鋼中炭化モリブデン (Mo_2C) 抽出分離定量法*

神森大彦** 田口 勇** 小野昭紘**

Ôhiko Kammori, Isamu Taguchi and Akihiro Ono: Quantitative Extraction of Molybdenum Carbide (Mo_2C) from Steel. Potentiostatic electrolysis with Na-citrate-KBr-electrolyte, potentiostatic electrolysis with FeCl_3 -Zn Cl_2 -acetylacetone-electrolyte, direct extraction with acetylacetone, I_2 -n-butylalcohol extraction, FeCl_3 -n-butylalcohol extraction and acid extraction were studied for the isolation of 0.02~1% of molybdenum carbide (Mo_2C) from Fe-Mo-C steels tempered at 650°~750°C for 1 hr. Molybdenum carbide (Mo_2C) extracted from the steels was found to be unstable in water. The highest value and the best precision were achieved when the steels were extracted at room temperature with 30 N phosphoric acid. The following method was recommended for the quantitative extraction of molybdenum carbide (Mo_2C).

One-tenth g of chipped sample is dissolved at room temperature with 50 mL of 30 N phosphoric acid. The extracted residue is collected through the Millipore filter (220 m μ) and washed by 30 N phosphoric acid. Molybdenum in the residue is determined by MIBK-extraction-thiocyanide-spectrophotometry and molybdenum carbide (Mo_2C) is calculated.

The time required for the extraction was 15~25 hrs and the time for molybdenum determination was about 1 hr.

(Received August 14, 1967)

I. 緒 言

鋼中析出物介在物の研究が進むにつれて、より正確な分析法が要求されるようになったので一連の研究を企画した。析出物介在物分析法の研究は一般の元素分析法の研究と異なり、標準試料がなく、かつ対象が複雑すぎるなどの理由で非常に困難である。そこで著者らはまず比較的単純な系の試験溶解鋼を対象として検討を行なうことにした。本報はその第1報で、鋼中の炭化モリブデン (Mo_2C) の抽出分離定量法について述べる。これまで鋼からモリブデンを含む析出物を抽出分離した報告は多い^{(1)~(5)}が定量法について詳細に検討した報告は見あたらない。炭化モリブデン (Mo_2C) は鋼中では準安定に存在する炭化物で、長時間の焼もどしでは M_6C として安定化する⁽⁶⁾と考えられており、その分析化学的性質も Kopylova⁽⁷⁾ が酸、アルカリについて調べた結果では炭化タンタル (TaC)、炭化ニオブ (NbC)、炭化タングステン (W_2C , WC)、炭化チタン (TiC)、炭化ジルコニウム (ZrC)、炭化ハフニウム (HfC) よりも不安定である。成田の総説⁽⁸⁾によれば炭化モリブデン (Mo_2C)

は水に不溶とあるが、著者らの追試結果によれば市販合成試料では不溶であるが、鋼から抽出分離した炭化モリブデン (Mo_2C) は水にすら不安定であることがわかった。この不安定な炭化モリブデン (Mo_2C) を鋼から抽出分離して定量するために、クエン酸系電解液定電位電解法、アセチルアセトン系電解液定電位電解法、アセチルアセトン直接溶解法⁽⁹⁾、よう素-ブチルアルコール溶解法、塩化鉄-ブチルアルコール溶解法などを検討したが電解液、溶解液による炭化モリブデン (Mo_2C) の溶解が避けられなかつたり、分析精度が不良であつたり、問題点が多かつた。しかし、高濃度のりん酸を用いる酸溶解法を検討したところ、もつとも高い抽出分離率が得られ、かつ分析精度も良好であつたので抽出分離条件などを詳細に検討して定量法を確立した。なお、この研究を発表したのちに金沢⁽¹⁰⁾は Nb-Mo 調質系 80 kg/mm² 高張力鋼中の析出物の挙動を調べるために炭化モリブデン (Mo_2C) の抽出分離法として塩酸 (1+1) 室温溶解法を選定した経過を報告したが、本報の結果と異なる。

II. 装置、試薬および試料

1. 装置および試薬など

- (1) 東京光電製定電位電解装置 ANA-102 型
- (2) 東京光電製ろ光板光電光度計 7 B 型
- (3) Koch-Sundermann 式縦型電解槽
- (4) 炭化モリブデン (Mo_2C) 合成試料: Allis Chalmers 社 (米) 製 325 メッシュ以下
- (5) フィルター: ミリポアフィルター (100, 220, 300

** 八幡製鉄株式会社東京研究所 (Tokyo Research Institute of Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表; 鋼中析出物介在物分析法の研究 (第 1 報)

- (1) 佐藤, 西沢, 玉置: 本誌, **24** (1960), 395, 469.
- (2) 佐藤, 西沢: 本誌, **24** (1960), 473.
- (3) K.A. Ridal and A.G. Quarrell: J. Iron Steel Inst., **200** (1962), 359, 366.
- (4) K. Kuo: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), 363.
- (5) W. Koch: *Metallkundliche Analyse*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1965), 264.
- (6) D. Raynor, J.A. Whiteman and R.W.K. Honeycombe: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), 349.
- (7) V. P. Kopylova: Zhur. Priklad. Khim., **34** (1961), 1936; C.A., **56** (1962), 4344 f.
- (8) 成田: 鉄と鋼, **52** (1966), 1098.

(9) 神森, 田口, 滝本: 日本分析化学会第 14 年会講演 22 A 11, (1965).

(10) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 本誌, **31** (1967), 171.

m μ) とセラフィルター (F)

- (6) りん酸: 昭和化学製, キンダ化学製, 和光純薬製, 関東化学製の特級 (85%)

2. 試 料

実験に用いた試料の熱処理条件と化学分析値を Table 1 に示す。これらの試料は昭和電工製電解鉄にモリブデン,

鋼中における炭化モリブデン (Mo_2C) の存在形態を検討するために試料 A を対象として薄膜電顕観察, 抽出レプリカ電顕観察を行なった。両方の観察結果はほぼ同じなので後者の結果の例を Photo. 1, 2 に示す。この試料中の炭化物は炭化モリブデン (Mo_2C) のみで M_6C の存在は認められなかつたが炭化モリブデン (Mo_2C) には針状 (Photo. 1) と粒

Table 1 Heat treatment and chemical composition of steel samples.

Mark	Heat treatment	Chemical composition (%)							
		C	Mo	Si	Mn	P	S	O	N
A	1200°C $\times$ 2 hr $\rightarrow$ W. Q., 750°C $\times$ 1 hr $\rightarrow$ W. Q.	0.16	1.51	0.062	< 0.01	0.006	0.002	< 0.001	0.002
B	700°C $\times$ 1 hr $\rightarrow$ A. C.	0.13	1.04	0.033	< 0.01	0.003	0.005	< 0.001	0.001
C	1200°C $\times$ 2 hr $\rightarrow$ W. Q., 650°C $\times$ 1 hr $\rightarrow$ A. C.	0.16	1.51	0.062	< 0.01	0.006	0.002	< 0.001	0.002

Photo. 1 Electron micrograph of molybdenum carbide (Mo_2C) in extraction replica prepared from steel A (No. 1).

Photo. 2 Electron micrograph of molybdenum carbide (Mo_2C) in extraction replica prepared from steel A (No. 2).

炭素を添加して真空溶解で溶製した 10 kg 鋼塊を 12 mm 厚に熱延し, 熱処理したものである。

状 (Photo. 2) の 2 種があり, 針状の長さは 500~2500 Å, 粒状の径は 200~1000 Å であることがわかつた。

III. 定 量 法 の 検 討

1. 炭化モリブデン (Mo_2C) の分析化学的性質

炭化モリブデン (Mo_2C) は成田の総説⁽⁸⁾によれば水, アルカリに不溶, 硝酸, フッ酸, 熱硫酸, 塩酸にわずかに溶ける。市販合成試料を用いて追試した結果は上記と矛盾しなかつたが, 鋼から抽出分離した炭化モリブデン (Mo_2C) は分析化学的に不安定であると予測されたのでつぎの検討を行なった。

(1) 水, アルコール, アセチルアセトンに対する性質

試料 A から硫酸 (1+5) 加熱溶解法で抽出分離し, 真空乾燥した残さ (モリブデン含有率: 70.2%) の 5 mg をそれぞれ三角フラスコ (容量 200 mL) にはかりとり, イオン交換純水 (pH 5), 同 (pH 7), 同 (pH 9), メチルアルコール, アセチルアセトンの 50 mL を加えて 30 分間, 常温でマグネティックスターラーを用いて攪拌したのち, ミリポアフィルター (100 μ) で吸引ろ過し, ろ液中のモリブデンを後述の IV の (2) の操作で定量して残さ中に換算した。結果によればろ液中のモリブデン量は残さ中に換算してイオン交換純水 (pH 5) の場合には 24.7%, 同 (pH 7) の場合には 32.2%, 同 (pH 9) の場合には 43.5%, メチルアルコールの場合には 8.6%, アセチルアセトンの場合には 1.7% であつた。以上からアセチルアセトン以外のイオン交換純水, メチルアルコールに対する溶解性は無視しえないことがわかつた。水あるいはメチルアルコールを用いた場合には炭化モリブデン (Mo_2C) が溶解して青色を呈するので肉眼観察でも溶解性は明らかである。

(2) 抽出レプリカ電顕観察による水溶性の検討

試料Aをバフ研摩し、飽和ピクラールに約2分間つけ、試料面に酢酸メチルを分散させ、アセチルセルロースフィルムをはりつける。数分間放置したのちはく離し、カーボン蒸着し、酢酸メチルでフィルムを溶解する。このカーボン膜を水中に一定時間つけたのち電顕観察を行なつた。電顕観察の結果は **Photo. 3, 4** に示すとおりで、水につける

Photo. 3 Electron micrograph of molybdenum carbide (Mo_2C) in extraction replica prepared from steel A after treated with water for 1 hr.

Photo. 4 Electron micrograph of molybdenum carbide (Mo_2C) in extraction replica prepared from steel A after treated with water for 2 hrs.

時間が長くなるにしたがつて針状の炭化モリブデン (Mo_2C) の形状はくずれ、水溶性は明らかであつた。

2. 酸溶解法以外の方法

炭化モリブデン (Mo_2C) を鋼から抽出分離する方法として検討したクエン酸ナトリウム系電解液定電位電解法、アセチルアセトン系電解液定電位電解法、アセチルアセトン直接溶解法⁽⁹⁾、よう素-ブチルアルコール溶解法、塩化鉄-ブチルアルコール溶解法の検討結果の要点のみを述べる。

(1) クエン酸ナトリウム系電解液定電位電解法

電解液を5%クエン酸ナトリウム-1.2%臭化カリウム (pH: 1~7) とし、電解槽をKoch-Sundermann 式縦型電解槽として検討した。この方法はマトリックスの脱落混入があること、セメントタイトが混入し、セメントタイト中のモリブデン固溶量を補正する必要があること、炭化モリブデンはこの電解液に溶解するおそれがあることの理由で採用しなかつた。

(2) アセチルアセトン系電解液定電位電解法

1の結果から炭化モリブデン (Mo_2C) を溶解するおそれの少ないアセチルアセトンを電解液として用いることにし、10%塩化鉄-5%塩化亜鉛-アセチルアセトン電解液の使用を検討した。この電解法では(1)の問題点はほぼ解決されたがモリブデンとしての炭化モリブデン (Mo_2C) の定量値は0.74~0.91%で後述(3)のりん酸室温溶解法に比較して低値であり、かつ分析精度が不良であつた。

(3) アセチルアセトン直接溶解法⁽⁹⁾

アセチルアセトンで鋼を直接溶解し、炭化モリブデン (Mo_2C) を抽出分離することを試みた。溶解温度は120°Cとしたが地鉄溶解に約30時間を要し、モリブデンとしての炭化モリブデン (Mo_2C) の定量値は0.43~0.57%と低値であり、かつ抽出分離残さはアセチルアセトン鉄の皮膜でおおわれ、洗浄に長時間を要した。

(4) よう素(または塩化鉄)-ブチルアルコール溶解法

鋼から抽出分離した炭化モリブデン (Mo_2C) はn-ブチルアルコールにはほとんど溶解しないのでよう素-ブチルアルコール溶解法および塩化第二鉄-ブチルアルコール溶解法を検討した。しかし、モリブデンとしての炭化モリブデン (Mo_2C) 定量値は前者で0.24~0.38%、後者で0.09~0.17%と著しく低値であつた。

3. 酸溶解法

(1) 溶解酸の選定

溶解酸として塩酸、硫酸、りん酸、過塩素酸、酢酸を比較検討した。すなわち、試料A 0.1gをそれぞれ、ビーカー(容量100 mL)にはかりとり、酸50 mLを加えたのち、室温で静置または水浴中で90°Cに加熱して溶解し、地鉄の溶解を磁石を用いて確認したのち、抽出分離残さをミリポアフィルター(100 μ)で吸引ろ過して捕集し、モリブデンを定量した。結果を **Table 2** に示す。Table 2の結果によればモリブデン定量値は加熱溶解法でも室温溶解法でもりん酸を用いた場合がもつとも高値であつた。また室温溶解法における地鉄溶解所要時間でもりん酸を用いた場合がもつとも早かつた。以上から著者らはりん酸を溶解酸として選定した。なお、りん酸のつぎには硫酸がよいと思われるが塩酸の使用は望ましくない。

(2) りん酸溶解法における酸濃度の選定

りん酸濃度を選定する検討を行なつた。すなわち、試料

AとBの各0.1gをビーカー(容量100 mL)にはかりとり、1~44 Nのりん酸50 mLを加えたのち、(1)の実験と同様

の影響はほとんど無視しうることがわかった。しかし、6 Nりん酸を用いた場合には地鉄溶解直後も低値であるが抽

Table 2 Extraction of molybdenum carbide (Mo_2C) from steel A with acids.

Acid	Heating method (90°C)	Room temp. method	
	Mo extracted (% in steel)	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)
6 N HCl	0.74	0.06	80
12 N H_2SO_4	—	0.84	45
6 N H_2SO_4	0.85	0.63	15
30 N H_3PO_4	—	0.95	15
6 N H_3PO_4	0.90	0.86	15
3 N H_3PO_4	0.86	—	—
6 N HClO_4	0.00	—	—
3 N HClO_4	0.05	—	—
6 N CH_3COOH	0.52	0.39	80
3 N CH_3COOH	0.38	—	—

Table 4 Effect of standing time after dissolution of steel A on extraction of molybdenum carbide (Mo_2C).

Standing time (hr)	Mo extracted with 30 N H_3PO_4 at room temp. (% in steel)	Mo extracted with 30 N H_3PO_4 by heating (90°C), (% in steel)	Mo extracted with 6 N H_3PO_4 by heating (90°C), (% in steel)
0	0.94	0.92	0.88
1	—	0.92	0.85
5	—	0.91	0.86
9	0.94	—	—
21	0.93	—	—
24	—	0.92	0.82
28	0.94	—	—
48	—	0.92	—
72	0.94	0.91	0.55
98	0.95	—	—

Table 3 Effect of phosphoric acid concentration on extraction of molybdenum carbide (Mo_2C) from steel A and B.

Concn. of phosphoric acid (N)	Steel A				Steel B			
	Heating method (90°C)		Room temp. method		Heating method (90°C)		Room temp. method	
	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)
44	0.75	0.5	0.93	26	0.28	1.1	—	> 170
38	0.88	0.4	0.95	18	0.28	1.1	0.28	40
30	0.91	0.3	0.94	15	0.28	0.9	0.28	40
26	0.89	0.3	0.95	15	0.27	0.9	0.28	27
18	0.87	0.3	0.94	15	0.25	0.9	0.26	40
12	0.88	0.3	—	—	—	—	—	—
6	0.85	0.3	0.85	26	0.16	1.5	0.07	137
1	0.06	3	0.10	53	0.01	4.5	—	> 170

に加熱溶解、室温溶解を行なつて抽出分離残さ中のモリブデンを定量した。結果を Table 3 に示す。Table 3 によれば加熱溶解でも室温溶解でもりん酸濃度は30 N付近が最適であることがわかった。

(3) りん酸溶解法における地鉄溶解後の 放置時間の影響

30 N りん酸室温溶解法によつて抽出分離した炭化モリブデン(Mo_2C)の同溶液中における安定性を調べる目的で、地鉄の溶解を確認したのちひきつづいて同溶液中に一定時間放置した。すなわち、試料A 0.1gをビーカー(容量100 mL)にはかりとり、30 N りん酸50 mLを加えて(1)の実験と同様に加熱溶解、室温溶解を行なつて地鉄の溶解を確認したのち、加熱溶解の場合には室温まで冷却したのち、室温溶解の場合にはそのまま一定時間放置した。(1)の実験と同様に抽出分離残さをろ別し、モリブデン量を定量した。結果を Table 4 に示す。なお、Table 4 には参考として6 N りん酸によつて加熱溶解し、同溶液中に放置した結果を併記した。Table 4 の結果によれば30 N りん酸を用いる場合には加熱溶解、室温溶解のいずれの方法で抽出分離した残さでも同溶液中では安定で地鉄溶解後の放置時間

出分離残さも6 N りん酸中では不安定でしだいに低値となることがわかった。

(4) りん酸溶解法における溶解温度の選定

30 N りん酸溶解法における溶解温度を定める検討を行なつた。すなわち、試料AとBの0.1gをそれぞれ三角フラスコ(容量100 mL)にはかりとり、30 N りん酸50 mLを加えたのち、水浴を用いて各温度で溶解し、(1)の実験と同様にモリブデン量を定量した。結果を Table 5 に示す。

Table 5 Effect of temperature on extraction of molybdenum carbide (Mo_2C) from steel A and B with 30 N phosphoric acid.

Temp. (°C)	Steel A		Steel B	
	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)	Mo extracted (% in steel)	Extraction time (hr)
20	0.95	15	0.28	25
40	0.94	2	0.27	8
60	0.94	0.7	0.28	2.7
75	0.93	0.5	0.27	1.7
90	0.92	0.3	0.28	0.7

Table 5 の結果によれば試料 A では溶解温度が上昇するにつれて低値となったが試料 B ではほとんど変わらなかった。以上の結果から安全をみて室温で溶解することにした。

(5) りん酸溶解法における抽出分離残さの捕集法

30 N りん酸室温溶解法によつて抽出分離した残さの捕集法を検討した。すなわち、試料 A を (1) の実験と同様に 30 N りん酸室温溶解法で溶解し、地鉄の溶解を確認したのち、吸引ろ過法や遠心分離法で抽出分離残さを捕集し、モリブデン量を定量して比較した。吸引ろ過には平均目孔径 100, 220, 300 μm のミリポアフィルター、ろ紙 5 種 C をミリポアフィルター用吸引ろ過器につけて用いた。遠心分離は 4000 rpm, 5 分間を 3 回繰返しえた。抽出分離残さの洗浄は 30 N りん酸で行なつた。結果によればミリポアフィルター 3 種の場合にはいずれもモリブデン量 0.94%, ろ紙 5 種 C 1 枚の場合には 0.10%, 同 2 枚の場合には 0.60%, 遠心分離の場合には 0.67% の値が得られた。以上からミリポアフィルターによる捕集を行なうことにしたが、ろ過所要時間はミリポアフィルター 300 μm で約 10 分間, 220 μm で約 20 分間, 100 μm で約 2 時間であつたのでミリポアフィルター 220 μm を使用することにした。

(6) その他

抽出分離残さ中にりん酸が共存すると電顕観察が困難なので 6 N 硫酸による洗浄を検討した。試料 A 0.1 g から抽出分離した残さ中のモリブデン量は 6 N 硫酸 50 mL を 3 回にわけて 4 分間洗浄した場合に 0.90% で、多少低値となつたが他に良法がなかつたので採用することにした。上記にしたがつて抽出分離残さの電顕観察を行なつたところ、抽出分離残さ中に径 400~1000 Å の非結晶性粒状物質が混入していることがわかつた。この粒状物質はあらかじめろ過したりん酸を用いた場合にはほとんど認められないこと、りん酸をうすめて直接観察した場合にも認められることからりん酸中の不純物と思われる。この不純物は II の 1 の (6) に示した各社のりん酸中にいずれも認められた。りん酸はろ過して用いてもろ過せずに用いても炭化モリブデンの定量値には影響しないことを確認した。以上から電顕観察を行なう場合に限り、あらかじめミリポアフィルター (220 μm) でろ過したりん酸を用い、抽出分離残さは 6 N 硫酸 50 mL で 3 回に分けて洗浄することにした。

IV. 定 量 法

以上から鋼中炭化モリブデン (Mo_2C) 抽出分離定量法として 30 N りん酸室温溶解法を選定し、その抽出分離操作、モリブデン定量操作をつぎのように定めた。

(1) 炭化モリブデン (Mo_2C) 抽出分離操作

切削試料 0.100 g をビーカー (容量 100 mL) にはかりとり、30 N りん酸 50 mL を加えて時計ざらでおおい、室温

で静置して溶解する。地鉄の溶解を磁石を用いて確認したのち、ミリポアフィルター (220 μm) とミリポアフィルター用ろ過器で吸引ろ過し、抽出分離残さを 30 N りん酸約 50 mL を数回に分けて洗浄する。

(2) 抽出分離残さ中モリブデン定量操作†

抽出分離残さをミリポアフィルターごと、ビーカー (容量 100 mL) に移し、ろ過器に付着した残さを小片のろ紙 5 種 A でぬぐいとつて加える。硝酸 5 mL, 過塩素酸 5 mL および硫酸 5 mL を加えて加熱分解し、加熱をつづけて硫酸白煙処理を行なう。室温まで放冷したのち水を加えて 200 mL のメスフラスコに移し、標線まで水を加えてよく振り混ぜる。モリブデン 50 μg 以下を含むように一定量を分液ろうと (容量 250 mL) に分取し、鉄溶液 (5 mg $\text{Fe}^{+++}/\text{mL}$) 2 mL, 銅溶液 (50 μg Cu/mL) 1 mL および酒石酸溶液 (25%) 10 mL を加えて振り混ぜる。硫酸 (1+1) 20 mL と水で液量を約 90 mL としたのち室温まで冷却する。チオシアン酸カリウム溶液 (25%) 10 mL を加えて振り混ぜる。塩化第一すず塩酸溶液 (25%) 9 mL を加えて振り混ぜたのち MIBK 25 mL を正しく加えて約 90 秒間激しく振り混ぜる。静置し、下層を除いたのち、しゅう酸 2% を含む 1.2 N 塩酸 50 mL で約 1 分間振とうして洗浄する。つぎに 2.4 N 塩酸 50 mL で約 1 分間振とうして洗浄する。MIBK 層の一部を乾燥ろ紙でろ過しながら光度計の吸収セルにとり、MIBK を対照液としてろ光板 S 47 における吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線を用いてモリブデン量を定量する††。

V. 定 量 例

IV の定量法にしたがつて試料 A, B, C を独立 10 回分析

Table 6 Precision of the proposed method
(Mo as Mo_2C , % in steel).

No.	Steel A	Steel B	Steel C
1	0.96	0.28	0.70
2	0.94	0.27	0.70
3	0.95	0.28	0.70
4	0.94	0.28	0.71
5	0.93	0.27	0.71
6	0.94	0.28	0.71
7	0.94	0.27	0.70
8	0.96	0.28	0.71
9	0.94	0.27	0.71
10	0.94	0.28	0.71
$\bar{X}$	0.944	0.276	0.706
R	0.03	0.01	0.01
$\sqrt{V}$	0.0097	0.0052	0.0052
CV (%)	1.0	1.9	0.7

† MIBK 抽出時に水層に共存するりん酸 2 mL までは影響しない。

†† モリブデン量から炭化モリブデン (Mo_2C) 量を算出するには次式による。
炭化モリブデン (Mo_2C) 量 (%) = モリブデン量 (%) $\times 1.063$

して分析精度を算出し、同時に抽出分離残さの電顕観察、X線回折および分析所要時間の算出を行なった。Table 6

Photo.5 Electron micrograph of the residue extracted from steel A with 30 N filtrated phosphoric acid and washed by 6 N sulphuric acid.

Photo.6 Electron micrograph of the residue extracted from steel C with 30 N filtrated phosphoric acid and washed by 6 N sulphuric acid.

に分析精度を算出した結果を、Photo.5, 6に電顕観察結果の例を示す。分析所要時間は抽出分離操作 15~25 時間、

抽出分離残さ中モリブデン定量操作約 1 時間であつた。なお、上記三試料の抽出分離残さの X 線回折結果はいずれも炭化モリブデン (Mo_2C) のみで他の化合物は検出されなかつた。Table 6 によれば本法の分析精度は良好で通常の元素分析の分析精度と大差ない結果であつた。なお、抽出分離残さの発光分光分析による定性分析結果ではモリブデン、りん以外に鉄が検出されたので三試料の抽出分離残さ中の鉄をニトロソ R 塩吸光光度法で定量したがいずれの試料でも 0.01% 以下であつた。Photo.5 から抽出分離した針状の炭化モリブデン (Mo_2C) の長さは 500~2500 Å, 球状の径は 200~1500 Å であることがわかり、同じ試料 A の鋼中抽出レプリカ電顕観察結果である Photo.1, 2 と比較すると同じ形状で同じ大きさの炭化モリブデン (Mo_2C) が抽出分離されていることがわかつた。

VI. 結 論

(1) 鋼中析出物介在物分析法の研究の一つとして鋼中炭化モリブデン (Mo_2C) の抽出分離定量法を検討した。すなわち、650°~750°C に焼もどした Fe-Mo-C 系試験溶解鋼を対象としてクエン酸ナトリウム系電解液定電位電解法、アセチルアセトン系電解液定電位電解法、アセチルアセトン直接溶解法、よう素-ブチルアルコール溶解法、塩化鉄-ブチルアルコール溶解法、酸溶解法を比較検討した結果、新たに適用した 30 N りん酸室温溶解法による場合がもつとも高値であり、かつ分析精度も良好であることがわかつた。

(2) 鋼から抽出分離した炭化モリブデン (Mo_2C) は化学的に不安定であり、水にすら溶解する性質があつた。

(3) 切削試料を 30 N りん酸で室温で溶解し、ミリポアフィルターで吸引し別後、同溶液で洗浄し、抽出分離残さ中のモリブデン量を MIBK 抽出チオシアン酸塩吸光光度法で定量する。

(4) 本法によれば鋼中のモリブデンとして 0.02~1% の炭化モリブデン (Mo_2C) を、抽出分離操作 15~25 時間、抽出分離残さ中モリブデン定量操作約 1 時間で定量することができた。