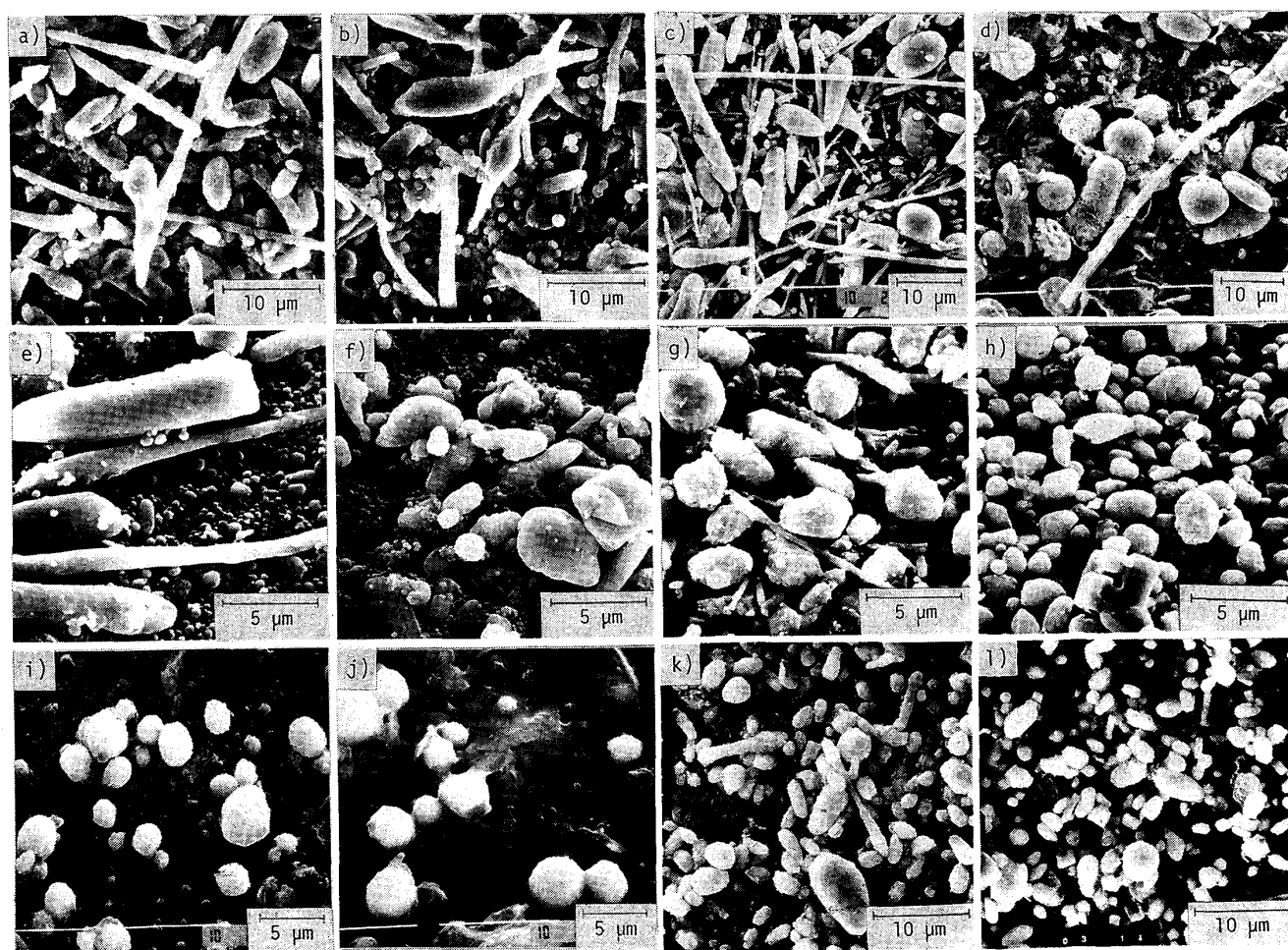
3.2 MnS の抽出分離定量

3.2.1 MnS の抽出分離定量精度

鋼中の MnS は化学的には比較的に不安定な化合物であり、その抽出には電解法が適用されるが、抽出率は適用する電解液の種類によつてかなりことなる。

これまでの実験から比較的 MnS の抽出率が高いと考えられる 10%AA 系・電解法および Ca 化合物の抽出に最適といわれる 4%MS 系・電解法をとりあげ、表 1 に示した Fe-Mn-S 系試料 K, L および M を用いて、MnS の抽出分離条件を明らかにし、抽出残さ中の化合物 S, Mn および Fe を定量し、MnS の抽出分離定量精度を調べた。

結果の一例を示すと表 5 および図 3 のとおりであり、



a) Fe-Mn-S 系試料 I b) Fe-Mn-S 系試料 J c) Fe-Mn-S 系試料 Y d) Fe-Mn-S 系試料 W
e) Fe-Ti-S 系試料 TA f) Fe-Ti-S 系試料 TB g) Fe-Zr-S 系試料 ZA h) Fe-Zr-S 系試料 ZB
i) Fe-Ca-S 系試料 CA j) Fe-Ca-S 系試料 CB k) Fe-RE-S 系試料 RA l) Fe-RE-S 系試料 RB

写真 1 試料中に存在した硫化物系介在物 (抽出残さの走査型電子顕微鏡像)

表 5 Fe-Mn-S 系試料中の化合物 Mn, Fe および S の定量結果 (%)

抽出方法 記号 分析回数	定量 元素	10%AA系・溶液					4%MS系・溶液				
		Fe	Mn	S			Fe	Mn	S		
				還元 蒸留法	発生法	赤 外 吸収法			還元 蒸留法	発生法	赤 外 吸収法
K	1	0.0029	0.0092	0.0047	0.0042	0.0046	0.0018	0.0144	0.0048	0.0044	0.0047
	2	0.0018	0.0093	0.0046	0.0043	0.0048	0.0021	0.0150	0.0051	0.0045	0.0050
	$\bar{x}$	0.0024	0.0093	0.0047	0.0043	0.0047	0.0020	0.0147	0.0049	0.0044	0.0048
L	1	0.0028	0.0437	0.0233	0.0233	0.0235	0.0023	0.0461	0.0244	0.0230	0.0244
	2	0.0015	0.0435	0.0233	0.0230	0.0227	0.0018	0.0459	0.0248	0.0230	0.0248
	$\bar{x}$	0.0022	0.0436	0.0233	0.0232	0.0231	0.0021	0.0460	0.0246	0.0230	0.0246
M	1	0.0036	0.0892	0.0482	0.0478	0.0491	0.0024	0.0925	0.0491	0.0471	0.0475
	2	0.0023	0.0847	0.0469	0.0472	0.0479	0.0022	0.0915	0.0494	0.0490	0.0483
	$\bar{x}$	0.0030	0.0870	0.0476	0.0475	0.0485	0.0023	0.0920	0.0493	0.0481	0.0479

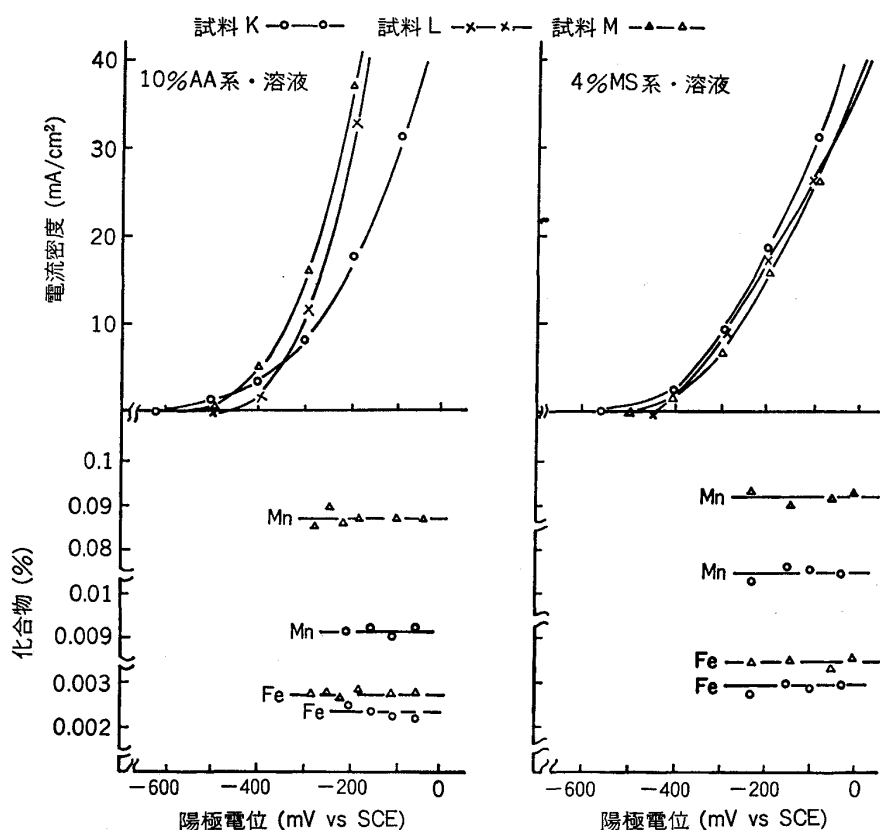


図 3 Fe-Mn-S 系試料の 電位電流密度曲線と MnS の抽出量によらず陽極電位の影響

いずれの抽出法でも化合物 Fe および Mn の抽出量によらず陽極電位の影響は $-250 \text{ mV} \sim 0 \text{ mV vs SCE}$ の範囲内でほとんど認められないが、定量値にはかなり差があり、4%MS 系・電解法で化合物 Mn 量が最高値を示した。しかしながら化合物 S 量はいずれの抽出法でもよく一致しており、化合物 S の定量法による差もないことを考慮すれば、4%MS 系・電解法で化合物 Mn 量が高値を示す原因は硫化物と共存する Mn の酸化物の抽出率が高いためであるが、MnS はいずれの抽出法でもほぼ定量的に抽出できるものと考えられる。

これらの点を明確にするとともに、抽出分離定量法の所内および所間精度、正確さなどを共同実験により調べ

た。この結果を示すと表 6 のとおりであり、いずれの抽出法においても定量される化合物 S 量には差はほとんど認められない。またいずれの試料でも定量値の標準偏差 (σ_x) および変動係数 (CV) は小さく、化合物 S/ ΣS 量の比は $0.94 \sim 0.99$ である。したがって、これらの試料中の S はその大部分が MnS であり、また 10%AA 系および 4%MS 系・電解法により MnS をほとんど完全に抽出することができることがわかる。

以上の結果から 10%AA 系および 4%MS 系・電解法による化合物 S の抽出分離定量法の所内標準偏差および所間標準偏差を求めると次式のようになる。

10%AA 系・電解法 ($S=0.0045 \sim 0.048\%$)

表 6 Fe-Mn-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{X}}$	$\sigma_{\bar{X}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S	K	10% AA 系・溶液 (-200 mV vs SCE)	S		0.0048	0.00043	0.00030	6.3	0.96
			Mn		0.0091	0.00074	0.00125	13.7	—
		4% MS 系・溶液 (-200 mV vs SCE)	S		0.0049	0.00060	0.00043	8.7	0.94
			Mn		0.0144	0.00126	0.00097	6.7	—
	L	10% AA 系・溶液 (-250 mV vs SCE)	S		0.0236	0.00058	0.00147	6.2	0.96
			Mn		0.0432	0.00132	0.00103	2.4	—
		4% MS 系・溶液 (-250 mV vs SCE)	S		0.0242	0.00083	0.00096	4.0	0.99
			Mn		0.0489	0.00095	0.00165	3.4	—
	M	10% AA 系・溶液 (-250 mV vs SCE)	S		0.0481	0.00171	0.00332	6.9	0.96
			Mn		0.0878	0.00225	0.00344	3.9	—
		4% MS 系・溶液 (-250 mV vs SCE)	S		0.0473	0.00252	0.00321	6.8	0.94
			Mn		0.0933	0.00387	0.00641	6.9	—

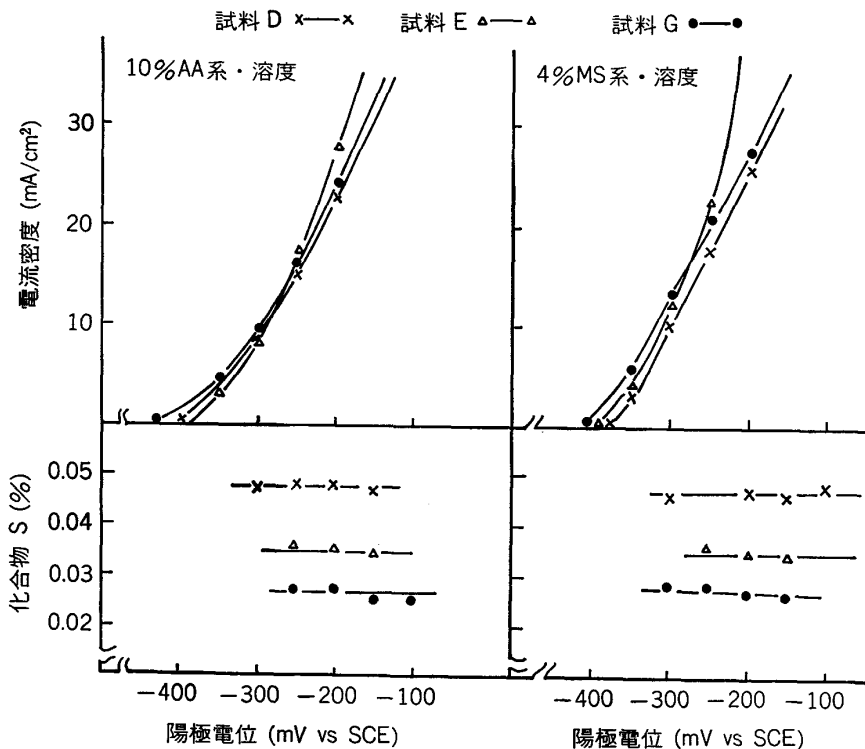


図 4 Fe-Mn-S 系 (Si の影響) 試料の電位電流密度曲線と MnS の抽出量におよぼす陽極電位の影響

$$\text{所内標準偏差 (\%)} = 0.0304 \cdot S(\%) + 0.00012$$

$$\text{所間標準偏差 (\%)} = 0.0698 \cdot S(\%)$$

$$4\% \text{MS 系} \cdot \text{電解法} \quad (S = 0.0045 \sim 0.048\%)$$

$$\text{所内標準偏差 (\%)} = 0.04605 \cdot S(\%) + 0.00014$$

$$\text{所間標準偏差 (\%)} = 0.06658 \cdot S(\%) + 0.00021$$

3.2.2 MnS の抽出率におよぼす C, Si, Mn, Al および O の影響

上述の結果より MnS は 10% AA 系および 4% MS 系・電解法ではほぼ定量的に抽出できることがわかったので、さらに引き続き MnS の抽出率におよぼす共存元素

の影響を調べた。

その結果の一例を示すと図 4 および 5 のとおりであり、いずれの抽出法でも化合物 Mn および S の抽出率におよぼす陽極電位の影響は少なくとも $-300 \sim -100$ mV vs SCE の電解電位の範囲内でほとんど認められない。また MnS の抽出分離条件におよぼす Si, Mn, Al および O の影響もほとんど認められず、したがって 10% AA 系および 4% MS 系・電解法によつて MnS は定量的に抽出ができるものと考えられる。

化合物 S の定量値は一部の試料を除けば、燃焼-赤外

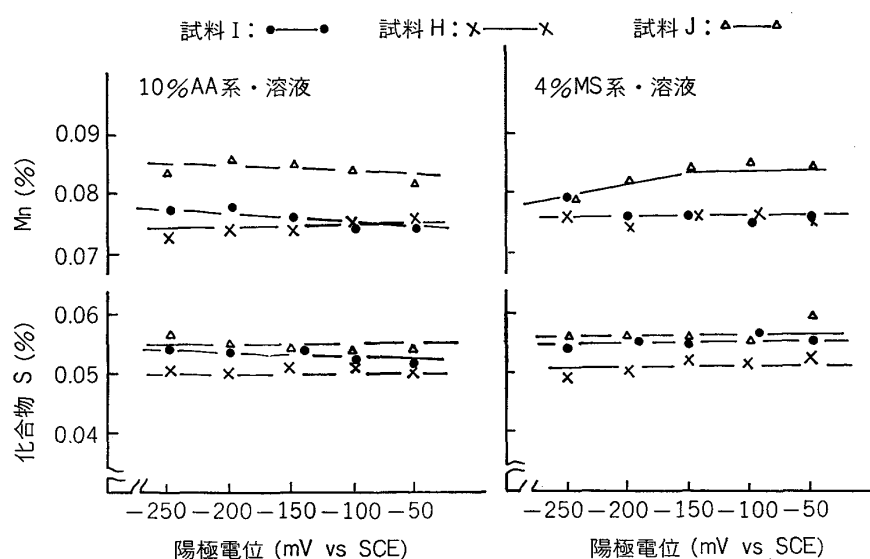


図 5 Fe-Mn-S 系 (Al の影響) 試料の MnS の抽出量によぼす陽極電位の影響

表 7 Fe-Mn-S 系 (C の影響) 試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S (C の影響)	A	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0463	0.00153	0.00174	3.8	0.95
			Mn		0.0818	0.00244	0.00234	2.9	—
			Fe		0.5097	0.01910	0.08362	16.4	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0461	0.00081	0.00192	4.2	0.94
			Mn		0.0810	0.00241	0.00450	5.6	—
			Fe		0.4688	0.02061	0.05540	11.8	—
	B	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0477	0.00098	0.00222	4.7	0.96
			Mn		0.1668	0.00407	0.01010	6.1	—
			Fe		6.4006	0.151	0.462	7.2	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0478	0.00118	0.00169	3.5	0.97
			Mn		0.1577	0.00364	0.00847	5.4	—
			Fe		6.0701	0.149	0.677	11.2	—
	C	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0487	0.00083	0.00181	3.7	0.97
			Mn		0.2376	0.00733	0.01421	6.0	—
			Fe		13.3052	0.276	1.102	8.3	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0488	0.00116	0.00228	4.7	0.97
			Mn		0.2248	0.00619	0.02154	9.6	—
			Fe		12.7860	0.314	1.76	13.8	—

線吸収法, 燃焼-中和滴定法および塩酸添加-硫化水素発生-メチレンブルー吸光光度法のいずれでもよく一致するが, C の影響を調べた試料 A, B および C では塩酸添加-硫化水素発生-メチレンブルー吸光光度法では低値を示す傾向があり, C 含有量の高い試料ほど低値となる^{†6}。

以上の結果より, MnS の抽出分離には, 上述のように

^{†6} C 含有量の増加によって鉄中の S の活量が大きくなることに起因すると考えられる。なお C 含有量の増加に伴って炭化物の析出量も多く, また炭化物も大きくなり電解後の試料表面に残る炭化物の剝離がむずかしくなる。

10% AA 系および 4% MS 系・電解法の適用できることがわかったので, 共同実験によつてこれら抽出分離法の精度および正確さによぼす抽出条件の影響を調べた。

その結果の一例を示すと表 7~11 のとおりであり, 化合物 S および Mn の定量値はいずれの試料においてもそれぞれほぼ一定した値を示しており, これらの標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) は小さく, 変動係数 (CV) は約 5% 以下である。また参考までに化合物 Fe を定量したが, C の影響を調べた試料 A, B および C を除けばいずれの試料でも化合物 Fe の含有量が低いいため, 定量値の標準偏差お

表 8 Fe-Mn-S 系 (Si の影響) 試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S (Si の影響)	D	10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0483	0.00089	0.00162	3.4	1.00
			Mn		0.0855	0.00104	0.00204	2.4	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0488	0.00138	0.00187	3.8	1.01
			Mn		0.0862	0.00154	0.00313	3.6	—
	E	10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0362	0.00121	0.00194	5.4	0.95
			Mn		0.0641	0.00108	0.00165	2.6	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0369	0.00122	0.00145	3.9	0.97
			Mn		0.0652	0.00117	0.00244	3.7	—
	G	10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0270	0.00110	0.00078	2.9	1.03
			Mn		0.0469	0.00112	0.00208	4.4	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0271	0.00079	0.00150	5.5	1.03
			Mn		0.0470	0.00154	0.00316	6.7	—

表 9 Fe-Mn-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S (Mn の影響)	O	10% AA 系・溶液 (-200 mVvsSCE)	S		0.0364	0.00095	0.00214	5.9	1.06
			Mn		0.0619	0.00110	0.00183	3.0	—
			Fe		0.0020	0.00084	0.00110	55.0	—
		4% MS 系・溶液 (-200 mVvsSCE)	S		0.0361	0.00123	0.00170	4.7	1.05
			Mn		0.0680	0.00172	0.00420	6.2	—
			Fe		0.0026	0.00147	0.00105	40.4	—
	M-1	10% AA 系・溶液 (-200 mVvsSCE)	S		0.5132	0.00131	0.00255	0.5	1.05
			Mn		0.9183	0.00196	0.00309	0.3	—
			Fe		0.0017	0.00043	0.00091	53.2	—
		4% MS 系・溶液 (-200 mVvsSCE)	S		0.0508	0.00109	0.00228	4.5	1.04
			Mn		0.0955	0.00203	0.00154	1.6	—
			Fe		0.0027	0.00137	0.00110	40.7	—

表 10 Fe-Mn-S 系 (Al の影響) 試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S (Al の影響)	I	10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0507	0.00154	0.00304	6.0	0.93
			Mn		0.0802	0.00708	0.00292	3.6	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0574	0.00175	0.00257	5.1	0.93
			Mn		0.0874	0.00225	0.00230	2.9	—
	H	10% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0485	0.00172	0.00199	4.1	0.93
			Mn		0.0767	0.00171	0.00295	2.7	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0497	0.00105	0.00248	5.0	0.95
			Mn		0.0774	0.00117	0.00260	3.4	—
	J	10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0576	0.00209	0.00299	5.7	0.93
			Mn		0.0754	0.00214	0.00397	4.6	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)	S		0.0523	0.00178	0.00264	5.0	0.93
			Mn		0.0851	0.00259	0.00335	3.9	—

表 11 Fe-Mn-S 系 (O の影響) 試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Mn-S (O の影響)	Y	10% AA 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0479	0.00124	0.00247	5.2	1.02
			Mn		0.0829	0.00151	0.00277	3.3	—
			Fe		0.0018	0.00052	0.00088	48.8	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0487	0.00118	0.00170	3.6	1.03
			Mn		0.0876	0.00175	0.00346	3.9	—
			Fe		0.0024	0.00061	0.00123	51.3	—
	W	10% AA 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0539	0.00138	0.00114	2.1	1.01
			Mn		0.0930	0.00140	0.00223	2.4	—
			Fe		0.0249	0.00136	0.00598	24.0	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0541	0.00093	0.00135	2.5	1.01
			Mn		0.1133	0.00229	0.00336	3.0	—
			Fe		1.0228	0.00097	0.00430	18.9	—

よび変動係数はかなり大きく、良好な結果はうるることができなかつた。C の影響を調べた試料では当然のことながら C 含有量の増加に伴って Fe_3C の析出量が増加するため Fe の定量値は大きくなり、その標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) および変動係数 (CV) はかなり小さい。化合物 S / ΣS 量の比は Al の影響を調べた試料 I, H および J で 0.93 ~ 0.95 とやや低値を示すが、そのほかの試料ではほぼ 1.0 である。

以上の結果より、MnS の抽出分離定量精度におよぼす C, Mn, Al および O の影響はほとんど認められず、MnS の抽出分離には 10% AA 系および 4% MS 系・電解法を適用することができるといえる。

3.3 FeS の抽出分離定量

一般に 実用鋼中の 硫化物は、そのほとんどが (Mn, Fe)S の形で存在し、FeS および MnS は相互に全率固溶体を形成するため、MnS の化学的性質および鋼材の諸性質におよぼす硫化物の影響を正しく把握するためには、FeS についてもその量的検討が必要である。

硫化物の抽出分離法に関する検討はこれまでもかなりおこなわれているが^{9)~10)}、FeS は化学的におなり不安定であり、これを精度よく定量的に抽出できる方法はいまだに確立されていない。

そこで 10% AA 系および 4% Mn 系・電解法について、FeS の抽出分離定量精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。

その結果の一例を示すと図 6 のとおりであり、いずれの抽出法でも化合物 S および Fe の抽出量におよぼす陽極電位の影響は -300 ~ -100 mV vs SCE の範囲内でほとんど認められない。しかしながらこれら元素の定量値は抽出法によつて差があり、4% MS 系・電解法では高値がえられるが、化合物 S 量は試料中の ΣS 量に比べてかなり低い。そこで共同実験によつてこれらの点の確認および FeS の抽出分離精度におよぼす抽出条件の

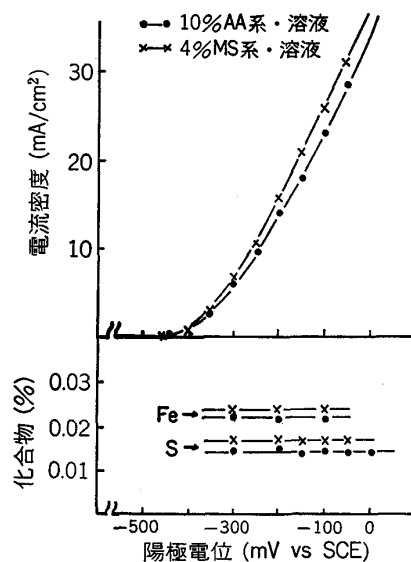


図 6 Fe-S 系試料の電位電流密度曲線および FeS の抽出量におよぼす陽極電位の影響

影響を調べた。

結果の一例を示すと表 12 のとおりであり、抽出される化合物 S および Fe 量は抽出法によつて差が認められ上記の結果とよく一致した傾向を示した。これら定量値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) は小さく、変動係数 (CV) も約 9% であるが、化合物 S / ΣS 量の比はかなり低く、約 0.8 である。

化合物 S / ΣS 量の比が低値を示す原因として、(1) α -Fe 中における S の溶解度がかなり大きいため試料中に固溶 S が存在する。(2) 適用した電解液中で FeS の一部が分解すること、などが考えられる。抽出される化合物 Fe および S 量は、陽極電位には依存せず、それぞれほぼ一定した値を示すことから、電解液による FeS の分解反応の影響は小さく、とくに FeS は 4% MS 系・電解液に対してはより安定であると考えられる。

表 12 Fe-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-S	N	10% AA 系・溶液	S		0.0143	0.00089	0.00108	7.6	0.75
		(-150 mV vs SCE)	Fe		0.0245	0.00121	0.00260	10.6	—
		4% MS 系・溶液	S		0.0155	0.00068	0.00129	8.8	0.81
		(-150 mV vs SCE)	Fe		0.0265	0.00222	0.00254	7.6	—

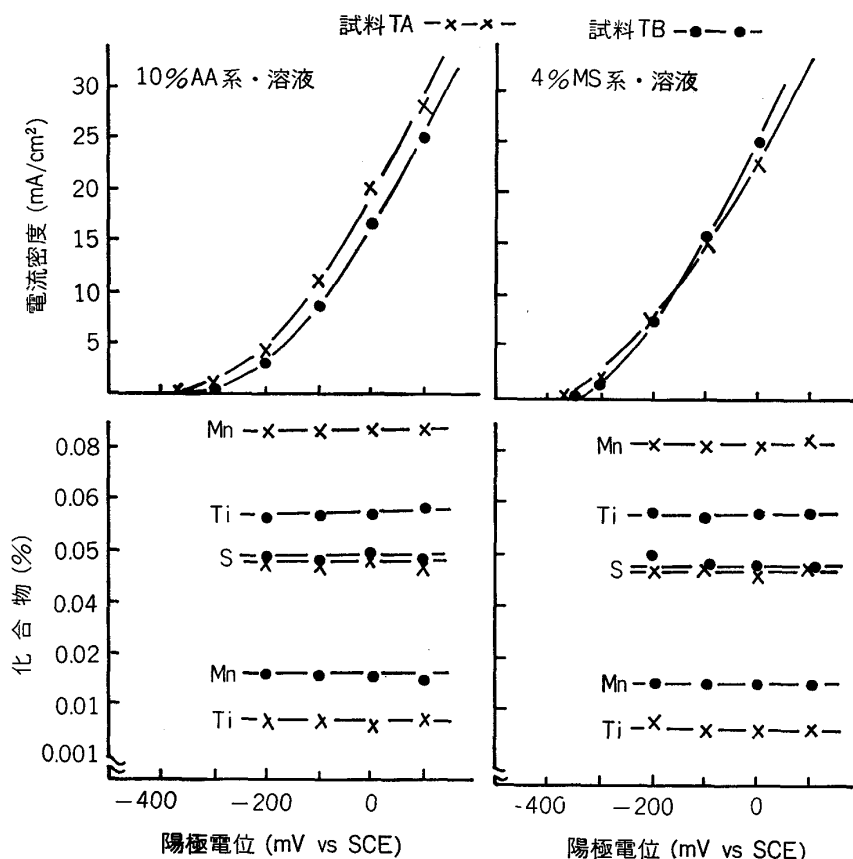


図 7. Fe-Ti-S 系試料の電位電流密度曲線および TiS の抽出量によらず陽極電位の影響

一方 α -Fe 中における S の溶解度は温度にもよるが、700~800°C では 0.0025~0.0099% であり¹⁷⁾、表 12 に示した実験結果から計算によつて求められる固溶 S 量 0.0036% (4%MS 系・電解法) は上記範囲内にある。したがつて本実験試料が鍛造材であることなどを考慮すれば、化合物 S / Σ S 量の比が低値を示す原因は固溶 S の存在によるものと結論づけるほうが妥当であろう。

以上の結果より、FeS の抽出分離には 4%MS 系・電解法の適用が可能と考えられる。

3.4 TiS および Zr_3S_4 の抽出分離定量

鋼中の TiS および Zr_3S_4 は FeS や MnS に比べ化学的に安定であり、従来よりクエン酸ナトリウム系溶液または 0.5N 塩酸水溶液などを用いる電解法ではほぼ定量

的に抽出できるといわれている⁷⁾。

そこで本実験では 3% クエン酸ナトリウム-5% エチレンジアミン 4 酢酸ナトリウム (pH=3.0) 溶液、5% 塩酸-エチルアルコール溶液電解法などに加えて 10% AA 系および 4%MS 系・電解法などを取りあげ、TiS および Zr_3S_4 の抽出精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。

その結果の一例を示すと図 7 のとおりであり、Fe-Ti-S 系試料の場合、10%AA 系および 4%MS 系・電解法では本実験の範囲内で化合物 S、Ti および Mn の抽出量におよぼす陽極電位の影響は、ほとんど認められず、それぞれほぼ一定した値がえられる。5% 塩酸-エチルアルコール溶液電解法では化合物 Ti の抽出量は上記の 10%AA 系および 4%MS 系・電解法とよく一致した値を示すが、化合物 Mn は陽極電位によつて抽出量がことなる。しかし 3% クエン酸ナトリウム-5% エチレン

¹⁷⁾ α Fe および γ Fe 中における S の溶解度は N. G. AINSIE¹¹⁾ によれば次式で示される。

$\log[\%S]_{\gamma} = -3700/T + 0.92 \dots \dots \dots (1)$

$\log[\%S]_{\alpha} = -6300/T + 3.87 \dots \dots \dots (2)$

表 13 Fe-Ti-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{\bar{X}}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{\bar{X}}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Ti-S	TA	10% AA 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0501	0.00145	0.00146	2.9	1.01
			Ti		0.0069	0.00034	0.00055	7.9	—
			Mn		0.0830	0.00076	0.00122	1.5	—
			Fe		0.0029	0.00084	0.00138	47.6	—
			N		0.0013	0.00034	0.00043	32.9	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0502	0.00112	0.00178	3.5	1.01
			Ti		0.0067	0.00028	0.00044	6.5	—
			Mn		0.0827	0.00149	0.00218	7.6	—
			Fe		0.0035	0.00109	0.00201	57.4	—
			N		0.0014	0.00044	0.00040	28.6	—
	TB	10% AA 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0497	0.00107	0.00133	2.7	1.00
			Ti		0.0578	0.00095	0.00224	3.9	—
			Mn		0.0170	0.00065	0.00193	11.4	—
			Fe		0.0021	0.00116	0.00095	45.2	—
			N		0.0014	0.00028	0.00046	33.1	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0503	0.00117	0.00174	3.5	1.01
			Ti		0.0575	0.00107	0.00184	3.2	—
			Mn		0.0171	0.00056	0.00185	10.8	—
			Fe		0.0030	0.00088	0.00115	38.3	—
			N		0.0015	0.00027	0.00048	31.8	—

表 14 Fe-Zr-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{\bar{X}}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{\bar{X}}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
Fe-Zr-S	ZA	10% AA 系溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0512	0.00134	0.00204	4.0	1.05
			Zr		0.0368	0.00083	0.00116	3.2	—
			Mn		0.0721	0.00151	0.00198	2.7	—
			Fe		0.0022	0.00046	0.00120	54.5	—
			N		0.0026	0.00044	0.00047	18.2	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0508	0.00164	0.00216	4.3	1.04
			Zr		0.0368	0.00119	0.00182	4.9	—
			Mn		0.0721	0.00158	0.00172	2.4	—
			Fe		0.0023	0.00071	0.00143	62.2	—
			N		0.0026	0.00039	0.00065	25.0	—
	ZB	10% AA 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0051	0.00104	0.00150	29.2	1.09
			Zr		0.1003	0.00175	0.00272	2.7	—
			Mn		0.0220	0.00073	0.00169	7.7	—
			Fe		0.0028	0.00062	0.00139	49.6	—
			N		0.0028	0.00044	0.00056	20.0	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mV vs SCE)	S		0.0506	0.00128	0.00203	4.0	1.08
			Zr		0.0999	0.00271	0.00318	3.2	—
			Mn		0.0218	0.00076	0.00167	4.7	—
			Fe		0.0025	0.00129	0.00141	56.4	—
			N		0.0028	0.00044	0.00056	20.0	—

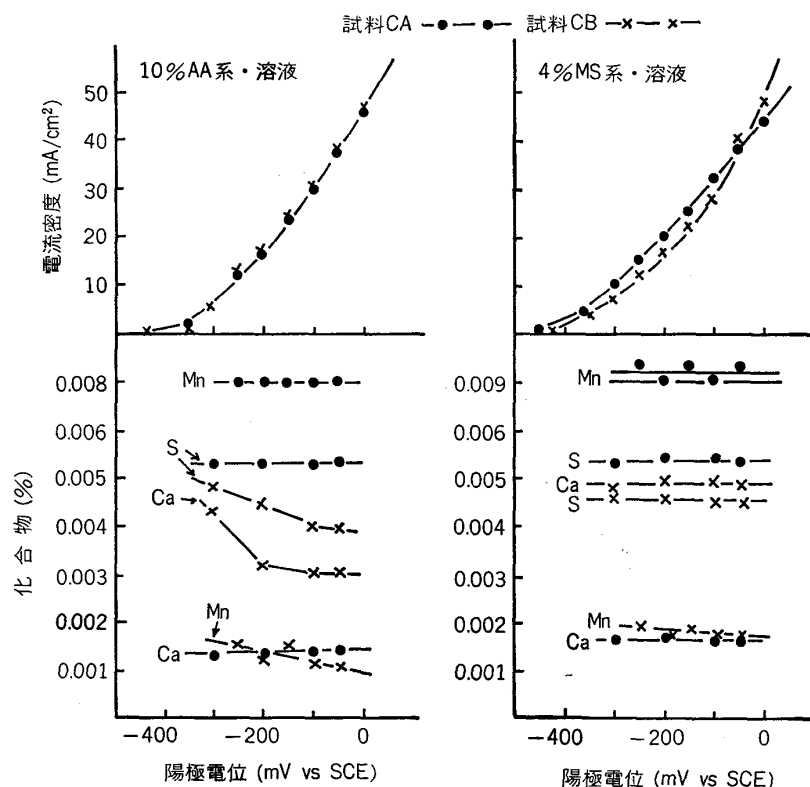


図 8. Fe-Ca-S 系試料の電位電流密度曲線および CaS の抽出量におよぼす陽極電位の影響

ジアミン酢酸ナトリウム-1% 臭化カリウム (pH=6.0) 溶液電解法の場合も同様であるが電解中の試料表面に孔食現象が認められ、平滑な面がえられる電解条件の範囲がせまいなどの欠点がある。

Fe-Zr-S 系試料の場合は、Fe-Ti-S 系試料の場合とほぼ同様の傾向を示し、10%AA 系および 4%MS 系・電解法では化合物 S, Zr および Mn の抽出量におよぼす陽極電位の影響は本実験の範囲内ではほとんど認められないが、5% 塩酸-エチルアルコール溶液および 3% クエン酸ナトリウム-5% エチレンジアミン酢酸ナトリウム-1% 臭化カリウム溶液電解法では一定値を示す電位範囲が狭く、電位の卑側で低値を示すなど抽出量におよぼす電位の影響はかなり大きい。またこれら試料中の硫化物 (TiS, Zr_3S_4) は希塩酸に対して比較的に安定であり、塩酸添加-硫化水素発生法で化合物 S を定量することはできない。

しかしながら MnS は希硫酸に容易に分解するので、表 1 に示した Fe-Ti-S 系試料のように MnS および TiS が共存する場合には、塩酸添加-硫化水素発生法によりこれらの硫化物をほぼ完全に分離定量することができる¹²⁾。

TiS および Zr_3S_4 の抽出分離は 10%AA 系、4%MS 系・電解法および 5% 塩酸-エチルアルコール溶液電解法が適用でき、さらに前 2 者の電解法では、MnS も同時に抽出できるので、10%AA 系および 4%MS 系・電解法について共同実験をおこない、Ti, Zr およ

び Mn の硫化物の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響および正確さなどを調べた。

結果の一例を示すと表 13 および 14 のとおりであり、いずれの抽出法においても Ti, Zr, Mn および S の抽出法には差がなく、上記の実験結果とよく一致した傾向を示し、定量値の標準偏差 (σ_x) は小さく、変動係数 (CV) も 10% 以下であり、また化合物 S/S 量の比もほぼ 1.0 と高い値を示した。また参考までに化合物 Fe および N の定量もおこなったが、含有量が少なくいずれの抽出法でも定量値の標準偏差および変動係数は大きくなり、良好な結果は得ることができなかった。

以上の結果より、TiS, Zr_3S_4 および MnS の抽出分離には 10%AA 系および 4%MS 系・電解法の適用がもつとも適切である。

3.5 CaS^{18} および RE_2S_3 の抽出分離定量

Ca および RE 硫化物は化学的にはかなり不安定な化合物であり、従来の水溶液系電解法ではこれら化合物を精度よく定量的に抽出することはかなりむずかしい¹³⁾。そこで本実験では、10%AA 系および 4%MS 系・電解法をとりあげ CaS および RE_2S_3 の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。

結果の一例を示すと図 8 のとおりであり、($Mn_{0.9 \sim 0.6} Ca_{0.1 \sim 0.4}$)S が存在する試料 CA ではいずれの抽出法で

¹⁸ 試料中に存在する硫化物は、試料 CA では ($Mn_{0.9 \sim 0.6} Ca_{0.1 \sim 0.4}$)S であり、試料 CB では ($Ca_{0.9} Mn_{0.1}$)S であり、試料中の Ca/S によって硫化物の形態がことなる¹⁴⁾。

表 15 Fe-Ca-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S/全 S
Fe-Ca-S	CA	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0052	0.000463	0.00055	10.4	0.93
			Ca		0.0013	0.000423	0.00033	26.0	—
			Mn		0.0084	0.000423	0.00040	4.8	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0055	0.000327	0.00046	8.3	0.98
			Ca		0.0013	0.000267	0.00043	33.1	—
			Mn		0.0086	0.000378	0.00051	6.0	—
	CB	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0024	0.000327	0.00013	52.6	0.43
			Ca		0.0018	0.000267	0.00091	51.2	—
			Mn		0.0016	0.000267	0.00062	39.2	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0044	0.000463	0.00036	8.3	0.96
			Ca		0.0044	0.000267	0.00048	10.7	—
			Mn		0.0024	0.000463	0.00060	25.5	—

表 16 Fe-RE-S 系試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	σ_w	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S/全 S
Fe-RE-S	RA	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0085	0.00060	0.00079	9.2	0.93
			Mn		0.0104	0.00046	0.00086	8.3	—
			RE		0.0078	0.00076	0.00105	13.5	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0087	0.00054	0.00078	8.9	0.96
			Mn		0.0107	0.00102	0.00072	6.7	—
			RE		0.0083	0.00096	0.00088	10.6	—
	RB	10% AA 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0048	0.00044	0.00069	14.4	0.76
			Mn		0.0137	0.00082	0.00279	20.4	—
			RE		0.0103	0.00044	0.00145	14.1	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mV vs SCE)	S		0.0060	0.00042	0.00075	4.4	0.95
			Mn		0.0168	0.0009	0.00130	7.7	—
			RE		0.0109	0.00054	0.00088	8.1	—

も化合物 Ca, Mn および S の抽出量におよぼす陽極電位の影響は $-300 \sim -50$ mV vs SCE の範囲内ではほとんど認められず, ほぼ一定した値がえられるが, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ が存在する試料 CB では抽出法によつて差があり, 10% AA 系・電解法では抽出量におよぼす陽極電位^{†9}の影響はかなり大きく, その傾向は電位の貴側で著しい. 4% MS 系・電解法では試料 CA の場合とほぼ同様の傾向を示し, 比較的広い電位範囲で一定した値がえられる. すなわち $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ は 4% MS 系・電解法では抽出できるが, 10% AA 系・電解法では定量的に抽出することはできない. 残さ中の化合物 S 量は, 燃焼-よう素酸カリウム滴定法および燃焼-赤外線吸収法のいずれの方法においても比較的によく一致した結果がえ

られる. また試料に存在する Ca 酸化物と硫化物の形態別定量について若干の検討も試みたが試料中に存在する Ca 酸化物の量が少ないため, 良好な結果はうることができなかつた.

Fe-RE-S 系試料についても Fe-Ca-S 系試料の場合とほぼ同様であり, 4% MS 系・電解法では, いずれの試料でも化合物 RE, Mn および S の抽出量におよぼす陽極電位の影響は $-250 \sim -50$ mV vs SCE の範囲内で認められず, それぞれほぼ一定した値がえられるが, 10% AA 系・電解法では, RE_2S_3 が多く存在する試料 RB では化合物 RE および S 量が低値を示し, その傾向は電位の貴側で顕著である. すなわちこの電解液では RE_2S_3 の一部が分解し, 定量的に抽出することは困難である.

以上の結果から, $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ および RE_2S_3 の抽出分離には 4% MS 系・電解法が適切と考えられたの

^{†9} $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ の -300 mV vs SCE の電位はすでに分解電位域であり, 電位が貴になるに従つて低値を示すものと考えられる. すなわちこの電位では $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ を定量的に抽出することはできない.

で、さらに共同実験によつて CaS および RE_2S_3 の抽出分離精度におよぼす抽出条件の影響を調べた。その結果を示すと表 15 および 16 のとおりであり、4%MS 系・電解法では、いずれの試料でも上記の結果とよく一致した傾向を示し、定量値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) および変動係数 (CV) は共に小さく、化合物 $\text{S}/\Sigma\text{S}$ 量の比は 0.95 以上である。ところが 10%AA 系・電解法では $(\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{S}$ を多く含む試料 CB および RE_2S_3 の存在量の多い試料 RB では化合物 Ca , RE および S の抽出量は 4%MS 系・電解法に比べて低値を示し、定量的に抽出することはできなかった。

以上の結果より CaS および RE_2S_3 の抽出分離には、4%MS 系・電解法を適用することが望ましい。

3.7 実用鋼

上記の実験結果から、鋼中に存在する硫化物の適切な抽出分離法が明確となつたので、その適用性を 2, 3 の実用鋼を用いて調べた。

実験結果の一例を示すと図 9 のとおりであり、いずれの抽出法でも化合物 S の抽出量におよぼす陽極電位の影響は、本実験の範囲内でほとんど認められないが、化合物 Mn , Fe および Cr の抽出量には電位の影響はかな

り大きく、いずれも電位の卑側で低値を示した。化合物 Mn , Fe および Cr 量が電位の卑側で低値を示す原因は、試料中に存在した炭化物 (M_3C), Fe および Mn などの酸化物の一部が分解すると考えられる。したがつて MnS および $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ は前述の Fe-Mn-S 系試料の場合と同様にいずれの抽出法でも定量的な抽出が可能と考えられるが、さらにこれらの点を明らかにするため、共同実験をおこなつた。

その結果を示すと表 17 のとおりであり、炭素鋼および低合金鋼では定量される化合物 S および Mn 量はいずれの抽出法でもほぼ同じ値を示し、定量値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) は小さく、変動係数 (CV) も小さく、7% 以下である。また化合物 $\text{S}/\Sigma\text{S}$ 量の比も約 0.9 であり、硫化物はほぼ完全に抽出分離定量できることがわかる。

なお化合物 Fe および Cr 量は抽出法によつて若干の差があるが、定量値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) および変動係数 (CV) は比較的小さい。

ステンレス鋼では、抽出される化合物 Mn および S 量には抽出法によつて若干の差はあるが、定量値の標準偏差 ($\sigma_{\bar{x}}$) および変動係数 (CV) は 4%MS 系・電解法が小さく、化合物 $\text{S}/\Sigma\text{S}$ 量の比もほぼ 1.0 であるが、

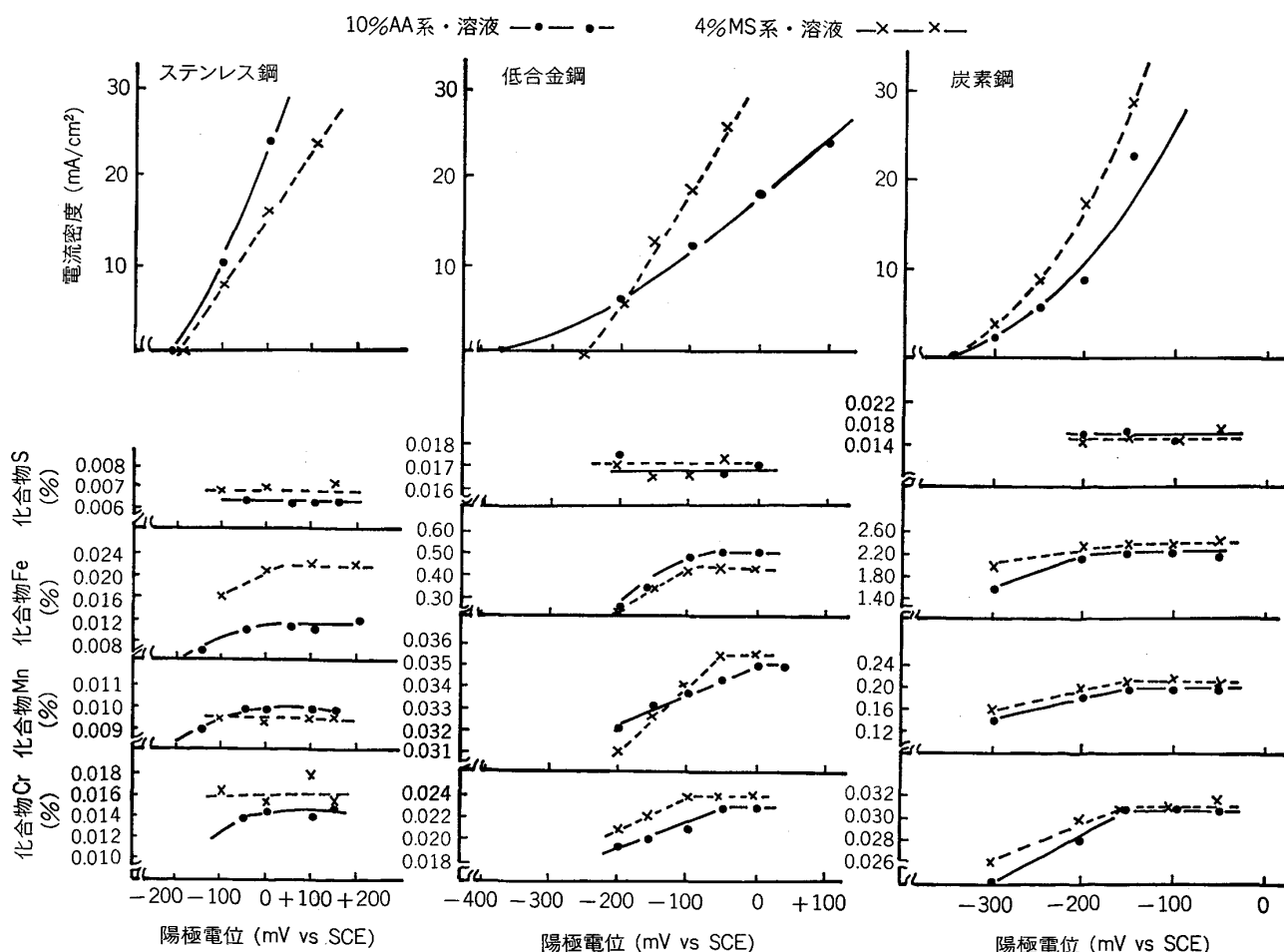


図 9. ステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼の電位電流密度曲線と MnS の抽出量におよぼす陽極電位の影響

表 17 実用鋼試料の共同実験結果の解析

試料	記号	抽出方法	定量元素	解析	$\bar{X}$ (%)	$\hat{\sigma}_w$	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}} \times 100 / \bar{X}$ (CV%)	化合物 S / 全 S
ステンレス鋼		10% AA 系・溶液 (+100 mVvsSCE)		S	0.0055	0.00038	0.00094	17.1	0.87
				Fe	0.0045	0.00094	0.00170	40.0	—
				Mn	0.0098	0.00061	0.00050	5.1	—
				Cr	0.0090	0.00074	0.00232	25.8	—
		4% MS 系・溶液 (+100 mVvsSCE)		S	0.0063	0.00054	0.00058	9.3	1.00
				Fe	0.0133	0.00131	0.00358	26.9	—
				Mn	0.0102	0.00046	0.00061	6.0	—
				Cr	0.0168	0.00141	0.00268	16.0	—
低合金鋼		10% AA 系・溶液 (-150 mVvsSCE)		S	0.0153	0.00071	0.00105	6.9	0.96
				Fe	1.64	0.0659	0.126	7.7	—
				Mn	0.0355	0.00082	0.00203	5.7	—
				Cr	0.0218	0.00078	0.00181	8.3	—
		4% MS 系・溶液 (-150 mVvsSCE)		S	0.0151	0.00063	0.00095	6.3	0.95
				Fe	1.63	0.0540	0.139	8.5	—
				Mn	0.0348	0.00123	0.00179	5.1	—
				Cr	0.0243	0.00145	0.00259	10.7	—
炭素鋼		10% AA 系・溶液 (-100 mVvsSCE)		S	0.0150	0.00050	0.00066	4.4	0.96
				Fe	2.40	0.0711	0.134	5.6	—
				Mn	0.201	0.00483	0.00649	3.2	—
				Cr	0.0327	0.00098	0.00202	6.2	—
		4% MS 系・溶液 (-100 mVvsSCE)		S	0.0148	0.00068	0.00078	5.2	0.95
				Fe	2.41	0.0353	0.156	6.5	—
				Mn	0.201	0.00343	0.00846	4.2	—
				Cr	0.0325	0.00127	0.00150	4.6	—

表 18 鋼中硫化物の抽出分離定量法 (鉄鋼分析部会推奨法)

硫化物	抽出分離法	化合物 S 定量法
MnS* TiS Zr ₃ S ₄	・ 10% アセチル・アセトン-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-メチル・ アルコール溶液定電位電解法 ・ 4% サリチル酸メチル-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-1% サリチル酸-メチル・アルコール溶液定電位電解法	・ 燃焼-赤外線吸収法 ・ 燃焼-中和滴定法
FeS CaS* RE ₂ S ₃ *	・ 4% サリチル酸メチル-1% テトラ・メチル・アンモニウム・クロライド-1% サリチル酸-メチル・アルコール溶液定電位電解法	・ 燃焼-よう素酸 カリウム滴定法

* 化合物 S 定量法として発生法 (塩酸添加, 硫化水素発生-メチレンブルー吸光度法) も適用できる。

10%AA 系・電解法では化合物 Mn および S 量は若干低い値を示す。

以上の結果より, 炭素鋼および低合金鋼中の MnS の抽出分離には 10%AA および 4%MS 系・電解法が, ステンレス鋼中の (Mn, Cr) S の抽出には 4%MS 系・電解法が適切であり, Fe-Mn-S 系試料と同じ電解抽出法が適用できる。

以上の共同実験によつて確立した鋼中硫化物の抽出分離定量法を要約すれば表 18 のとおりであり, これらの方法を鉄鋼分析部会推奨法として制定した。

4. 結 言

鋼中非金属介在物分析分科会では, 鋼中介在物および析出物の抽出分離定量法の確立とその標準化を目的に一連の共同実験を重ねてきたが, 今回その一環として昭和 54 年から 58 年にかけて, 鋼中硫化物の抽出分離定量法の検討を行い, その方法を確立するとともに鉄鋼分析部会推奨法として制定した。すなわち, MnS, TiS, Zr₃S₄ などの硫化物は 10%AA 系および 4%MS 系・溶液を用いる定電位電解法で, また化学的に不安定な

FeS, CaS および RE_2S_3 などの硫化物は 4%MS 系溶液を用いる定電位電解法で精度よく抽出ができることを確認し、鋼中硫化物の抽出分離定量法を確立した。

鋼中硫化物の抽出分離定量法については今後の研究にまつべき問題点もあるが、本共同研究の成果が鋼中硫化物の抽出分離定量技術の向上と鉄鋼材料の研究に活用され、斯界の学術ならびに技術的進歩に寄与できれば幸いである。

なお本実験の一環として硫化物抽出分離定量用標準試料の調製法について検討を行い、5 鋼種・7 種類の標準試料を製造した。これらの試料はすでに日本鉄鋼標準試料委員会を通じて頒布しているので、本標準試料の活用を推奨したい。

終わりに、当分科会の運営と本共同実験に終始ご懇切なご指導と絶大なるご支援を賜った東北大学名誉教授後藤秀弘博士、前鉄鋼分析部会長川村和郎博士を初めとして、各委員、協会事務局および終始熱心に実験に従事された方々に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 前川静弥: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 381

- 2) 成田貴一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1763
3) 成田貴一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2119
4) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会編) (1982)
5) 滝本憲一, 田口 勇, 松本竜太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 834
6) 鈴木節雄, 渡辺四郎, 安田 浩, 佐藤秀之: 鉄と鋼, 64 (1978), S 368
7) 金子秀夫, 西沢泰治, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 837
8) 川村和郎, 岩元 繁: 富士製鉄技報, 12 (1963), p. 185
9) 前川静弥, 志賀靖彦: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1263
10) 井樋田睦, 石井照明: 鉄と鋼, 55 (1969), S 692
11) N. G. AINSIE and A. U. SEYBOLT: JISI, 194, (1960), p. 341
12) 鋼中非金属介在物分析分科会資料 No. 795 (1981)
13) 吉田良雄, 船橋佳子, 神野義一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 162
13) W. J. M. SALTER and F. B. PICKERING: JISI, 207 (1969), p. 992