

## 論 文

UDC 543.422.5-3 : 546.77 : 669.15'26'28-194 : 548.73

## 低合金鋼中のモリブデンの状態分析\*

若 松 茂 雄\*\*

## State Analysis of Molybdenum in Low Alloy Steel

Shigeo WAKAMATSU

## Synopsis:

This work, a part of a general program of research on the state analysis of steel, was carried out to develop a simple method for extraction and determination of molybdenum carbides  $[(Fe, Mo)_3C$  and  $Mo_2C]$  in low alloy steel. The procedure is as follows:

## 1. Extraction of molybdenum carbides from steel.

(a) Cover the steel sample with close-texture filter paper as a diaphragm, connected as an anode, is dissolved into 100 to 130 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (H 6 to 7) at a current density of 50 mA/cm<sup>2</sup> for 1 to 2 hr. Remove the anode and the residue is collected into an Erlenmeyer flask. To the residue add 20 ml of 6N HCl and pass in a stream of argon gas for 10 min at room temperature.

(b) Filter and wash with water. Add 5 ml of HNO<sub>3</sub> and 10 ml of HClO<sub>4</sub> to the filtrate and evaporate to dense white fumes. Cool dilute to 100 ml and determine Mo as  $(Fe, Mo)_3C$  in accordance with section 2.

(c) Transfer a quarter of the electrolyte to a beaker. Add 20 ml of HNO<sub>3</sub> and 10 ml of HClO<sub>4</sub> and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 100 ml and determine Mo as solid solution in accordance with section 2.

(d) Transfer the paper and residue (paragraph (b)) to a beaker, and 30 ml of HNO<sub>3</sub> and 10 ml of HClO<sub>4</sub> and evaporate to dense white fumes. Cool, dilute to 100 ml and determine Mo as  $Mo_2C$  in accordance with section 2.

## 2) Photometric determination of molybdenum.

Transfer 10 to 20 ml of each of solutions (section 1 (b), (c) and (d)) to 50 ml volumetric flasks. If the iron contents is less than 40 mg, add iron solution (0.02 g Fe/ml) until a total of 40 to 50 mg of iron. To each flask add 5 ml of thiourea solution (10%), 8 ml of HClO<sub>4</sub>, 2 ml of NaCNS solution (30%) and 10 ml of ascorbic acid solution (5%), dilute to 50 ml and let stand for 10 min. Measure the absorbance of solution against water at 460 m $\mu$ .

A complete analysis can be carried out in 3 to 4 hr.

(Received Apr. 27, 1971)

## 1. 緒 言

現在著者の行なっている鋼の状態分析の研究において、すでに高張力鋼その他各種低合金鋼中の Ti<sup>1)</sup>, Nb<sup>2)</sup>, B<sup>3)</sup>, V<sup>4)</sup> および Al<sup>5)</sup> を、その存在状態別に、1 試料から順次系統的に抽出分離し、定量する方法を確立し、それぞれ報告した。さらに、鋼中に析出あるいは介在する各種元素の炭、窒化物、酸化物、硫化物などを定量的に抽出する方法について検討し、1% NaCl-5% EDTA 中性溶液を電解液として用いる、状態分析に適した新しい電解抽出法を開発した<sup>6)</sup>。今回はこの研究の一環として強靱鋼、高張力鋼など構造用合金鋼中の Mo の状態分

析法を検討することとした。

鋼中の Mo の状態分析については、すでに神森ら<sup>7)</sup> および川村ら<sup>8)</sup> の報告があり、金沢ら<sup>9)</sup> および成田ら<sup>10)</sup> も  $Mo_2C$  の定量的分離に関し検討を行なっている。しかし、これらの研究では金沢ら<sup>9)</sup> を除き、試料はすべて Mo 以外炭化物形成元素を含まない組成の単純化された、研究用の試験溶解鋼を使用している。このような試料によつて得られた結果が、著者の研究の対象としている一般市販の構造用合金鋼に適用しうるかどうか、炭化

\* 昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和46年4月27日受付

\*\* トピー工業(株)開発本部 工博

物形成元素である Nb を共存させた鋼を試料として使用した金沢<sup>9)</sup>の採用した  $\text{Mo}_2\text{C}$  の抽出方法と、他の 3 者の推奨する抽出方法が異なる事実からみても疑問がある。

また、従来の研究は多く  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみの抽出分離を目的としており、鋼中における Mo 系の全構成相の系統的抽出分離は試みられていない。しかし、鋼の性質に対する Mo の影響を論ずる場合、 $\text{Mo}_2\text{C}$  だけが問題となるのではないことはいうまでもない。鋼中における Mo 系の全構成相の定量的な把握が必要である。

以上の理由から今回の研究では、既出の報告<sup>7)~9)</sup>で用いられた各種の抽出方法に検討を加えるとともに、従来試みられたことのなかつた、 $\text{Mo}_2\text{C}$  を含めた Mo 系の全構成相の状態分析法を確立することとした。この場合従来からの方針にしたがつて、1 試料から順次系統的に抽出分離する方法を検討した。

## 2. 鋼中のモリブデンの存在状態

鋼中の Mo は地鉄に固溶したもののほかは、主として炭化物として存在する。鋼中における Mo の窒化物、硫化物、酸化物形成傾向は弱く<sup>11)12)</sup>、一般市販の低 Mo 鋼中には、これらの化合物は問題となるほど存在しないと思われる。本研究ではこれらの存在は無視することとする。

Mo の炭化物としては Fe-Mo-C 系において、ある程度までの Fe が Mo によつて置換された  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_{21}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}_6$  なる組成をもつ  $\text{M}_{23}\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C} \sim \text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$  の範囲の組成をもつ  $\text{M}_6\text{C}$ 、 $\text{Fe}_2\text{MoC}$  なる組成をもつといわれる  $\text{M}_a\text{C}_b$  などの形態の複炭化物のほか、 $\text{MoC}$  および  $\text{Mo}_2\text{C}$  が存在する<sup>13)</sup>。しかし、少量の Mo の添加された一般市販の低合金鋼の場合は、 $\text{Fe}_3\text{C}$  および  $\text{Mo}_2\text{C}$  が主として形成され、 $\text{MoC}$  は生成せず、 $\text{M}_6\text{C}$  は平衡状態においてのみ出現するといわれている<sup>11)</sup>。

今回の実験に使用した試料の電解抽出残渣について、X 線回折を行なつた結果でも、Mo 系化合物としては  $\text{Mo}_2\text{C}$  および  $\text{Fe}_3\text{C}$  のみが検出された。よつて、地鉄に

固溶した固溶  $\text{Mo}$  のほか、 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}^*$  および  $\text{Mo}_2\text{C}^*$  の状態別分離ならびに定量方法を検討することとした。

## 3. 実験資料

Table 1 に示す 3 鋼種 4 種の購入市販鋼を使用した。試料 1-a は Cr-Mo 強靱鋼、試料 2 および 3 は 80 kg 高張力鋼で、試料 1-b は試料 1-a を  $830^\circ\text{C} \rightarrow$  炉冷による焼なまししたものである。各試料の光学顕微鏡組織は Photo. 1 にみるごとくで、いずれも調質鋼であることを示している。

これらの試料は  $5 \times 5 \times 70$  mm の棒状に切断加工し電解抽出用試料とし、一部は切削しチップを採取し酸抽出用試料とした。

## 4. 試薬および装置

### 4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。つぎに主要なもののみをあげる。

(1) 電解液：NaCl 10 g および EDTA 50 g を水約 900 ml に溶解し、 $\text{NH}_4\text{OH}(1+1)$  を加え pH を 6~7 に調節したのち、水を加えて 1 l とする。

(2) 鉄溶液 (0.02 g Fe/ml)：電解鉄 2 g を  $\text{HNO}_3(1+1)$  30 ml で分解、 $\text{HClO}_4$  20 ml を加え乾固近くまで加熱蒸発する。冷却後、塩類を水で溶解し 100 ml にうすめる。

(3) チオ尿素溶液 (10%)

(4) NaCNS 溶液 (30%)

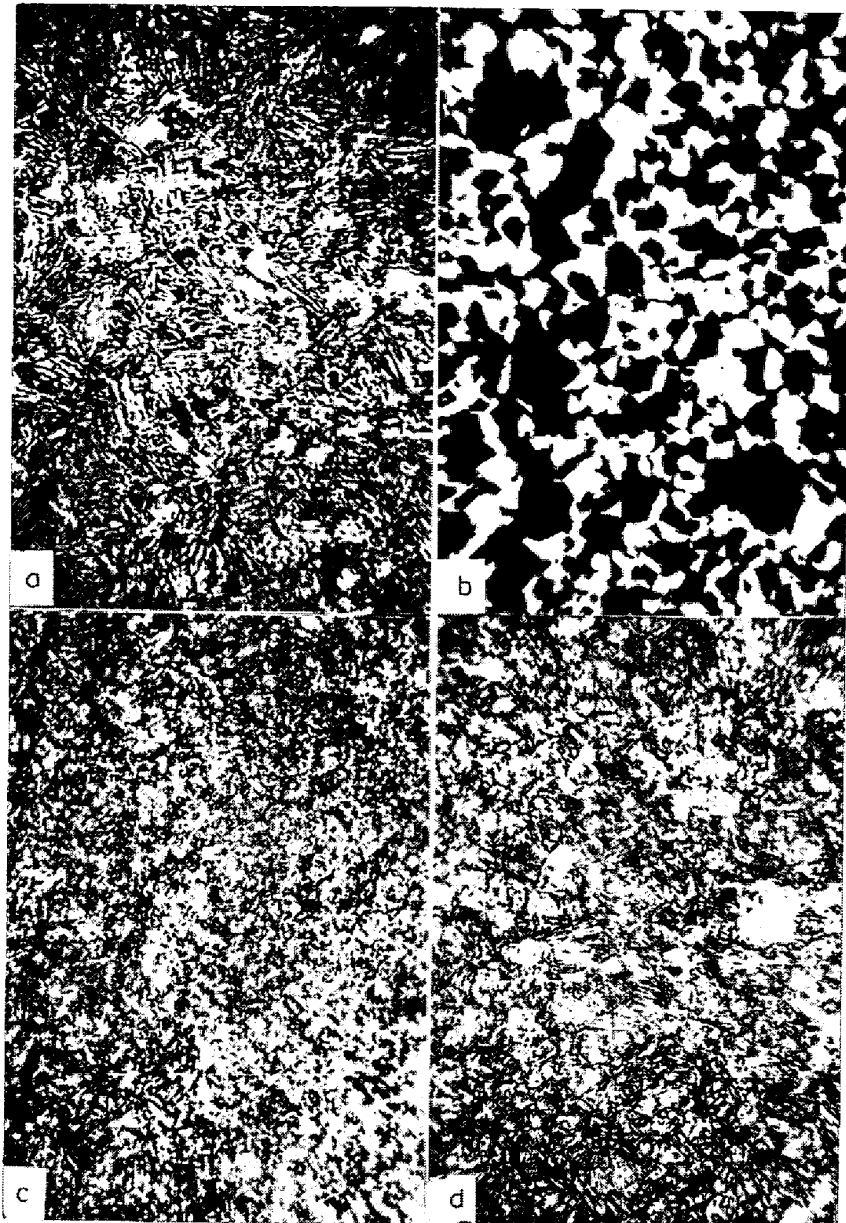
(5) アスコルビン酸溶液 (5%)：使用のつど調製

(6) モリブデン標準液 (50  $\mu\text{g Mo/ml}$ )：金属モリブデン 0.050 g を  $\text{HCl}$  20 ml および  $\text{HNO}_3$  1 ml で分解し、ほとんど乾固近くまで加熱濃縮する。冷却後、水を加え 1 l とする。

\* セメントイトは  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  で代表させる。また、 $\text{Mo}_2\text{C}$  として抽出された Mo 化合物中には、 $\text{Mo}_2\text{C}$  以外の Mo 系炭化物の存在する可能性があるが、 $\text{Mo}_2\text{C}$  とこれらの相互分離は困難なので、一括して  $\text{Mo}_2\text{C}$  で代表させる。

Table 1 Chemical composition of steels (%).

Sample No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B
1-a	0.36	0.25	0.74	0.022	0.026	0.15		0.90	0.25		
1-b											
2	0.15	0.30	0.86	0.016	0.007	0.25	0.78	0.52	0.45	0.05	0.0015
3	0.13	0.28	0.91	0.029	0.013	0.29		1.02	0.47		0.0025



a: Sample 1-a  
c: Sample 2  
b: Sample 1-b  
d: Sample 3

Photo. 1. Photo-micrographs of samples.

#### 4.2 装 置

(1) 電解装置：既報<sup>3)6)</sup>と同じもので整流器、電解槽、磁気攪拌器、冷却水槽などから構成される。隔壁として沝紙 (11 cm, 5種C) を用いることも同じである。

(2) 分光光度計：日立 EPB-V 型、吸収セルは 10 mm 角型を使用。

### 5. モリブデンの状態別分離ならびに定量操作

#### 5.1 状態別分離操作

(1) 電解槽に電解液 100~130 ml を入れ、あらかじめ秤量し沝紙隔壁中へ入れた試料を陽極、銅板を陰極と

して、Ar ガスを電解液中に通し、磁気攪拌器でゆるやかに攪拌しながら、50 mA/cm<sup>2</sup> 以下の電流密度で 1~2hr 電解し、試料 0.5~1 g を分解する。この間 20~30 min おきにプロムチモールブルー試験紙を用い電解液の pH をしらべ、もし試験紙が濃青色を呈したならば、HCl(1+1) を滴下して電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保つようにする。また、電解槽を水冷し液温を 25°C 以下に保たせる。

(2) 電解終了後、試料残片を沝紙隔壁ごと引きあげ、残片に付着している残渣はアルコールで湿らせた沝紙片を用いて十分にぬぐい落とし、三角フラスコへ入れる。また、沝紙隔壁は中の電解液を滴下させできるだけ除去したのち、隔壁を上げ沝紙に付着している残渣をピンセットを用いかき落とし、三角フラスコに加える。沝紙に吸着されている Mo は EDTA 溶液 (0.01M) で浸出し、電解液に加える。

(3) 三角フラスコ中の残渣および沝紙に HCl(1+1) 20 ml を加え、Ar ガス雰囲気中で 10 min 振りまぜ、(Fe, Mo)<sub>3</sub>C を分解するとともに沝紙を破砕する。これを沝紙 (5種A) を用いて沝過し、水で 3~4 回洗浄する。沝液に HNO<sub>3</sub> 5 ml および HClO<sub>4</sub> 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいたらせる\*。以下 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、(Fe, Mo)<sub>3</sub>C としての Mo を定量する。

(4) (3)の残渣は沝紙ごとビーカーに入れ、HNO<sub>3</sub> 30 ml および HClO<sub>4</sub> 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいたらせる。以下 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、Mo<sub>2</sub>C としての Mo を定量する。

(5) 電解終了後の電解液からは、陰極銅板を引きあげ水で洗浄し除去する。洗液は電解液に加える。この電解液を 200 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 50 ml をビーカーに分取し、HNO<sub>3</sub> 20 ml および HClO<sub>4</sub> 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいたらせる\*。以下 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、固溶体としての Mo を定量する。

\* Cr の多い場合は HCl を滴下して Cr を駆除する。

## 5.2 モリブデン定量操作

(1) 5.1(3), (4) および(5)において白煙処理をしたあとの各ビーカーに、水を加え塩類を溶解し、100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。各メスフラスコより 10~20 ml ずつを分取し 50 ml メスフラスコへ入れる。

(2) それぞれのメスフラスコに Fe 含有量が 0.04~0.05 g の範囲となるように鉄溶液を加える。

(3) チオ尿素溶液 5 ml, HClO<sub>4</sub> 8 ml および NaCNS 溶液 2 ml を加え振りまぜる。さらにアスコルビン酸溶液 10 ml を加え Fe(III) を還元したのち、水を標線まで加える。

(4) 10 min 放置後、水を対照として波長 460m $\mu$  における吸光度を測定する。

(5) あらかじめ作製してある検量線より Mo を定量する。

(6) 検量線：電解鉄 0.5 g を HNO<sub>3</sub>(1+1) 20 ml で分解し、HClO<sub>4</sub> 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいたらせる。冷却後水を加え塩類を溶解し 100 ml メスフラスコへ入れ、標線まで水を加える。これより 10 ml ずつを 4 個の 50 ml メスフラスコに分取する。これにモリブデン標準液を 0, 1, 3 および 5 ml を加え、以下 5.2(3)(4) にしたがって操作し吸光度を測定し、吸光度と Mo 量の関係線を作製する。

## 6. モリブデンの状態別分離法の検討

### 6.1 各種酸抽出法の比較

従来鋼中の Mo 系の析出物としては Mo<sub>2</sub>C のみが問題とされている。したがって、鋼中の Mo の状態分析においても、主として Mo<sub>2</sub>C を直接抽出分離し定量する方法が研究されている。この Mo<sub>2</sub>C の定量的抽出法としては HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いる酸抽出法が多く用いられている。これらの酸抽出法について検討を行なった神森ら<sup>7)</sup>、川村ら<sup>8)</sup> および成田ら<sup>10)</sup> は、一致して HCl 抽出法は低値を得る傾向があり適当でな

いと、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 抽出法を推奨している。ただ、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 抽出法については川村ら<sup>8)</sup> が Mo の全炭化物が抽出され高値を得るとしているのに対し、神森ら<sup>7)</sup> および成田ら<sup>10)</sup> はそのような事実は認めておらず、両者の結論は一致していない。また、金沢ら<sup>9)</sup> は HCl 抽出法により Mo<sub>2</sub>C の定量的抽出が可能であるとし、前 3 者とはまったく逆の結論を得ている。

このように大別して 3 種の異なった結論の得られた原因として、まず第 1 に目につくのは、用いられた実験試料の組成の差異である。すなわち、用いられた試料も上記 3 種の結論に応じて、神森ら<sup>7)</sup> および成田ら<sup>10)</sup> はともに Mo 単味の低炭素鋼、川村ら<sup>8)</sup> は Si-Mn 系の低合金鋼、そして金沢ら<sup>9)</sup> は Si-Mn 系に Nb, B などを添加した多元系の鋼と、3 種類に分けることができる。もし、これが原因とすれば、従来の研究における試料とは異なった組成の試料を用いる著者の実験でも、上記とは異なった結果の得られる可能性がある。よって、改めて酸抽出法について検討を行なった。

試料 1-a および 3 の切削試料 0.5 g に 6 N HCl 20 ml, 9 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 ml あるいは 30 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30 ml を加え、室温のもとに放置して分解する。地鉄および磁性炭化物の完全分解を強力な磁石を用いて確認したのち、セラフィルター M を用いて吸引濾過し、おのおの試料の分解に使用した酸 50 ml を数回に分けて洗浄する。抽出残渣は濾過材ごとビーカーに入れ、HNO<sub>3</sub> 20 ml および HClO<sub>4</sub> 10 ml を加え、加熱濃縮して濃厚な白煙が発生するにいたらせる。以下 5.2(1)~(5) にしたがって操作し、残渣中の Mo を定量する。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 の結果は予想したように、今回の実験に使用した試料の場合は、特に HCl 抽出法について神森ら<sup>7)</sup>、川村ら<sup>8)</sup> および成田ら<sup>10)</sup> の結果とは、いちじるしく異なり、他の抽出法より低値を得る傾向はうかがわれず、いずれの抽出法もほぼ一致した値が得られ、抽出法間に優劣は認められなかつた。

Table 2. Comparison of acids for extraction of Mo<sub>2</sub>C from steel.

Sample	Acid	Extraction time (hr)	Mo in residue (%)※
1-a	6 N HCl	120~130	0.035
	9 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10~15	0.033
	30 N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15~20	0.035
3	6 N HCl	120~130	0.110
	9 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10~15	0.110
	30 N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15~20	0.112

※ Average of three determinations.

これは金沢ら<sup>9)</sup>の HCl 抽出法で  $\text{Mo}_2\text{C}$  の定量的抽出が可能とする報告と考えあわせると、Mo 以外に Nb, B, Cr など炭化物形成元素の共存する合金鋼では析出する  $\text{Mo}_2\text{C}$  が、単純な炭素鋼に析出するそれよりも安定化し、酸の種類によつて影響されなくなるためではないかと思われる。このように鋼の組成が複雑になるにしたがつて、鋼中の析出物が安定化する傾向は、前報<sup>9)</sup>の AlN の場合にも認められ、鋼中の析出物の一般的傾向のようにも思われる。

### 6.2 $\text{Mo}_2\text{C}$ の各種溶媒に対する性質

神森ら<sup>7)</sup>によれば市販の合成  $\text{Mo}_2\text{C}$  は化学的に安定であるが、鋼から抽出分離した  $\text{Mo}_2\text{C}$  はアセチルアセトンに対してのみ安定で、水、メチルアルコールなどによつて一部分解するほど不安定であるとのことである。そして、これは川村ら<sup>8)</sup>および成田ら<sup>10)</sup>によつても追試され確認されている。しかし、これも Table 2 の結果からみて、著者の用いた試料の場合、異なつた結果の得られる可能性がある。そこでつぎの実験を行なつた。

試料 1-a 0.5 g に 9N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 ml を加え、室温のもとに分解し、強力な磁石を用い地鉄および磁性炭化物の分解を確かめたのち、さらに 1 hr 放置し、セラフィルター-Mを用いて吸引濾過する。これを 3 個用意し、それを水、メチルアルコールあるいはアセチルアセトンと、それぞれ異なつた溶媒で洗浄する。この 3 種の溶媒各 50 ml 中に、それと同じ溶媒で洗浄した残渣を濾過材ごと入れ 30 min 攪拌する。ふたたびセラフィルター-Mを用いて吸引濾過し、以下 6.1 の実験と同様に処理して残渣中の Mo を定量する。この結果を Table 3 に示す。

Table 3 において、アセチルアセトンを基準とし、これには分解しないものとすれば、水およびメチルアルコールがこれと等しい結果が得られたことは、これらに対してもアセチルアセトンと同程度の安定性を持つことを物語るもので、本試料から抽出した  $\text{Mo}_2\text{C}$  が水およびメチルアルコールに分解しやすい、といった傾向はうかがわれず、ここでも単純な炭素鋼から抽出した  $\text{Mo}_2\text{C}$  との性質の差が認められた。

なお、川村ら<sup>8)</sup>によれば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  抽出法で抽出した残渣中には  $\text{Mo}_2\text{C}$  以外、 $\text{M}_3\text{C}$ 、 $\text{M}_6\text{C}$ 、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  などの組成

をもつ Mo 系の炭化物が存在し、Mo の全炭化物が抽出されるとのことであるが、他の報告<sup>7)10)</sup>では、そうした事実は認められておらず、今回の実験でも  $\text{H}_2\text{SO}_4$  抽出残渣中から、 $\text{Mo}_2\text{C}$  以外の Mo 炭化物の存在は X 線回折によつては確認できなかつた。しかし、本実験では  $\text{Mo}_2\text{C}$  以外の Mo 炭化物の分解の確実を期するため、試料分解確認後、さらに 1 hr 放置することとした。Table 2 と 3 で Mo 定量値に若干の差があるのはこのため、本試料の場合も試料分解後放置しておく Mo 定量値は次第に低値を示す傾向が認められた。

### 6.3 電解抽出法の検討

酸抽出法では  $\text{Mo}_2\text{C}$  以外の Mo 炭化物の定量的抽出が不可能で、著者の目的とする全構成相の系統的抽出分離には適用できないため、電解抽出法を検討することとした。

鋼中に析出した  $\text{Mo}_2\text{C}$  は水その他の溶媒に分解しやすいから、多量の水溶液を使用する電解抽出法は、Mo 炭化物の定量的抽出には不適當であるといわれている<sup>7)10)</sup>。一方、クエン酸塩系の中性電解液を使用した電解抽出法の場合、抽出残渣中の Mo 定量値は酸抽出法のそれとほぼ一致し、電解抽出法でも  $\text{Mo}_2\text{C}$  の定量的抽出が可能であるとの報告<sup>10)</sup>もある。しかし、電解抽出法と酸抽出法の残渣中の Mo 定量値が一致すること自体、そもそも不審である。電解抽出法では神森ら<sup>7)</sup>も認めているように、セメントタイト中に固溶した Mo、すなわち  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  をも抽出するから、もし、 $\text{Mo}_2\text{C}$  が定量的に抽出されたとすれば  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  との含量が得られ、酸抽出法よりも高値を得るはずである。

このように従来のクエン酸塩系の中性電解液を使用する電解抽出法には多くの疑問があるので、著者がかねてから提案し使用している、NaCl-EDTA 中性電解液を用いる電解抽出法を、今回も利用することとし、つぎの実験を行なつた。

試料 1-a および 1-b を 5.1 (1)~(5) および 5.2 (1)~(5) の操作にしたがつて処理し、電解液中の Mo および電解抽出残渣中の Mo を定量する。ただし、電解液 130 ml、電解時間 2 hr とし、5.1 (3) の操作は省略した。この結果を Table 4 に示す。

Table 3. Solubility of molybdenum carbides in various solvents.

Sample	Acid for extraction	Solvent	Mo found (%)※
1-a	9N $\text{H}_2\text{SO}_4$	Water	0.027
		Methyl alcohol	0.029
		Acetylacetone	0.028

※ Average of three determinations.

Table 4. Extraction of molybdenum carbides from steel by electrolytic method.

Sample	Mo found (%)	
	Mo in electrolyte	Mo in residue
1-a	0.062	0.190
	0.062	0.193
	0.062	0.188
1-b	0.006	0.245
	0.005	0.247
	0.006	0.247

Table 4の電解抽出残査中の Mo 定量値は Table 2の酸抽出法の抽出残査中のそれに比し、いちじるしく高値を得た。もちろん、酸抽出法ではほとんど  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみが抽出されるのに対し、電解抽出法では  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  その他が存在するとすれば、すべての Mo 化合物が抽出されるはずであるから、当然予想された結果ではあるが、このような高値を得たのは意外であった。しかし、このことは電解液中の Mo が、とくに 1-b の場合、ごく微量しか定量されなかつた事実とともに、本電解抽出法によつて鋼中に析出するすべての Mo 炭化物が定量的に抽出しうることを物語るものである。

ただ、今回の場合、抽出された残査中の Mo 化合物がいちじるしく不安定で、電解液から残査を分離するための濾過、洗浄にさいし、濾過材および洗浄液にどのようなものを使用しても Mo の損失が大になり、適当なものが見あたらなかつた。これは  $\text{Mo}_2\text{C}$  は 6.1 および 6.2 の実験から、比較的安定なことが確認されているので、おそらく  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  が不安定で、分解しやすいためと思われる。そこで、5.1(2)に規定したような方法を取り、濾過、洗浄の操作を省略することとした。5.1(2)において、濾紙隔壁中の電解液を滴下させるだけ除去したあとも、電解液は 1 ml 程度は残るが、この程度ならば、このための誤差は 1% 以下と推定されるの

で、無視しうるものと思われる。

#### 6.4 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ と $\text{Mo}_2\text{C}$ の分離

上記の電解抽出法で抽出した残査中には、本研究に使用した試料の場合、前記 2 で検討したように  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  と  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみしか存在しないので、この両者の分離法を検討することとした。

6.2 で検討したように 6 N HCl, 9 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および 30 N  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の各種の酸抽出法では、 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  をほとんど完全に分解し、 $\text{Mo}_2\text{C}$  のみが抽出される。したがつて、電解抽出残査をこれらの酸で処理すれば、両者の分離が可能であると思われる。これらの酸の間には優劣が認められず、いずれの酸も利用できるが、ここではこの操作の障害となることが少なく、かつ、取扱いの容易なことから、6 N HCl を使用することとした。

試料 1-a および 3 を 5.1(1)~(4) および 5.2(1)~(5) の操作にしたがつて処理し、5.1(3)の濾液および残査中の Mo を、それぞれ定量する。ただし、5.1(3)の 6 N HCl 処理にさいし、処理時間を種々に変えた。また、Ar 雰囲気中で分離操作を行なつたのは、空気中の  $\text{Mo}_2\text{C}$  の分解を懸念したためであるが、比較のため空気中の HCl 処理も行なつた。これらの結果を Table 5 に示す。

Table 5 についてみるに、電解抽出残査中の Mo には、6 N HCl 処理により、5 min 以内に分解を完了する非常に不安定な部分と、5~15 min 程度ではほとんど分解の進行しない、比較的安定な部分のあるのが認められる。これまでの検討結果から、前者は  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  としての Mo であり、後者は  $\text{Mo}_2\text{C}$  としての Mo であることが推察されるが、これを確認するため、HCl 処理後の残査について X 線回折を行なつたところ、Mo 系化合物としては  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみが検出され、前記 2 の電解抽出したままの残査から検出された  $\text{Fe}_3\text{C}$  の存在は認められなかつた。これによりさきの推察の正しいことが裏付け

Table 5. Separation of  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  from  $\text{Mo}_2\text{C}$  with 6 N HCl.

Atmosphere	Standing time (min)	1-a		3	
		Mo in filtrate(%)	Mo in residue(%)	Mo in filtrate(%)	Mo in residue(%)
Argon	5	0.138	0.051	0.331	0.134
	10	0.140	0.050	0.332	0.134
	15	0.140	0.049	0.332	0.133
	20	0.143	0.047	0.333	0.132
	30	0.146	0.045	0.337	0.128
Air	5	0.140	0.050	0.332	0.133
	10	0.140	0.049	0.335	0.130
	15	0.143	0.047	0.338	0.128
	20	0.146	0.044	0.340	0.124
	30	0.153	0.038	0.348	0.117

られた。

電解抽出残渣の 6N HCl 処理により、5 min 以降も徐々に分解が進行する。したがって、分解は連続的で、 $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  の分解が終わり、 $\text{Mo}_2\text{C}$  の分解の開始する境界の判定は困難である。しかし、Ar 雰囲気中では空気中におけるよりも、残渣の分解速度が緩慢で 5~15 min の範囲では、ほぼ一定であるから、両者の分離には Ar 雰囲気中で 10 min 処理の条件を採用することとした。

Table 5 のこの条件における値と、Table 2 の酸抽出法による結果とを比較すると、前者が若干の高値を得ている。酸抽出法を基準にとれば、この条件ではまだ  $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  の分解が完了していないようにも考えられるが、前記の X 線回折の結果から、この残渣中に  $\text{Fe}_3\text{C}$  の存在の認められなかつたこと、また、酸抽出法ではつぎのような問題点があり、低値を得る傾向があると考えられることなどにより、この条件における結果のほうを、より真に近いといえると思う。

酸抽出法では試料の分解は、まず水素の発生がやみ、ついで、かなりの時間が経過したのち、残渣が磁石に感じなくなつて完了を確認するが、水素の発生がやむと雰囲気の変化するためか、残渣の分解は急速に速度を増す。試料 I-a についてみると、水素発生終了点における残渣中の Mo は 0.066% で、磁石に感じなくなつた点、すなわち、Table 2 の値に比し 0.031% の大きな差がある。この差はもちろん残存する  $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  の分解にも由来するが、この条件では  $\text{Mo}_2\text{C}$  もまた同時に分解する可能性があり、Table 5 の値と比較してみると、 $\text{Mo}_2\text{C}$  の分解に由来する部分もかなり含まれていると推察される。要するに酸抽出法では、水素発生終了から磁石に感じなくなるまでの間に、 $\text{Mo}_2\text{C}$  も一部分解するおそれがある。

## 7. モリブデンの吸光光度定量

以上検討してきた方法により分離したのち、電解液中からは地鉄に固溶した固溶体としての Mo, 6N HCl 処理後の抽出溶液からは  $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  としての Mo, 残渣中からは  $\text{Mo}_2\text{C}$  としての Mo を、それぞれ定量するわけであるが、前処理としてそれぞれに共存し Mo の吸光光度定量の妨害となる、EDTA, HCl, 沝紙などを分解あるいは駆除する必要がある。そのため 5.1(3), (4) および (5) に規定したように、 $\text{HNO}_3$  で分解したあと  $\text{HClO}_4$  で白煙処理をして、 $\text{HNO}_3$  その他を駆除する方法をとつた。この操作により妨害成分の分解および駆除は完全であり、かつ、いずれの状態の場合も定量条件を同一にすることができる。

Mo の吸光光度定量法としては、鉄鋼中の全 Mo の定量に古くから最も広く用いられている、チオシアン酸塩法が比較的感度も良好であり、呈色の安定性もすぐれているので、これを利用することとした。ただし、チオシアン酸塩法では従来  $\text{Fe(II)}$  の還元  $\text{SnCl}_2$  が多く用いられているが、ここでは前川らの提案したアスコルビン酸<sup>14)</sup>を使用することとした。また、呈色のさいの液性については、本法では前処理において  $\text{HClO}_4$  酸性となつていたので、これも前川ら<sup>15)</sup>の推奨している  $\text{HClO}_4$  酸性溶液から呈色される方法を採用した。 $\text{HClO}_4$  添加量は前処理溶液中の  $\text{HClO}_4$  量を考慮して 8 ml ときめた。 $\text{HClO}_4$  添加量 8~10 ml の範囲では吸光度に変化がなかつた。

### 7.1 銅の影響

本法で問題となるのは Fe と Cu の影響であるが、とくに Cu は呈色溶液中 15~40  $\mu\text{g}$  程度の微量の存在も、大なる妨害となるといわれている<sup>14)16)</sup>。これに対して前川ら<sup>16)</sup>は Cu をチオ尿素で隠蔽する方法を提案している。本状態分析においても固溶 Mo の定量のさいは、Cu の影響を考慮する必要があるので、この隠蔽方法について検討を行なつた。この結果チオ尿素は Cu の隠蔽に効果があり、チオ尿素溶液 (10%) 5 ml の使用で 15 mg までの Cu の隠蔽が可能であり、かつ、Mo の呈色に影響のないことを確認した。ただ、チオ尿素溶液添加の時期は、前川ら<sup>16)</sup>はアスコルビン酸で Fe を還元したあとがよいとし、沢ら<sup>17)</sup>は試料溶液を分取後ただちに加えるのが適当であるとし、意見が一致していないが、著者の実験結果ではどちらでも吸光度に差異は認められなかつた。しかし、最初に加えるのが合理的と考えられるので、本法では 5.2(3) で規定したように最初に加えることとした。

### 7.2 鉄の影響その他

$\text{NaCNS}$  による Mo の呈色にさいして Fe の共存が必要で、Fe が共存しないとほとんど呈色しない。しかし、Fe が共存しても 15mg 以下の少量では呈色が不完全で低値を示し、逆に 40mg 以上の多量では高値となるといわれている<sup>14)</sup>。本状態分析の場合は Fe は、 $\text{Mo}_2\text{C}$  ではほとんど存在せず、 $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  ではごく少量、固溶 Mo では多量、それも試料分解量あるいは分取量の差異により、10~50 mg の範囲で変化する。よつて、Fe の影響について検討を行なつた。この結果は Table 6 に示すごとくで、Fe 共存量 40~60mg の範囲では吸光度は一定であつた。この結果から Fe 共存量の不足の場合は 40~50mg の範囲となるよう鉄溶液を添加することとした。

Table 6. Effect of iron on Mo-thiocyanate complex formation.

Mo added ( $\mu\text{g}$ )	Fe added (mg)	Absorbance ( $-\log T$ ) <sup>*</sup>
50	0	0.085
	20	0.197
	40	0.230
	60	0.230
	80	0.255
200	0	0.090
	20	0.61
	40	0.73
	60	0.73
	80	0.80

<sup>\*</sup> Average of three determinations.

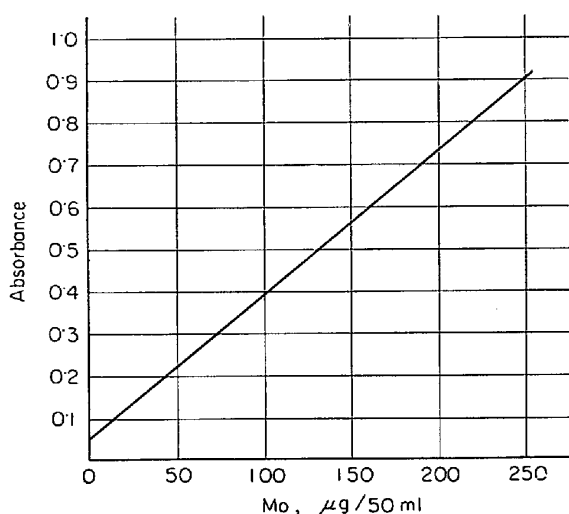


Fig. 1. Calibration curve  
Measured in 10 mm cells at 460 m $\mu$ ,  
compared with water.

Cu および Fe 以外の元素については、研究者によつて若干の差はあるが、Co : 2~4mg, Ti : 12.5~15mg, V : 0.5~2mg, W : 10mg, Ni : 20~50mg および Cr : 1~7mg までは影響しないといわれている<sup>14)16)17)</sup>。本状態分析の対象とする低合金鋼では、これらの元素の共存する場合、その共存量はほとんどこの許容量以内であるから、とくに検討は行なわなかつた。ただ、Cr についてはこの許容量以上共存することがあるのが予想されるので、その場合は HClO<sub>4</sub> 白煙処理にさいし、HCl を滴下して Cr を駆除することとした。

### 7.3 検量線

5.2(6) の方法によつて作製した検量線を Fig. 1 に示す。これと Mo 不含の鋼を 5.1(1)~(5) の操作にしたがつて処理し、得られた 5.1(3), (4) および (5) の溶液にそれぞれモリブデン標準液を加え、固溶 Mo, (Fe, Mo)<sub>3</sub>C, Mo<sub>2</sub>C の各状態別に作製した検量線と比

Table 7. Results of state analysis of Mo in low alloy steel (%).

Sample	Mo as solid solution	Mo as (Fe, Mo) <sub>3</sub> C	Mo as Mo <sub>2</sub> C	Total
1-a	0.062	0.140	0.050	0.252
	0.062	0.140	0.049	
	0.062	0.140	0.050	
	Av 0.062	Av 0.140	Av 0.050	
1-b	0.006	0.151	0.093	0.251
	0.005	0.154	0.091	
	0.006	0.154	0.091	
	Av 0.006	Av 0.153	Av 0.092	
2	0.038	0.335	0.085	0.456
	0.035	0.335	0.085	
	0.037	0.333	0.085	
	Av 0.037	Av 0.334	Av 0.085	
3	0.010	0.330	0.134	0.475
	0.010	0.330	0.133	
	0.010	0.332	0.134	
	Av 0.010	Av 0.331	Av 0.134	

較したところ、いずれも Fig. 1 とほとんど一致し、すべての状態の Mo が Fig. 1 によつて定量可能なことが認められた。

## 8. 状態分析結果ならびに考察

5.1 および 5.2 の操作により、Table 1 の 3 鋼種 4 試料について Mo の状態分析を行なつた結果を Table 7 に示す。

Table 7 からつぎのことが考察される。

(1) 今回分析した範囲の試料では、地鉄に固溶する Mo は比較的少量で、とくに焼なまし試料では、ほとんど痕跡程度であつた。この結果は Mo は地鉄とセメントタイトへの分配において、セメントタイトへ濃縮する<sup>18)</sup>とされているのを裏付けているように思われるが、1% C, 0.2% Mo の焼なまし鋼では、地鉄に固溶する Mo は約 0.1% (すなわち、鋼中に含有される全 Mo の約 50%) であるとする数字<sup>18)</sup>とは一致していない。

(2) 上記のように、Mo はセメントタイトへ濃縮するが、その溶解度は Cr や Mn に比して小である<sup>19)</sup>といわれている。しかし、今回の定量結果では Table 7 にみるように、Mo はつねに 50% 以上がセメントタイト中に固溶していて、その溶解度は大の部に属すると思われる。事実、著者のセメントタイト中の Mn の定量結果<sup>20)</sup>との比較では、溶解度は Mn よりも大であつた。Mo は Mn よりも炭化物形成能力が大であるとされている<sup>11)</sup>ので、むしろこの結果のほうが正しいのではないかと考えている。



セメント中中の Mo は、セメントへの Mo の平衡分配の研究に関連し<sup>19)21)22)</sup> 2~3 定量されたことはあるが、これらの値はセメントの抽出方法に疑問があり、信頼しえない。

(3)  $\text{Mo}_2\text{C}$  については、最近状態分析として 2~3 定量的抽出が検討されていることは既述のとおりである。しかし、これらは抽出方法はすべて酸抽出法であり、試料の組成も異なるので、これらの結果と今回の著者の分析値と、単純には比較しえないと思われる。

ただ、酸抽出法には前記 6.4 で述べたような問題点があり、一般的には低値を得る傾向があるように思う。一部  $\text{H}_3\text{PO}_4$  抽出法で、いちじるしく高値を得ている例<sup>21)</sup>もあるが、この場合は電解抽出法の結果とほぼ一致していることからみて、セメント中の Mo が一部混入したのによるのではないかと考えられる。

## 9. 結 言

低合金鋼、主として強靱鋼および高張力鋼中の Mo の状態分析法を研究した。研究の対象となつた鋼種においては、Mo 系の析出物として  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  および  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみの存在が認められたので、地鉄および固溶 Mo とこれら析出物の分離、さらにこれら析出物相互の分離法を検討した。

地鉄から Mo 系の析出物の分離に関しては、酸抽出法および電解抽出法を検討し、酸抽出法では  $\text{Mo}_3\text{C}$  のみが抽出され、 $\text{NaCl-EDTA}$  中性電解液を用いる電解抽出法によつて、全析出物が定量的に抽出されることを明らかにした。この過程で  $\text{Mo}_2\text{C}$  は単純な炭素鋼に析出したものと、低合金鋼に析出したものとは、化学的性質に差異のあることを認めた。

$(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  と  $\text{Mo}_2\text{C}$  の分離に関しては、 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  が酸はもちろん水にも一部分解するほど不安定なのに対し、 $\text{Mo}_2\text{C}$  が酸に比較的安定な事実から、酸で分離する方法を検討し、 $\text{Ar}$  雰囲気中で 6N HCl で 10 min 処理すれば、両者の定量的分離が可能であることを見いだした。

これらの検討結果から、固溶体、 $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  および  $\text{Mo}_2\text{C}$  としての Mo を、1 試料から順次系統的に分離する操作法を確立した。

このようにして分離した各状態別の Mo はチオシアン酸塩吸光度法によつて定量した。これは  $\text{HClO}_4$  酸性のもとに、チオ尿素を用いて Cu を隠蔽し、Fe の還元にはアスコルビン酸を用いる方法を検討したのち採用した。

この方法により数種の市販の強靱鋼および高張力鋼中

の Mo の状態分析を行ない、焼なまし状態では Mo の大部分は炭化物となつて析出すること、炭化物としては  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  の形態のものが圧倒的に形成しやすいこと、など興味ある事実を認めた。

## 文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 55 (1960), p. 287
- 2) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 3) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 796
- 4) 若松: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1352
- 5) 若松: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1360
- 6) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 7) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 32 (1968), p. 55
- 8) 川村, 渡辺, 山田: 金属学会誌, 33 (1969), p. 954
- 9) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 金属学会誌, 31 (1967), p. 171
- 10) 成田, 宮本, 松本: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 68
- 11) 学振製鋼 19 委員会編: 鉄鋼と合金元素 (上), (1966), p. 22, 525, 545 [誠文堂新光社]
- 12) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会誌, 27 (1963), p. 299
- 13) 谷野: 金属学会報, 6 (1967), p. 23
- 14) 学振製鋼 19 委員会編: 鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説, (1966), p. 107 [丸善]
- 15) 前川, 加藤: 学振報告, 19 委 8959 (1969)
- 16) 前川, 加藤, 佐々木: 分析化学, 19 (1970), p. 1275
- 17) 沢, 榊, 宮元: 学振報告, 19 委 9184 (1970)
- 18) 佐藤: 金属学会報, 7 (1968), p. 363
- 19) 邦武: 金属学会誌, 29 (1965), p. 653
- 20) 若松: 未発表
- 21) A. HULTGREN: Rev. Met., 50 (1953), p. 847
- 22) 佐藤, 西次: 金属学会誌, 19 (1955), p. 385

## 討 論

【質問】 新日鉄 基礎研 田口 勇

$\text{Mo}_2\text{C}$  には針状のものと粒状のものがあるが、今回の実験に使用した試料中にはどのような形状の  $\text{Mo}_2\text{C}$  が析出したか。

【回答】

形状については観察していないが、一般には  $\text{Mo}_2\text{C}$  は針状であるとされているので、粒状のものが析出したとすれば、さらに検討を必要とするように思われる。たとえば、同じ  $\text{Mo}_2\text{C}$  が電解抽出残渣の顕微鏡写真では塊状に見えるが、抽出レプリカでは針状に見える、といった例<sup>21)</sup>がある。しかし、今回の場合、すなわち  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  と  $\text{Mo}_2\text{C}$  の分離にさいしては、両者の HCl に対する溶解度に相当大きな差があるので、 $\text{Mo}_2\text{C}$  の形状はあまり関係がないように思われる。

【質問】 新日鉄, 製品研 川村和郎

他の炭化物形成元素、たとえば、Nb が共存する場合、 $(\text{Nb}, \text{Mo}) (\text{C}, \text{N})$  のような形態で存在するとされているが、このような複雑な化合物が共存するときは、化合物間相互の分離は化学的な方法では困難ではないか。

## 【回答】

たしかにそれは状態分析の大きな問題点であると思う。今回の試料についてみても、たとえばセメンタイトは、単に  $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$  として表示しているが、実際には Mo のほか Mn, Cr などとも同時に固溶していて、その組成はそれほど単純ではない。また、 $\text{Mo}_2\text{C}$  にしても X 線回折で  $\text{Mo}_2\text{C}$  のみしか検出しえなかつたので、 $\text{Mo}_2\text{C}$  と表示しているが、それ以外の形態の Mo 炭化物は存在しないとはいえないと思う。さらに、その  $\text{Mo}_2\text{C}$  も Fe-Mo-C 系の単純な鋼に析出した  $\text{Mo}_2\text{C}$  よりも化学的安定性が大である事実からみて、組成的に同一かどうか疑問がある。

一般に鋼中に析出し、あるいは介在する各構成相が純粋単一な形態で存在することは、とくに市販鋼の場合などはほとんどありえないと思われる。これらの各構成相の個々について、一々組成を明らかにし化合物ごとに分離することは、指摘されたように化学的手法では不可能である。しかし、通常合金元素を固溶したセメンタイト（これらは従来単純な  $\text{Fe}_3\text{C}$  よりも化学的に安定性が

大であるといわれているが、少なくとも Mn, Mo, Cr については、そのような傾向は認められなかつた。）と Mo その他の特殊炭化物では、化学的性質にかなりの差があり、それぞれの組成が複雑になればなるほど、両者の性質の差は大になる傾向があるから、この両者のグループ別の分離は可能な場合が多い。同様な理由により各種の炭、窒化物と酸化物との分離も可能であることが多い。ただ、炭化物と窒化物の場合は Nb のように炭窒化物を形成しやすいものがあり、分離不可能のときのほうが多い。

以上のことから、化学的手法による状態分析では、セメンタイト、炭、窒化物、酸化物などのグループ別の分離は可能であり、また、それが限度であると考えている。炭、窒化物なり、酸化物なり、各グループ内部の個々の化合物の組成の同定、分離には物理的手法による必要があると思うが、現在の機器の段階では、それによつても完全に行ないうるとはいえないように思われる。

文 献

- 1) 瀬川：鉄と鋼，52 (1966)，p. 967