希酸による含銅鋼の加速腐食におよぼす数種の合金元素の影響*

長 野 博 夫**

Hiroo Nagano: Influence of Some Alloying Elements on the Accelerated Corrosion of Copper Steels in Dilute Acids. As an extended study of the accelerated corrosion of copper steels in dilute sulfuric acids, experiments have been undertaken to clarify the mechanism of accelerated corrosion caused by several alloying elements. The results obtained are shown as follows:

(1) Small additions of the following elements to copper steels increase remarkably their corrosion rates in sulfuric acids in the order of $Y, Zr, Ti > W, Mo > V$. This enhanced corrosion might be caused by the increase in cathodic exchange current densities, as has been observed for low sulphur-bearing copper steels.

(2) Extra low carbon or high sulfur content (about 0.2%) prevents the accelerated corrosion of copper steels containing V, Mo and W, but this is not the case with the steels alloyed with Ti, perhaps with Y and Zr.

(3) MoO_4^{2-} or WO_4^{2-} in sulfuric acid increases exceedingly the corrosion rate of copper steel. VO_3^- has also the same action, but its effect is less than MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} .

(4) The formation of MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} or VO_3^- might be the main cause for the accelerated corrosion of copper steels containing Mo, W or V.

On the other hand, the corrosion accelerating action by Y, Zr, Ti might come from the very low solubility of their sulfides, i. e. YS, Mn(Zr)S and Ti_2S , retarding the formation of Cu_2S .

(Received July 23, 1973)

I. 緒 言

前報において希硫酸中における含銅鋼の加速腐食機構について検討した。種々のCとSレベルの含銅鋼の1N H_2SO_4 中における腐食挙動を解析した結果、加速腐食はS濃度が0.007%以下、C/Sの濃度比が20以上のときに生じ、その原因として、溶出 H_2S が少ないため防食性 Cu_2S 皮膜が十分生成されず、逆に鋼表面にCuが析出してカソード反応を増すためと考えられた。

さらに研究の結果、1N H_2SO_4 あるいは30% H_2SO_4 など

の希硫酸において、ある種の微量元素が添加された含銅鋼においては、S濃度が0.015%以上、C/Sの比が20以下であるにもかかわらず加速腐食が生ずることが判明した。これらの諸元素はP, Y, Zr, Ti, W, Mo, Vなどである。

加速腐食の一例としてFig.1⁽¹⁾に示される30% H_2SO_4 中の各種含銅鋼の腐食速度がある。図中黒く塗りつぶされたグラフが30% H_2SO_4 中の腐食速度である。

本報はこのように微量元素添加によってもたらされる含銅鋼の加速腐食の機構について検討した結果である。

II. 実験方法

1. 供試材

実験に供した鋼の化学成分をTable 1に示す。Aグループは0.1%C-0.02%S-0.5%Cu-0.5%Ni鋼にV, Mo, Wなどを添加したもの、Bグループは0.3%Cu鋼にMo, V, W, Tiなどを添加したもの、さらにCグループはS濃度を市販鋼のものより1桁高めた材料で0.2%C-0.2%S-0.3%Cu鋼にW, V, Mo, Ti, Crなどを単独添加した鋼である。B, Cグループの鋼はこれら添加元素と共存するSおよびCの影響を検討するためのものである。また、D, Eグループの鋼はS濃度を変えた0.3%Cu鋼および炭素鋼で比較鋼として用いたものである。

これらの鋼はいずれも100kg高周波炉で溶解後、熱間鍛造・圧延、900°C×30min ACの熱処理を行なった後、所定の試験片を採取した。

Fig.1 Effects of alloying elements on the corrosion of Cu-Ni steels in sulfuric acids.

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1970年4月金属学会東京大会および1971年8月第18回腐食防食討論会に発表

Table 1 Chemical compositions of steels(wt%)

No.of steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Others	Remarks
A1	0.10	0.16	0.55	0.011	0.018	0.50	0.53	V 0.49	0.5% Cu- 0.5% Ni
2	0.12	0.15	0.57	0.011	0.015	0.50	0.56	W 0.51	
3	0.12	0.15	0.61	0.010	0.018	0.49	0.53	Mo 0.47	
4	0.13	0.17	0.67	0.011	0.019	0.50	0.52		
5	0.13	0.29	0.53	0.010	0.017	0.28		W 0.12	
B1	0.010	0.26	0.47	0.006	0.016	0.28		Mo 0.42	Extra low C-0.3% Cu
2	0.008	0.28	0.50	0.002	0.016	0.29		V 0.47	
3	0.005	0.25	0.48	0.003	0.016	0.30		W 0.50	
4	0.009	0.33	0.51	0.003	0.015	0.30		Ti 0.47	
C1	0.08	0.26	0.41	0.002	0.20	0.31			0.2% S- 0.3% Cu
2	0.17	0.24	0.49	0.002	0.20	0.30			
3	0.39	0.27	0.42	0.002	0.21	0.29			
4	0.19	0.29	0.39	0.003	0.24	0.29		W 1.77	
5	0.20	0.30	0.42	0.002	0.23	0.30		V 1.88	
6	0.17	0.18	0.36	0.002	0.23	0.28		Mo 1.93	
7	0.17	0.26	0.52	0.002	0.20	0.33		Ti 2.04	
8	0.18	0.25	0.37	0.002	0.23	0.29		Cr 2.00	
D1	0.09	0.25	0.36	0.004	0.007	0.34			0.3% Cu
2	0.08	0.27	0.35	0.003	0.029	0.34			
E1	0.12	0.37	0.45	0.015	0.014	0.06			Carbon steel

Photo.1 Microstructures of 0.2% S-0.3% Cu steels with different carbon contents. 0.1% C : etched (a) and as polished (b) , 0.2% C : etched (c) and as polished (d) , 0.4% C : etched (e) and as polished (f)

2. 実験方法

用いた試験の種類は前報とはほぼ同様である。

- (1) ミクロ組織と鋼中硫化物の調査
- (2) 硫酸浸漬試験

試験条件 : 1 N H₂SO₄ × 35°C × 24 hr, 30% (7.5 N)
H₂SO₄ × 60°C × 4 hr 主に空気解放静止
状態で行く。

- (3) 腐食生成物の解析

溶出 Cu²⁺ イオンの定量と腐食生成物の X 線解析

- (4) 分極曲線の測定

測定方法は前報と同じ

などである。

III. 実験結果および考察

1. ミクロ組織と硫化物の調査結果

Photo.1 および Photo.2 に硫化物の同定試験に用いた S 濃度の高い C グループ鋼のミクロ組織を示す。これらは加速腐食をもたらす代表的元素 W, V, Mo, Ti などを添加したものである。V あるいは Ti 添加鋼ではカーバイドが分散している。

サルファプリントの結果を Photo.3 に示す。Ti 添加鋼を除いて他の鋼のサルファプリント濃度は十分高い。0.2 % S を添加した鋼において、V, Mo, W, Cr などの含有鋼では硫酸浸漬試験時において十分量の H₂S が溶出すること

Photo.2 Microstructures of 0.2% S-0.3% Cu steels with various alloying elements.

を示す。また、写真には示していないが0.02% SのAグループの鋼においても V, W, Mo などの添加鋼はこれらの元素を添加しない耐食性含銅鋼と同等のサルファプリント濃度を示している。

Table 2 に C グループ鋼の鋼中硫化物の同定結果を説明する。X 線回折は抽出した硫化物について行ない、また EPMA は試料表面を直接測定した。

0.2% S-0.3% Cu 鋼ベースで、C 量をかえた C1~C3 には MnS, 2% W, 2% Mo, 2% Cr などを単独添加した鋼には MnS および MnS-oxide の複合硫化物などが同定されている。また、2% V 添加鋼には MnS と VS, 2% Ti 添加鋼では Ti_2S が析出している。参考のために V および Ti 添加鋼の EPMA のによる元素分布を **Photo.4** および **Photo.5** に示す。

以上のことから Ti 添加鋼でサルファプリント濃度がきわめて低かったのは鋼中の硫化物の大部分は酸不溶性の Ti_2S であったためである⁽²⁾。また Y, Zr 添加鋼においても、白岩、藤野、村山ら⁽³⁾により酸不溶性の YS, Mn(Zr)S が確認されている。金子⁽⁴⁾によれば添加元素の鋼中での硫化物生成傾向は $Zr > Ti > Mn > Nb > V > Cr > Al > Mo > W > (Fe) > Ni > Co > Si$ である。鋼中の硫化物の同定結果より、含銅鋼の加速腐食を促す微量元素は不溶性の硫化物を優先的に生成する Y, Zr, Ti などのグループと主に MnS を生成する V, Mo, W などのグループに大別されることが判った。

0.2% S-0.3% Cu	0.2% C-0.2% S-0.3% Cu-X

0.08% C	2% W	2% Ti

0.17% C	2% V	2% Cr

0.39% C	2% Mo	

Photo.3 Results of sulfur printing test for 0.2% S-0.3% Cu steels.

2. 含銅鋼の加速腐食におよぼす V, W, Mo の影響

Fig.1 に示したように 0.5% Cu-0.5% Ni 鋼の 30% 硫酸中の耐食性はある元素の添加により著しく劣化する。そ

Table 2 Results of X-ray identification and electron probe micro-analysis of copper steels

No. of steel	Composition of steel	X-ray identification			EPMA
		Fe ₃ C	α -MnS	Others	
C 1	0.1% C	W	mW		MnS
2	0.2% C	mW	mW		MnS
3	0.4% C	S	WW		MnS
4	0.2% C-2% W	W	mW		MnS MnS-oxide (Mn, S, Ti, Ca, Si, Al, O)
5	0.2% C-2% V	—	S	VC SS	MnS, VS
6	0.2% C-2% Mo	O*	W		MnS MnS-oxide (Mn, S, Ca, Si, Al, O)
7	0.2% C-2% Ti	—	—	TiC, Ti ₂ S _m	Ti ₂ S
8	0.2% C-2% Cr	S	—		MnS MnS-oxide (Mn, S, Cr, Si, Al, O)

* Possible existence, Diffraction pattern intensity: S>mS>m>mW>W>WW

の耐食性の劣化程度は P>Y>Zr>W, Mo>V の順になる。また、この図中には Ti の効果は明示されていないが、Ti も含銅鋼の耐硫酸性を著しく悪化する⁽¹⁾。

これらの元素中、P の作用については炭素鋼に関していろいろと報告されている^{(5)~(7)}。その加速腐食の機構は、鋼中にりん化鉄が形成され水素過電圧を著しく下げるためといわれている。この考えは含銅鋼における P による腐食加速現象にもあてはまると考えられる。

これに対し、V, W, Mo は炭素鋼の耐硫酸性を向上させると報告されている。例えば、村上ら⁽⁸⁾⁽⁹⁾は 10% H₂SO₄ (常温) における純鉄の耐食性におよぼす V, W, Mo の効果を検討して、1% V, 1% W あるいは 2% Mo の添加で耐硫酸性はそれぞれ 2~3 倍向上すると報告している。また、諸石⁽¹⁰⁾は 0.1% C の炭素鋼の 40% H₂SO₄ × 60°C における耐食性が 0.2% Mo の添加で約 2 倍向上し、それ以上の Mo を 1.0% まで添加しても耐食性の向上率はほとんど変わらないことを確かめている。

以上のように文献では V, W, Mo などは炭素鋼の耐硫酸性を向上させると報告されているが、含銅鋼には加速腐食をもたらすということは全く興味ある事実である。微量の Zr, Ti, Y の含銅鋼の耐硫酸性におよぼす作用については文献もほとんど見当たらないので、これらについては硫化物生成元素としての観点から検討した。

Fig.2 は V, Mo あるいは W を有する含銅鋼の 1N H₂SO₄ および 30% (7.5N) H₂SO₄ 中の耐食性を示す。これらの鋼の C レベルは約 0.1%、S レベルは約 0.02% である。1N H₂SO₄ 中では 0.5% W あるいは 0.5% Mo の添加鋼に低硫黄の含銅鋼に見られると同様な加速腐食が発生する。

Photo.4 Distribution of various elements in 0.2% S-0.3% Cu-2% V steel as observed by EPMA.

Photo.5 Distribution of various elements in 0.2% S-0.3% Cu-2% Ti steel as observed by EPMA.

Fig.2 Detrimental effects of V, W and Mo on the corrosion of copper steels in sulfuric acids.

0.1% W あるいは 0.5% V 添加鋼の耐食性は良好である。30% H₂SO₄ 中では、0.5% V, 0.5% W, 0.5% Mo のいずれの添加鋼にも加速腐食が発生する。

V においては液の腐食性の違いにより加速腐食の発生する場合としない場合があり、また W などにおいては添加量が加速腐食の感受性に影響する。前報で報告した 0.3% Cu 鋼の加速腐食は S 濃度が約 0.01% 以下の場合に限られるが、V, W, Mo など添加した含銅鋼では S 濃度約 0.02%

でも加速腐食が生ずるということが特徴である。

合金添加鋼の 1 N H₂SO₄ 中に 40 分間浸漬後の分極曲線を Fig.3 に示す。合金添加鋼のカソード分極曲線は耐食性の良好な 0.3% Cu 鋼にくらべかなり右側に移行しており、その程度は V < Mo < W と原子量の大きい順になっている。

このような V, Mo, W などの含有鋼の i_{corr} の増大はカソード反応の交換電流密度の増加に起因する。この電気化学的傾向は前報で報告した低硫黄の含銅鋼の傾向と同じである。

3. 合金添加鋼の加速腐食におよぼす炭素の影響

Figs.4 および 5 に 0.1% C-0.5% Cu-0.5% Ni 鋼ならびに極低炭素 (0.01% C) の 0.3% Cu 鋼に V, Mo, W, Ti を添加した

鋼の 1 N H₂SO₄ および 30% H₂SO₄ に対する耐食性を示す。0.1% C で V, Mo あるいは W を添加した含銅鋼の加速腐食は C 量を極低にすることにより防止されるが、Ti 添加の含銅鋼だけは例外である。

腐食生成物の X 線同定結果を Table 3 に示す。FeSO₄·4H₂O, FeSO₄·7H₂O が主成分であるが、他に Cu₂O, Fe₃C があり、また長時間浸漬した試料の一部には Cu₂S の存在の可能性がみられる。

Fig.3 Polarization curves of copper steels containing some detrimental alloying elements 40 min after immersed in 1N H₂SO₄ at 35°C.

Fig.4 Effects of V, W, Mo and Ti on the corrosion of copper steels with different carbon contents in 1 N H₂SO₄ at 35°C.

4. 合金添加鋼の加速腐食におよぼす硫黄の影響

合金添加量を2%にして、S量を通常の市販鋼より一桁高い0.2%した含銅鋼の耐食性をFig.6に示す。2% V、2% Moあるいは2% Wを添加した含銅鋼の耐食性は著しく向上し、ベース金属の0.2% C-0.3% Cu鋼よりも優れている。これはS濃度を高めることによりV、Mo、W添加鋼の加速腐食の防止が可能なことを示す。しかし、2% Tiあるいは2% Cr添加の含銅鋼の腐食速度は依然として大きい。Tiについては鋼中SのほとんどがTi₂Sになっていて、溶出してH₂Sとなるのが非常に少ないため加速腐食が発生するものと思われる。

なお、これらの合金添加鋼の鋼中に析出して、局部電池のカソード地となるカーバイドは次のようなものである。

Fig.5 Effects of V, W, Mo and Ti on the corrosion of copper steels with different carbon contents in 30% H₂SO₄ at 60°C.

Table 3 X-ray analyses of corrosion products formed on copper steels in 1N H₂SO₄ at 35°C

No. of steel	Chemical composition	Immersion tim (hr)	Identified substance					
			FeSO ₄ ·7 H ₂ O	FeSO ₄ ·4 H ₂ O	3 CuO·SO ₃ ·2 H ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ S	Fe ₃ C
D 2	0.3% Cu	24 120		WW		mW		
A 4	0.5% Cu-0.5% Ni	24 120		mS mW				mS
A 3	0.5% Cu-0.5% Ni- 0.5% Mo	24 120	mW	W		m	O*	mW mW
B 1	Extra low C-0.3% Cu- 0.4% Mo	24 120		W		mW		

* Possible existence

すなわち

0.2% C-0.3% Cu-2% W 鋼: $\text{Fe}_3\text{C} + (\text{M}_6\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6)$

0.2% C-0.3% Cu-2% V 鋼: VC

0.2% C-0.3% Cu-2% Mo 鋼: $\text{Fe}_3\text{C} + (\text{Mo}_2\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6)$

0.2% C-0.3% Cu-2% Ti 鋼: TiC

0.2% C-0.3% Cu-2% Cr 鋼: $\text{Fe}_3\text{C} + (\text{M}_7\text{C}_3)$

()内はX線では解析出来なかったが、文献⁽¹¹⁾⁽¹²⁾から存在の可能性が大きいもの。また、 Fe_3C の中にはV, Mo, W, Crなどがかなり濃縮する。

このようにカーバイドの形態は変わっても、0.2% S の合

Fig. 6 Beneficial effect of sulfur on preventing the accelerated corrosion of copper steels in 1N H_2SO_4 at 35°C.

金添加鋼では2% Ti, 2% Cr 添加鋼を除き十分な耐食性が発揮されている。

Table 4 および **Table 5** に腐食生成物中の Cu の分析値を示す。Table 4 は含銅鋼が溶出することにより生成した沈澱物中および溶液中の Cu の合計である。ほぼ鋼中の Cu 量に近い値が分析された。この合計 Cu 量の中で溶液中において Cu^{2+} イオンとして存在する割合は Table 5 に示すように2% 前後である。このデータから、Cu は一部 Cu^{2+} として溶解することは事実と考えて良いと思われる。

Table 6 に示す腐食生成物のX線解析結果では、 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が主成分であるが、腐食量の多い0.3% Cu-2% Ti 鋼および0.3% Cu-2% Cr 鋼に Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, CuS などが同定されている。しかし、耐食性の良好な0.3% Cu 鋼, 0.3% Cu-2% W 鋼, 0.3% Cu-2% V 鋼および0.3% Cu-2% Mo 鋼にはその腐食生成物中に Cu_2S が同定されていない。これは耐食の皮膜として働く Cu_2S 皮膜が鋼の腐食速度が小さいために未だ結晶化するまでにいたっていないのか、あるいはX線解析で同定されうる程の結晶が生成していないためではないかと思われる。いずれにしても、含銅鋼が腐食すれば腐食生成物として、 Cu_2S あるいは CuS が生成することが確認出来たわけである。

5. 合金添加鋼の加速腐食におよぼす MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} および VO_3^- イオンの影響

合金元素の硫化物生成傾向は $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Nb} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Mo} > \text{W} > (\text{Fe}) > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Si}$ である。また Y も非常に強い硫化物生成元素である。

Zr, Ti, Y は鋼中において酸不溶性の $\text{Mn}(\text{Zr})\text{S}$, Ti_2S , YS を優先的に形成する。したがって、これらの元素の添

Table 4 Analysis of total dissolved copper in sulfuric acid immersion test

No. of steel	Chemical composition	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 50^\circ\text{C} \times 46 \text{ hr}$			
		Corrosion rate (g/m²h)	Corrosion loss W (mg)	Total dissolved Cu Cu (mg)	$\frac{\text{Cu}}{\text{W}}$ (%)
C1	0.31% Cu	17.7	894.1	1.71	0.19
4	0.29% Cu-2% W	13.0	657.1	0.805	0.12
5	0.30% Cu-2% V	12.3	620.3	1.35	0.21
6	0.28% Cu-2% Mo	32.8	1658.2	2.42	0.15
7	0.33% Cu-2% Ti	121.1	6125.8	21.0	0.34
8	0.29% Cu-2% Cr	65.6	3319.7	9.40	0.28

Table 5 Analysis of Cu^{2+} concentration in sulfuric acid immersion test

No. of steel	Chemical composition	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 35^\circ\text{C} \times 94 \text{ hr}$			
		Corrosion rate (g/m²h)	Corrosion loss W (mg)	Cu^{2+} in solution Cu^{2+} (mg)	$\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu (in steel)}}$ (%)
C1	0.31% Cu	6.41	656.0	0.040	2.3
4	0.29% Cu-2% W	2.48	253.5	0.040	5.0
5	0.30% Cu-2% V	5.38	550.3	0.040	3.0
6	0.28% Cu-2% Mo	8.25	845.3	0.040	1.7
7	0.33% Cu-2% Ti	41.6	4224.8	0.150	0.7
8	0.29% Cu-2% Cr	27.2	2776.1	0.150	1.6

Table 6 X-ray analyses of corrosion products formed on copper steels in 1 N H₂SO₄ at 35°C for 94 hr

No. of steel	Chemical composition	Layer	Colour	Identified substance							
				FeSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·4H ₂ O	γ-FeOOH	Cu _{1.96} S	Cu ₂ S	CuS	α-Fe	Others
C 1	0.3% Cu	Outer	Black			S					CuSO ₄ ·5H ₂ O (m)
		Inner	Black	m		W					
4	0.3% Cu-2% W	Adherent film	Black	W		WW				S	
5	0.3% Cu-2% V	Adherent film	Black	O*						S	VC S
6	0.3% Cu-2% Mo	Adherent film	Black		W					S	
7	0.3% Cu-2% Ti	Outer	Black	W							TiC, r-Ti ₂ S mS S
		Precipitate	Black					W	W		
8	0.3% Cu-2% Cr	Outer	Black				WW			S	
		Inner	Black		m					m	

* Possible existence

Fig. 7 Effects of MoO₄²⁻ and WO₄²⁻ concentrations on the corrosion of copper steels in 1 N H₂SO₄ at 35°C.

加鋼では含銅鋼ではあるが溶出 H₂S 濃度が極端に低いために防食的な Cu₂S 皮膜が形成されず、かえって Cu が鋼表面に再析出などしてカソード面積を増やすことにより加速腐食が生ずる。

加速腐食を促進する他のグループの元素である V, Mo, W は炭化物生成元素ではあるが、硫化物生成傾向は Mn より小さいため、V 添加鋼では MnS と VS, Mo あるいは W 添加鋼では MnS が形成され、サルファプリントの試験結果からも H₂S 濃度が特に低いということもない。

また V, Mo, W はカーバイド生成元素として Fe₃C への濃縮あるいは特殊カーバイドが形成されるが、これらの元

Fig. 8 Effects of VO₃⁻, WO₄²⁻ and MoO₄²⁻ on the corrosion of copper steels in 1 N H₂SO₄ at 35°C (Ar bubbled).

素の添加によりそのカーバイドの水素過電圧の大幅な減少あるいはカソード面積の著しい増大などは考え難い。

したがって V, Mo, W を添加した含銅鋼の加速腐食に関しては、これ等元素が腐食により溶出した後、その溶出イオンによって腐食が加速されると考えた方が妥当と思われる。

Fig. 7 は 1 N H₂SO₄ 中に MoO₄²⁻ あるいは WO₄²⁻ イオンを添加したときの含銅鋼の腐食速度を示す。0.08% C-0.029% S-0.3% Cu 鋼の腐食速度はほとんど変化しないが、0.09% C-0.007% S-0.3% Cu 鋼では 2×10⁻³ M MoO₄²⁻ あるいは 1.7×10⁻⁴ M WO₄²⁻ イオンの添加により腐食は著しく加速される。なお、MoO₄²⁻, WO₄²⁻, VO₃⁻ イオンは各

Table 7 Cathodic polarization current densities at an overvoltage of 100 mV (E_{meas}'d-E_{corr}.) of 0.09% C-0.007% S-0.3% Cu steel in 1 N H₂SO₄ containing MoO₄²⁻, WO₄²⁻ or VO₃⁻ at 35°C

WO ₄ ²⁻		VO ₃ ⁻		MoO ₄ ²⁻	
Concentration (M)	Current density (mA/cm ²)	Concentration (M)	Current density (mA/cm ²)	Concentration (M)	Current density (mA/cm ²)
0	1.14	0	1.14	0	1.14
1.7 × 10 ⁻⁴	1.31	2 × 10 ⁻³	1.99	2 × 10 ⁻³	1.45
3.4 × 10 ⁻⁴	1.32			12 × 10 ⁻³	4.03

々 Na₂MoO₄·2H₂O, Na₂WO₄·2H₂O, NaVO₃ を添加して調整した。

Fig.8 は VO₃⁻, WO₄²⁻ あるいは MoO₄²⁻ イオンを含む 1 N H₂SO₄ 中の Ar 攪拌下での含銅鋼の腐食挙動である。Fig.7 の結果と同様に S の十分高い 0.20% C-0.028% S-0.3% Cu 鋼の腐食速度はこれらイオンの影響をほとんど受けないが, 0.09% C-0.007% S-0.3% Cu 鋼ではイオン添加により加速腐食を呈する。その腐食程度は WO₄²⁻ > MoO₄²⁻ > VO₃⁻ の順で大きい。

VO₃⁻, WO₄²⁻, MoO₄²⁻ イオンの 0.09% C-0.007% S-0.3% Cu 鋼の分極挙動におよぼす影響を Table 7 に示す。これらのイオンを添加した場合, 腐食電位より 100 mV 卑電位に分極したときのカソード電流密度は著しく増大する。すなわち Fig.3 に示される 0.5% W, 0.5% V あるいは 0.5% Mo の添加による含銅鋼のカソード分極電流の増大は WO₄²⁻, VO₃⁻, MoO₄²⁻ の作用によるものと考えられる。

WO₄²⁻, VO₃⁻, MoO₄²⁻ イオンの含銅鋼からの溶出の可能性は, それぞれの電位 - pH 平衡状態図⁽¹⁵⁾などから十分考えられると思われる。また Johnson ら⁽¹⁶⁾ は Mo の溶解機構を検討しており参考になる。

WO₄²⁻, VO₃⁻, MoO₄²⁻ など酸素酸イオンの特徴はインヒーター効果が大きいことである⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。金属表面に吸着するかあるいはカソード還元されることにより不動態化促進剤としての働きを有する。しかし, 含銅鋼の硫酸腐食に関しては, これらイオンの存在が Cu₂S 皮膜生成の妨害あるいはカソード還元反応を増すことにより加速腐食をもたらす。

極低炭素のこれら元素添加の含銅鋼の加速腐食の防止機構は, 有力なカソード地となる Fe₃C (or VC) が存在しないため腐食速度が小さく, そのため溶出した MoO₄²⁻, WO₄²⁻, VO₃⁻ イオンの濃度が加速腐食をもたらす程高くはならないためと考えられる。

IV. 結 言

Y, Zr, Ti, V, Mo, W の微量添加による含銅鋼の硫酸中の加速腐食現象を検討したところ次のことが判明した。

(1) Ti, V, Mo, W を添加した含銅鋼に生成する硫化物は各々 Ti では Ti₂S, V は VS と MnS, Mo および W は

MnS および MnS-酸化物の複合硫化物である。Ti 添加鋼のみサルファプリント濃度が極端に低い以外, 他の合金添加鋼は耐食性含銅鋼と同様に十分高い濃度を示した。さらに文献なども参考にすると, Y, Zr, Ti などの添加鋼では硫酸中の H₂S 濃度が極端に低く, V, Mo, W 添加鋼では耐食性含銅鋼と同様十分高い。

(2) 希硫酸における含銅鋼の腐食速度は上記元素の微量添加により通常の含銅鋼の 2~3 倍になる。腐食の加速程度はその大きさから Y > Zr > W, Mo > V となる。Ti は Zr 程度と考えられる。加速腐食を起す V, Mo, W 添加の含銅鋼の 1 N H₂SO₄ 中のカソード交換電流密度は, 前報⁽¹⁹⁾で報告した低硫黄の含銅鋼と同様に非常に大きく, その大きさは W > Mo > V の順となる。

(3) 合金添加鋼の加速腐食におよぼす C および S の影響は次のようになる。極低炭素 (約 0.01% C) にすれば V, Mo, W による含銅鋼の加速腐食は防止されるが, Ti だけは例外である。また, 0.2% C でも鋼中 S 濃度を 0.02% から 0.2% に増加させると, V, Mo, W 添加鋼の加速腐食は防止されるが, Ti ではやはり不可能である。

(4) 含銅鋼の硫酸中の腐食速度は液中に VO₃⁻, MoO₄²⁻ あるいは WO₄²⁻ イオンを添加することにより加速される。

(5) 合金添加鋼の加速腐食の機構は次のように考えられる。硫化物生成元素である Y, Zr, Ti 添加の含銅鋼では, 硫酸に不溶性の YS, Mn (Zr) S, Ti₂S が鋼中に生成するため, 腐食過程において Cu₂S 皮膜の生成が困難になり, 溶出 Cu²⁺ イオンが再析出などすることにより腐食を加速する。

V, Mo, W 添加の含銅鋼では, 腐食過程で生じた VO₃⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ イオンが Cu₂S 皮膜生成の妨害をするか, あるいはそれら自身がカソード還元されることにより加速腐食をもたらすと考えられる。

終りに, 本研究を行うに当たり, 有益な御助言を賜った名古屋工業大学台成化学科日根文男教授, 保田昌樹講師, 実験を御指導下さった住友金属工業株式会社中央技術研究所の小若正倫主任研究員, ならびに X 線および EPMA の解析を御担当下さった藤野允克研究員に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 小若正倫, 長野博夫: 金属学会誌, **34** (1970), 1017.
- (2) 金属学会編: 金属便覧, (1960), p. 392.
- (3) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順郎: 日本鉄鋼協会第 80 回 (1970) 講演概要集, p. 413.
- (4) 金子秀夫: 金属学会編, 鋼中の硫化物およびりん化合物, (1962).
- (5) M. Stern: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 663.
- (6) Z. A. Foroulis and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 1177.
- (7) H. J. Cleary and N. D. Greene: Corros. Sci., **7** (1967), 821.
- (8) 村上武次郎, 佐藤龍猪: 金属学会誌, **2** (1938), 91.
- (9) 村上武次郎, 佐藤龍猪: 金属学会誌, **2** (1938), 535.
- (10) 諸石大司: 未発表データ.
- (11) 谷野 満: 金属学会会報, **6** (1967), 23.
- (12) 佐藤知雄: 金属学会会報, **7** (1968), 363.
- (13) D. N. Staicopolus: J. Electrochem. Soc., **110** (1963), 1121.
- (14) C. J. Cron, J. H. Payer and R. W. Staehle: Corrosion, **27** (1971), 1.
- (15) M. Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Ed. by Pergamon Press Ltd., (1966), 234, 272, 281.
- (16) J. W. Johnson, M. S. Lee and W. J. James: Corrosion, **26** (1970), 507.
- (17) G. H. Cartledge: Corrosion, **18** (1962), 316t.
- (18) G. H. Cartledge: Corrosion, **24** (1968), 223.
- (19) 長野博夫: 金属学会誌, **38** (1974), 87.

Fe-Co-Cu-V 系半硬質磁性合金の磁氣的性質*

川口寅之輔** 曾 文 崧*** 小 川 紘 一****

Toranosuke Kawaguchi, W. S. Tseng and Koichi Ogawa: Iron-Cobalt-Copper-Vanadium System Semi-hard Magnetic Alloys and Their Magnetic Properties. Both Fe-Cu and Co-Cu alloys are practically immiscible. As changes in $4\pi I_s$ of Fe-Co-Cu ternary alloys are almost the same as those of Fe-Co binary alloys, ferromagnetic particles of Fe-Co binary alloys are distributed in the Cu matrix. Vanadium additions of less than a few percent improve workability of Fe-Co-Cu alloys extremely without changing their magnetic properties. Images of X-ray microanalysis show that Fe-Co-V ternary system particles are spaced in the Cu matrix. The characteristics of remanence, coercivity and squareness of Fe-Co-Cu-V alloys are improved by the process of heating after cold-reduction. The 16.3% Co-20.9% Cu-0.9% V-bal. Fe alloy shows the remanence of 17~17.5 kG, the coercivity of 35~40 Oe and the squareness ($\sqrt{(BH)_{\max}/B_r \cdot H_c}$) of 0.9~0.93, when heated at 400~500°C after 90% cold reduction in area. The 63.8% Co-19.4% Cu-1.7% V-bal. Fe alloy exhibits almost the same magnetic properties as those in the above alloy, except for a lower remanence. However, the properties are very stable against reheating at a higher temperature.

Little deterioration is observed in the magnetic properties of the preheated 16.3% Co-20.9% Cu-0.9% V-bal. Fe alloy which was previously cold-worked, and when heated again at temperatures lower than 900°C for a short time. The thermal expansion coefficient of the alloy is $105 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$. The Fe-Co-Cu-V system alloy is suited for use as a semi-hard magnetic material.

(Received July 28, 1973)

I. 緒 言

最近の電子工業の進歩に伴って磁性材料に要求される諸性質は変化に富んできた。このため、磁性材料もそれに順応する必要にせまられてきている。たとえば、その一つとして半硬質磁性材料を挙げることができる。著者らはこれまで Fe-Cu 2 元合金に冷間線引加工を施し、非強磁性相中に強磁性鉄粒子を微細に分散させるという方法を用いて種

々の半硬質磁性材料を開発してきた⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、Fe-Cu 2 元系合金において必要とする高い残留磁束密度を得ようとすると、保磁力は小さくなってしまい、かつ第 2 象限の角型性もすぐれたものとはいえないという欠点があった。このような欠点を改良する目的で、Fe-Cu 2 元合金に数%の Mn を添加することによって所期の目的を達成することが出来るようになった⁽³⁾⁽⁴⁾。

しかし、半硬質磁性材料としてさらに残留磁束密度が高く、保磁力が 30~120 Oe, また磁気特性が高温でも安定であり、かつ角型性のよい材料の開発を目的として、Fe, Cu および Co よりなる合金の磁氣的性質を検討した。ここで Fe と Co 及び Cu を選んだ理由は、Fe-Co 2 元合金であると、その磁気飽和値がとくに高いということ、および Fe と Co に対しては Cu がそれぞれ固溶しないので、非

** 明治大学工学部 (Faculty of Engineering, Meiji University, Kawasaki)

*** 明治大学大学院 (Graduate School, Meiji University, Kawasaki)

**** 明治大学大学院, 現在: 富士通研究所 (Graduate School, Meiji University, Kawasaki. Present address: Fujitsu Laboratory, Kawasaki)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に一部発表