denuded zone が認められた。

(5) 25 Cr-20 Ni 系鋼での σ 相は、変形材では加工によって生ずる結晶欠陥を媒介として生成しやすいとみなすことができ、一方変形を与えないものでは生成の難易が空孔濃度にも依存するとみなされる。

本研究を行なうにあたり、試料の溶製などに関し日本楽器製造株式会社磐田工場ならびに大同特殊鋼株式会社中央研究所の好意を得た。記して謝意を表します。

文 献

- (1) G. J. Guarnieri, J. Miller and F. J. Vawter : Trans. ASM, **42** (1950), 981.
- (2) J. I. Morley and H. W. Kirkby : J. Iron Steel Inst., **172** (1952), 129.

- (3) A. J. Lena and W. E. Curry : Trans. ASM, **47** (1955), 193.
- (4) S. Nenno, M. Tagaya, K. Hosomi and Z. Nishiyama : Trans. Japan Inst. Metals, **4** (1963), 222.
- (5) 今井勇之進, 藤村全戒 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 29.
- (6) 熊田健三郎 : 日本金属学会誌, **30** (1966), 719.
- (7) 熊田健三郎, 辰本宏昭 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 706.
- (8) E. J. Dulis and G. V. Smith : Metal Progress, **62** (1952), 86.
- (9) J. J. Gilman, P. K. Koh and O. Zmeskal : Trans. ASM, **41** (1949), 1371.
- (10) R. Blower and G. J. Cox : J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 769.
- (11) 荒木弘安, 谷川久男, 藤村全戒 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 73.
- (12) 藤川辰一郎, 平野賢一 : 日本金属学会会報, **10** (1971), 667, 751.

18-8 ステンレス鋼の H_2SO_4 -NaCl 溶液中における 応力腐食割れにおよぼす水素チャージの影響*

上 出 英 彦** 菅 原 英 夫**

Hidehiko Kamide and Hideo Sugawara : Effect of Hydrogen Charging on Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steel in H_2SO_4 -NaCl Solution. The role of hydrogen in the mechanism of stress corrosion cracking of 18-8 stainless steel has been studied under cyclic charging of the cathode and the anode in H_2SO_4 -NaCl solution.

Under the cathodic charging without applied stress, the formation of ϵ - and α' -martensites in the austenite grain were confirmed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. These martensites were dissolved during anodic charging. The repetition of cathodic and anodic charging resulted in the formation of the corrosion striation.

On applying a stress of 70% of the yield stress, deep cracks were formed during cyclic charging, but no cracks were observed under the cathodic charging.

It is concluded that the occlusion of hydrogen will facilitate the formation of martensite, thus stress corrosion cracking be enhanced with the repetition of the formation and dissolution of martensite by cathodic and anodic charging.

(Received March 9, 1978)

I. 緒 言

H_2SO_4 -NaCl 溶液中における 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす予ひずみ⁽¹⁾, 予ひずみ温度⁽²⁾およびサブゼロ処理⁽³⁾の影響について検討した。この結果, 予ひずみ材の割れは加工誘起マルテンサイトの存在と良い一致が見られ, マルテンサイト相は地のオーステナイト相より腐食されやすいことが明らかになった。この点から予ひずみ過

程に導入されたマルテンサイト相はその後の応力腐食割れ試験における割れの発生および伝播に強く影響するものと考えられる。この予ひずみ材の割れに対し, 試験時間 20 h の範囲内において溶体化処理材には割れが観察されなかった。しかし, 溶体化処理材においても 20 h 以上の長時間試験を行なうと割れが観察される。溶体化処理材において, 降伏応力以下の負荷応力においても micro-yielding が起こるような場合, 加工誘起マルテンサイトの形成され

** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, Muroran)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表

るであろうことが十分に予想される。また孔食および粒界部の腐食等の局部腐食に伴う応力集中はマルテンサイト形成のための micro-yielding を一層促進するであろう。一方、18-8 ステンレス鋼に水素チャージすると水素誘発マルテンサイト^{(4)~(6)}の形成されることが知られている。この観点から腐食反応で発生する水素もまたマルテンサイト形成に関与することが予想される。

本実験では 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす吸蔵水素の影響を検討することを目的とし、試料をカソード状態およびアノード状態に繰返し保持した場合の割れ挙動を調べた。

II. 実験方法

供試材は市販の 18-8 ステンレス鋼板(厚さ 1 mm)である。その化学組成(wt%)は 18.3% Cr, 9.0% Ni, 0.065% C, 0.06% Mo, 1.68% Mn, 0.9% Si, 0.025% P, 0.005% S および 0.06% Cu であり前報^{(1)~(3)}で用いた試料と同一組成である。試験片は $20 \times 4 \times 1$ (mm) の平行部を有する平板引張試験片であり、酸化を防ぐため片側を封じた内径 $\phi 16$ mm の石英管に入れ、他方からロータリーポンプで真空中に保ちながら $1100^\circ\text{C} \times 30$ min 溶体化処理をおこない石英管ごと水冷した。溶体化処理後の試験片は 1 cm^2 を残しシリコン樹脂で被覆し、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2 : 3$ の溶液中で電解研磨を行ない実験に供した。試験片は白金対極および溶液排出口を取りつけたセルとともにインストロン型引張試験機に取り付け、0.2% 耐力の 70% の応力を負荷し、次の手順に従って実験を開始した。

(1) 5 N H_2SO_4 溶液を注入する (H_2SO_4 -NaCl 溶液系で試料をカソードにすると対極側で Cl_2 の放出がおこるため H_2SO_4 溶液を用いた)。

(2) ガルバノスタットにより試料をカソードにし一定時間保持する(カソードチャージと呼ぶことにする)。

(3) 溶液を排出する。

(4) 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl 溶液を注入し、ガルバノスタットにより試料をアノードにする(アノードチャージと呼ぶことにする)。

(5) 溶液を排出する。

実験は(1)~(5)の行程を 1 サイクルとしカソード電流 ($-0.5, -1, -2, -4, -6, -8$ および -10 kA/m^2) アノード電流 ($+10, +15, +30, +60$ および $+120\text{ A/m}^2$) およびサイクル数(1, 2, 4 および 8)を変化させた。サイクル数を変化させる場合、全カソードチャージ時間は 8 h および全アノードチャージ時間は 12 h として 1 試料の全試験時間が 20 h となるようにした。

III. 結果および考察

1. カソードチャージの影響

Fig.1 はカソード電流 -10 kA/m^2 およびアノード電流

Fig.1 Stress time curve obtained from cyclic charging of 4 cycles at -10 kA/m^2 and $+30\text{ A/m}^2$.

$+30\text{ A/m}^2$ で 4 サイクルおこなった場合の応力-時間曲線である。カソードチャージ開始と同時に応力は急激に低下し始める。 -10 kA/m^2 の場合の応力の低下は約 1.5 h から緩慢になり、約 2 h ではほぼ一定となる。この応力の低下はカソード電流が大きいほど大である。溶液を除去すると応力はわずかに増加する。つづいて室温の 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl 溶液を注入すると応力は Fig.1 に示すように急激に増加しやがて一定値を示すようになるが、0 h の応力値まで回復することはない。カソードチャージの場合、例えば -10 kA/m^2 の場合、液温はチャージ開始時に比較して約 12°C 上昇することが認められた。従ってカソードチャージ時の応力の低下はこの液温の上昇に伴う試料の膨張に大きく依存しているものと考えられる。サイクル数を多くするとカソードチャージによる応力の変化は 1 サイクル目の場合とほぼ同じ傾向を示すがアノードチャージによる応力変化は Fig.1 の 4 サイクル目の場合のように極大値を示し時間とともに減少する。前報⁽¹⁾で割れの発生および伝播にともない応力の減少することを示した。従って 4 サイクル目のアノードチャージにおいてはすでに割れの発生および伝播のおこっていることが推察される。

オーステナイト鋼に水素を吸蔵させると脆化^{(7)~(10)}することが知られている。本実験のように応力を負荷した状態でカソードチャージすることは水素脆性を誘発する可能性がある。そこでカソードチャージ単独の影響について検討した。Fig.2 は各種条件下において 0.5 mm/min のクロスヘッド速度で引張試験をおこなった場合の応力-ひずみ曲線である。図中の A は空气中、B は 5 N H_2SO_4 溶液中(自然浸漬状態)、C は 5 N H_2SO_4 溶液中で -8 kA/m^2 に保持した場合および D は 0.2% 耐力の 70% の応力を負荷し -8 kA/m^2 で 8 h カソードチャージ後 C と同じ条件で引張試験をおこなった結果である。伸びはカソードに保持した時間が長い場合ほど減少する。D の試料について走査型電子顕微鏡(SEM)により破面観察をおこなったところ dimple pattern が支配的であるが表面部近傍に局部的に

Fig. 2 Stress strain curves obtained from various conditions at a cross-head speed of 0.5 mm/min. Specimens were tensile-tested (A) in air (B) in 5 N H_2SO_4 solution at E_{corr} and (C) in 5 N H_2SO_4 solution at -8 kA/m^2 . Specimen (D) was charged at -8 kA/m^2 for 8 h in 5 N H_2SO_4 solution under 70% of the 0.2% proof stress and then tensile-tested under cathodic charging.

Photo. 1 Scanning electron micrograph and optical micrograph after cathodic charging under 70% of the 0.2% proof stress in 5 N H_2SO_4 solution.

- (a) surface morphology of specimen charged at -10 kA/m^2 for 8 h.
 (b) cross section of specimen charged at -10 kA/m^2 for 20 h.

脆性破面に類似した破面も観察された。この点を明らかにすることはできなかったが、18-8 ステンレス鋼はカソードに保持しながら引張試験をおこなうと伸びの減少することがわかる。本実験は降伏応力以下の負荷応力のもとでの実験を目的とするが、上述の事実を考慮に入れて次の実験をおこなった。Photo. 1 は静的な応力負荷状態でカソードチャージした場合の結果である。Photo. 1(a) は 0.2% 耐力の 70% の応力負荷下で -10 kA/m^2 に 8 h 保持した場合の表面の SEM 写真である。写真左上から右下に互いに平行に走る溝が多く観察される。Photo 1(b) は同条件で 20 h 保持した場合の試料断面の顕微鏡写真である。割れおよび表面に観察される溝状の形態は全く観察されない。このことから Photo. 1(a) の溝はごく表面層に限られた浅いものと考えられる。これら溝の形成機構を明らかにすることはできなかったが考えられることは第 1 に水素を吸蔵することによってのみ形成されること、第 2 に緑川等⁽¹¹⁾は Fe-Cr 合金のカソード腐食について調べ、pH 1.25 の硫酸酸性溶液中において、例えば Fe-14% Cr 合金は自然浸漬電位よりも約 100 mV 卑な電位においても 1 時間当り 2.5 g/m^2 の腐食速度を示すことを報告している。本実験で用いた 5 N H_2SO_4 溶液の pH は約 0.35 であり、上述の実験条件とは多少異なるが定性的には水素発生反応は一層貴側に移行するであろうことおよびカソードチャージにより液温の上昇することからカソードチャージ下でも腐食する可能性のあること、第 3 に異相が存在する場合に腐食挙動が顕著になること、の 3 点であろう。18-8 ステンレス鋼に水素チャージすると水素吸蔵の結果、水素誘発マルテンサイト^{(4)~(6)}が形成される。そこでマルテンサイトの存在する試料についてカソードチャージした場合の表面観察をおこなった。Photo. 2 は溶体化処理後の試料を液体窒素 (-196°C) 中にサブゼロ処理をおこない、電解研磨のうち応力を負荷することなく -2 kA/m^2 で 8 h カソードチャージした試料の表面状態である。表面には α' マルテンサイトに対応⁽³⁾する部分に起伏の生じているのが観察される。つづいて次の実験をおこなった。溶体化処理材および

Photo. 2 Surface morphology of specimen charged at -2 kA/m^2 for 8 h after subzero treatment.

溶体化処理後 -196°C にサブゼロ処理した試料は電解研磨ののち 60 cc の 5 N H_2SO_4 溶液中で 9 h カソードチャージをおこない、溶液中に溶出した Fe イオン量をオルトフェナントロリン法によって分析した。Table 1 は 2 種類のカソード電流によってチャージをおこなった場合の溶体化処理材およびサブゼロ材の溶出全 Fe イオン量である。Fe イオンの溶出速度の実測はおこなわなかったが全溶出 Fe イオンに関する限り、カソードチャージ中にも Fe イオンの溶出することがわかる。溶出 Fe イオン量は溶体化処理材 $<$ サブゼロ材および $-3\text{ kA/m}^2 < -6\text{ kA/m}^2$ である。これらの結果から Photo.1(a) および Photo.2 の表面状態はカソードチャージ中に合金の構成成分の溶出によって生じることも考えられる。カソードチャージの操作は陰極防食を意味するにもかかわらず、溶出した Fe イオンが認められる。18-8 ステンレス鋼は水素吸蔵によってマルテンサイトを形成するが水素の吸収量および拡散速度は各相によって異なる。この観点から微視的な鋼の性質変化と水素の吸収および拡散挙動の相違によって特有の場所が溶出し易くなるとも考えられるが現段階ではそれを明らかにすることができなかった。Photo.1(a) の溝の形式は本実験のような割れ試験においてはすでにカソードチャージの段階で割れの発生の初期過程が表面で形成されていることを示す。

Table 1 Iron analysis of 5 N H_2SO_4 solution after cathodic charging for 9 h.

	$-3(\text{kA/m}^2)$	$-6(\text{kA/m}^2)$
Solution treatment	26.36	62.15
Subzero treatment	30.37	108.72

(g/m²)

2. チャージ繰返しの影響

割れにおよぼすカソードチャージおよびアノードチャージの繰返しの影響について検討した。Photo.3 はカソード電流 -10 kA/m^2 およびアノード電流 $+30\text{ A/m}^2$ の条件で繰返し数 1, 2, 4 および 8 サイクルとした場合の結果である。1 サイクルの場合は割れおよび腐食溝は観察されないのに対し 2 サイクルでは浅い腐食溝が観察される。これに対し 4 および 8 サイクルの場合は明確な割れが観察され、両者の割れ深さは類似する。Fig.1 の 4 サイクル目においてアノードチャージの段階で応力の減少が観察された。この応力の低下は局部的に塑性変形することによって応力の緩和⁽¹⁾がおこるものと考えられるのでチャージを繰返しおこない、割れが発生するとアノードチャージの過程でも割れの先端では塑性変形をおこすようになる。このようにカソードチャージの効果に塑性変形挙動が重複されるため 4 および 8 サイクルの割れ深さに差異が認められなくなるも

Photo.3 Effect of cyclic charging on stress corrosion cracking. ($\times 100$)

(a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 4 cycles, (d) 8 cycles.

Experimental condition: cathodic current $=-10\text{ kA/m}^2$ anodic current $=+30\text{ A/m}^2$

Photo.4 Effect of anodic charging on stress corrosion cracking. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

(a) $+10 \text{ A/m}^2$, (b) $+60 \text{ A/m}^2$, (c) $+120 \text{ A/m}^2$

Experimental condition : cathodic current = -10 kA/m^2
cycle = 4

Photo.5 Effect of cathodic charging on stress corrosion cracking. ($\times 100$)

(a) -0.5 kA/m^2 , (b) -6 kA/m^2

Experimental condition : anodic current = $+30 \text{ A/m}^2$
cycle = 4

のと考えられる。Photo.4はカソード電流 -10 kA/m^2 およびサイクル数4の条件でアノード電流を $+10$, $+60$ および $+120 \text{ A/m}^2$ 変化させた場合である。割れは $+10$ および $+60 \text{ A/m}^2$ の条件で観察される。 $+120 \text{ A/m}^2$ の場合、写真左側の平滑面は被覆部であり、写真右側の平滑面は露出部である。全面腐食による著しい減肉と腐食溝が観察される。この全面腐食挙動は $+60 \text{ A/m}^2$ においても若干観察される。アノード電流を変化させた場合の割れは $+15 \sim +30 \text{ A/m}^2$ で顕著であった。Photo.5はアノード電流 $+30 \text{ A/m}^2$ およびサイクル数4の条件でカソード電

流を -0.5 kA/m^2 および -6 kA/m^2 とした場合である。 -0.5 kA/m^2 の場合は浅い腐食溝が観察されるのに対し、 -6 kA/m^2 の場合には割れが観察される。割れはカソード電流に比例して深くなる傾向が認められた。Photo.3～Photo.5からカソードチャージ単独(Photo.1)の場合に割れは観察されないのに対しアノードチャージを繰返すことによって割れとなることがわかる。

前報⁽²⁾⁽³⁾で18-8ステンレス鋼のこの系の割れは予びずみ過程で導入された欠陥、特に加工誘起マルテンサイトと関係していることを述べた。この点からカソードチャージの段階で材料内部に欠陥の導入、特にマルテンサイトが形成されているとすればカソードおよびアノードチャージを繰返すことによって割れの発生することが理解できる。

Fig.3は溶体化処理後、電解研磨をおこなった18-8ステンレス鋼に応力を負荷することなく $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で -0.5 kA/m^2 および -6 kA/m^2 の条件で8 h保持した試料から得たX線回折結果である。X線回折は理学電機のローターフレックスを用い、回折条件はCoターゲット、電圧 45 kV および電流 160 mA である。いずれの場合も ϵ お

Fig.3 X-ray diffraction patterns after cathodic charging at -0.5 kA/m^2 and -6 kA/m^2 in $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ solution for 8 h.

よび α' マルテンサイトの存在が認められ, Holzworth⁽⁴⁾ および蒲地⁽⁵⁾等と同じ結果を得た. **Photo.6** はカソードチャージした薄膜試料の透過電子顕微鏡写真である. 薄膜は 20 min 仕上げ研磨(仕上げ研磨完了に約 30~35 min を要する)をおこなったのち約 -1 kA/m^2 で 8 h カソードチャージし, つづいて仕上げ研磨を完了し薄膜を作製した. 多くの積層欠陥も観察されるが電子線回折の結果 ϵ マルテンサイトに対応する回折斑点も認められ, カソードチャージによって積層欠陥および水素誘発マルテンサイト等の板状組織が形成される. しかし, これら板状組織は 20 min 以下の短時間仕上げ研磨の場合, すなわちカソードチャージ後の再仕上げ研磨時間が長い場合には観察されなかった. この点から板状組織はかなり表面層にかぎられて形成されるものと考えられる.

Photo.3 から溶体化処理材においても 20 h という試験時間内にカソードおよびアノードチャージを繰返すことにより割れが発生し, この時の割れ挙動は繰返し数に強く影響されることが明らかになった. しかし, Fig.1 からカソードチャージすると応力の低下がおこり, つづいて室温の

Photo.6 Transmission electron micrograph of thin foil specimen charged at -1 kA/m^2 in $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ solution for 8 h.

溶液を注入すると応力は上昇する. この点からカソードおよびアノードチャージを繰返すことは繰返し応力の効果もまた関与することになる. この点を検討するため, 応力無負荷の状態のカソードおよびアノードチャージの繰返しをおこなった. **Photo.7** は繰返しチャージをおこなった場合の表面 SEM 写真である. Photo.7(a) は -2 kA/m^2 で 8 h 保持した場合, Photo.7(b) は $+15 \text{ A/m}^2$ で 12 h 保持した場合である. カソードチャージの場合, 電解研磨による平滑面が支配的であるが部分的に Photo.7(a) のようなファセット溶解に似た表面が観察される. アノードチャージの場合は粒界部の腐食と粒内にマイクロピットが観察される. Photo.7(c) は同じカソードおよびアノード電流で 8 サイクル(1 サイクルのカソードチャージは 1 h およびアノードチャージは 1.5 h) 繰返しチャージをおこなった場合である. 粒内に無数の腐食溝が観察され, たがいに平行である. 応力無負荷の状態においてもカソードおよびアノードチャージを繰返すことによって腐食溝が形成される. これらの腐食溝の形成理由は不明であるが現段階では次のように考えられる. カソードチャージ中に積層欠陥およびマルテンサイト等の板状組織が表面層に形成され, つづくアノードチャージ中に特有の相が選択的に溶解する. これらを繰返すことによってカソードチャージ過程で新たに形成された相が溶解し Photo.7(c) に示す腐食溝が形成されるものと考えられる.

上述の結果は強制的なカソードチャージによって水素誘発マルテンサイトの形成される条件下の試験である. 自然浸漬下における水素誘発マルテンサイト形成の可能性について検討を加えた. **Fig.4** は $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.4 \text{ M NaCl}$ 溶液中(非脱気 25°C)における 18-8 ステンレス鋼の分極曲線である. 測定は $20 \text{ mV}/10 \text{ min}$ の条件によるステップ法でおこなった. Tafel 勾配の交点から自然浸漬状態における腐食電流が求まり, その値は約 5.7 A/m^2 である. **Fig.5** は $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.4 \text{ M NaCl}$ 溶液中で -6 A/m^2 および -60 A/m^2 で 50 h カソードチャージした場合の X 線回折結果である. -60 A/m^2 の場合は ϵ および α' マルテ

Photo.7 Surface morphologies of specimen charged at various conditions without applied stress.

- (a) at -2 kA/m^2 for 8 h.
- (b) at $+15 \text{ A/m}^2$ for 12 h.
- (c) 8 cycles at -2 kA/m^2 for 1 h and $+15 \text{ A/m}^2$ for 1.5 h.

Fig.4 Polarization curve of 18-8 stainless steel in 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl solution.

Fig.5 X-ray diffraction patterns after cathodic charging at -6 A/m^2 and -60 A/m^2 in 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl solution for 50 h.

ンサイトの回折ピークを認めることができるが、Fig.4から自然浸漬下のカソード反応に相当すると思われる -6 A/m^2 でカソード充電した場合はマルテンサイトの存在を認めることができなかった。しかし局部的にカソード反応部の強弱が生じるような場合には部分的に -6 A/m^2 を越えるカソード反応部の形成されることも予想される。一方、Holzworth⁽⁴⁾はオーステナイト鋼に水素チャージすると積層欠陥エネルギーの低下することを示し、積層欠陥エネルギーの低下はマルテンサイト変態をおこしやすいであろうことを指摘⁽⁴⁾⁽¹²⁾した。本実験で用いた 18-8 ステンレス鋼はマルテンサイト変態をおこしやすい材料であり、降伏応力以下の負荷応力においても micro-yielding によってマルテンサイト変態のおこることが予想される。このような状態で自然浸漬腐食中に発生した水素が積層欠陥エネルギーの低下を引きおこすような場合、あるいは格子にひずみをあたえるような場合、マ

ルテンサイト変態は一層促進されるものと考えられる。

以上の点から自然浸漬腐食中における発生水素量もマルテンサイトの形成に大きく寄与するものと推論される。

Fe-Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼のうち 18-8 系ステンレス鋼がもっとも割れやすいのは、耐食性の問題を考慮に入らず材料内部の問題からのみ推測すると、前報^{(1)~(3)}の結果からこの鋼はマルテンサイトを形成しやすいと考えられる。上述の結果から、溶体化処理材においても micro-yielding を引きおこす応力の効果に加えて水素を発生する環境下においては吸蔵水素の効果によってマルテンサイトの形成は一層容易になる。Photo.3 および Photo.7 から腐食溝および割れはカソードおよびアノード充電を繰返すことによって形成される。この割れはカソード充電によって水素誘発マルテンサイトが形成され、つづくアノード充電によってこのマルテンサイトが溶解することの繰返しおよび Fig.1 の 4 サイクル目のアノード充電で応力の緩和がおこることから塑性変形の導入に伴うマルテンサイトの形成と溶解とによって形成されるものと考えられる。この観点から 18-8 ステンレス鋼のこの系の割れはマルテンサイトの形成と溶解の繰返しによって促進されるものと考えられる。

IV. 結 言

18-8 ステンレス鋼の H_2SO_4 -NaCl 系溶液中の応力腐食割れにおよぼすカソードおよびアノード充電繰返しの影響について検討した結果、次の結論を得た。

(1) カソード充電およびアノード充電を繰返すと割れが発生し、割れの深さは繰返しのサイクル数に依存する。サイクル数が同じ場合、割れはカソード電流の大きいほどまたアノード電流は $+15 \text{ A/m}^2 \sim +30 \text{ A/m}^2$ でもっとも深い。

(2) X線回折の結果、カソード充電すると ϵ および α' マルテンサイトが形成され、5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl 溶液中においては -60 A/m^2 のカソード電流で両マルテンサイトの存在が認められる。

(3) 18-8 ステンレス鋼のこの系の割れはマルテンサイトの形成と溶解の繰返しによって促進されるものと考えられる。

終りに本実験をおこなうにあたり御助言をいただいた日本製鋼所室蘭製作所 大西敬三博士に心から感謝いたします。また X線回折の測定に御協力いただいた理学電気 KK の方々に感謝いたします。

文 献

- (1) 上出英彦, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **40**(1976), 946.
- (2) 上出英彦, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **40**(1976), 1243.

- (3) 上出英彦, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), 528.
 (4) M. L. Holzworth and M. R. Louthan Jr.: Corrosion, **24** (1968), 110.
 (5) 浦地一義, 宮田節夫, 衛藤正美: 日本金属学会誌, **33** (1969), 824.
 (6) 浦地一義, 峠 睦: 防食技術, **24** (1975), 641.
 (7) P. B. Benson Jr., R. K. Dann and L. W. Roberts Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2199.
 (8) M. B. Whiteman and A. R. Troiano: Corrosion, **21** (1965), 53.
 (9) M. L. Holzworth: Corrosion, **25** (1969), 107.
 (10) 野村茂雄, 長谷川正義: 日本金属学会会報, **15** (1976), 563.
 (11) 緑川林造, 石川達雄, 能登谷武紀, 瀬野尾正久: 電気化学協会講演要旨集, (1969), A 22.
 (12) J. F. Breedis: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1583.

Na₂O-GeO₂ ガラスの構造

岩 本 信 也* 梅 咲 則 正**

Nobuya Iwamoto and Norimasa Umetsaki: The Structure of Na₂O-GeO₂ Glasses.

In order to clarify the structural change in GeO₂ glass due to the addition of alkali metal oxides, the radial distribution functions for Na₂O-GeO₂ glasses containing 0, 10, 20 mol% Na₂O were determined by X-ray diffraction measurement.

The results are summarized as follows:

(1) The structure of GeO₂ glass was composed of tetrahedral GeO₄ basic structural units with an average Ge-O distance of 1.74×10^{-10} m. The average structure of GeO₂ glass in the short range resembled that of the quartz modification.

(2) Analysis of the radial distribution functions indicated that oxygen coordinations around some of Ge⁴⁺ ions in Na₂O-GeO₂ glasses changed from GeO₄ tetrahedra to GeO₆ octahedra when Na₂O was added up to 20 mol%.

(Received March 14, 1978)

I. 緒 言

代表的ガラス形成酸化物の1つであるゲルマン酸塩(GeO₂)は, GeO₄四面体を基本構造単位とする3次元ネットワーク構造から成り, 珪酸塩(SiO₂)ガラスと類似していることが知られている。このGeO₂ガラスにアルカリ金属酸化物(M₂O)を添加した場合, M₂O-SiO₂ガラスとは異なる挙動を示すことが, 従来の密度⁽¹⁾, 屈折率⁽²⁾, 赤外吸収スペクトル⁽²⁾⁽³⁾, 内部摩擦⁽⁴⁾等の測定から報告されている。特に密度⁽¹⁾, 屈折率⁽²⁾, 内部摩擦⁽⁴⁾の測定の場合, M₂O添加量に依存して, これらの測定値が極大を示すことが指摘されてきた。その原因として, ゲルマニアに対する酸素の配位数が4から6への変化, すなわちGeO₄四面体からGeO₆八面体への変化と, 過剰に供給される酸素による3次元ネットワーク構造の破壊により形成された非架橋酸素に関係することが論じられてきた。しかしながら, これら測定値からの構造解析は間接的なものである。

一方, X線および中性子回折実験からの構造解析は, 直接ガラス中における原子配列に関する知見, すなわち原子の分布関数が得られる。この分布関数は, ガラス構造を解明する上で貴重な情報である。しかしながら, 従来のX線

および中性子回折実験による構造解析の報告はGeO₂ガラス^{(5)~(9)}に限られており, M₂O-GeO₂ガラスの組成と構造についての関連性を回折実験から求めた例は見当たらない。そこで, 本研究は代表的なNa₂O-GeO₂ガラスの2, 3の組成と構造についての関連性を動径分布関数(RDF, Radial Distribution Function)により検討した。

II. 試料作製および実験方法

1. 試料作製

三津和化学製のGeO₂粉末(純度7-N min)と, 和光純薬製のNa₂CO₃粉末(試薬特級)を所定の組成に混合し, 大気中雰囲気下で所定時間溶解後, ただちに空冷することによりガラス試料を作製した。得られたガラス試料の表面を平滑に研磨し, 約20×20×3 mmの平板をX線回折実験用試料とした。また, ガラス試料の密度測定にはトルエンを用いたアルキメデス法を採用した。

Table 1にガラス試料の作製条件および実測密度を示す。

2. X線回折実験

測定には理学電機製水平式ゴニオメーターX線回折装置

* 大阪大学溶接工学研究所(Welding Research Institute, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)