ガラス表面に対する応力腐食作用のビッカース圧子押し込み法による 定量的評価 (第3報)

——XPS による検討——

武田真一・阪本康宏[†]・田里伊佐雄

岡山大学工学部精密応用化学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Quantitative Evaluation of Stress-Enhanced Corrosion on Glass Surface Using Vickers Indentation Method (Part 3)

——Investigation on Suppressing Effect of Metal Ions by XPS——

Shin-ichi TAKEDA, Yasuhiro SAKAMOTO[†] and Isao TARI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi 700-8530

The suppressing effect of Zn^{2+} and Co^{2+} ions on stress corrosion of a glass surface was investigated in 10^{-3} mol/dm³ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at various pHs. The mechanism behind this effect was clarified by measuring the stress corrosion limit (K_{sec}), the pH of the solution, concentration of ions, and by surface analysis of glass using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The suppression of stress corrosion in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution increases to some extent with increase in the amount of Zn^{2+} reacted with glass surface, which suggests that the amount of zinc hydroxide precipitated on the glass surface is associated with the extent of corrosion. However, in $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution a suppressing effect of corrosion was not as large as that in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution. Since XPS results showed that the amounts of cobalt hydroxide precipitated on the glass surface was almost the same as that of zinc hydroxide, the difference of the suppression of stress corrosion (K_{sec}) may be caused by the difference of population of Si-O⁻ site existing in surface of the glass due to a higher pH used for the precipitation of Co^{2+} as compared with Zn^{2+} precipitation.

[Received May 14, 1999; Accepted October 8, 1999]

Key-words : Glass, Vickers indentation, Stress corrosion, Fatigue limit, Aqueous solution, Metal ions, pH

1. 緒 言

前報では pH をパラメーターとして水溶液中でのガラスの応力腐食に及ぼす金属イオンの量や種類の影響を調べ、二価金属イオンや Al^{3+} が溶存すると金属イオンの種類に依存してある特有の pH 域で腐食作用が極端に抑制される現象を見いだした¹⁾。一般に水溶液中に多価金属イオンと金属酸化物が共存する場合、ある特有の pH 域で酸化物表面に水酸化物が生成することが知られている^{2)~4)}。したがって前報の金属イオンによる腐食抑制作用が異なる pH で現れた¹⁾原因は、ガラス表面に存在する Si-OH サイトと金属イオンとの反応性が pH に依存するためであると言える²⁾。またそれぞれの金属イオンの濃度と種類が H^+ 解離量を支配する因子であると仮定すると、これまでのクラック成長抑制作用や促進作用を矛盾なく説明できることが分かった。しかしながら、 H^+ が解離する量に応じてクラック成長挙動が異なることを現象として確認できても、なぜ金属イオンの種類により H^+ 解離量が異なり、その結果抑制作用に差が現れるのか、その原因については十分な検討はなされていなかった。そこで本論文ではその原因を明らかにするために、まず前報で得られた結果を一種の電位差滴定曲線の形式に整理し直して、pH 調整のため添加したアルカリ量に対して腐食抑制作用や析出した金属イオン量がどのような関係にあるのかを解析し、更に XPS を用いて実験的検討を加えたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料

試料としては松浪硝子工業製ソーダ石灰ガラスを用い、20 mm×20 mm×1.2~1.5 mm の大きさの板状試料をクラック成長実験に供した。

2.2 試験溶液の調製及び試験溶液の pH の測定

前報と同様の方法¹⁾により行ったので本論文では省略する。ただし、溶液 pH 調整の際、次の点に気をつけた。すなわち、アルカリ添加量を少しずつ変えて種々の pH に調整した水溶液を作るために最初 pH 4.0 の水溶液を用意し、それに 0.05 mol/dm³ KOH を 0.3 cm³ 添加し、pH 6.9 までの溶液を作った。しかしそれ以上の pH にするには 0.05 mol/dm³ の KOH を多量に添加する必要がある、その結果、添加した Zn^{2+} の濃度が下がってしまうので、アルカリを 0.5 mol/dm³ KOH に変えて pH 調整を行った。グラフの横軸の表示も KOH 濃度によって異なるのを避けるためと溶存金属イオン量と反応する OH^- 量との関係を分かりやすくするために次式を用いて OH/M 比で表示した⁵⁾。

$$\text{OH}/\text{M} = \{[\text{OH}^-]x - [\text{H}^+]y\} / [\text{M}]y$$

ここで、 x は OH^- の滴下量 (cm³)、 y は OH^- を添加する前の調製した溶液の量 (cm³)、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{M}]$ はそれぞれ OH^- 、調製した溶液中の酸、初期金属塩濃度 (mol/dm³) を表す。

2.3 応力腐食実験及び K_{sec} の算出

応力腐食実験も前報と同様の方法¹⁾により行ったので省略する。ただし、腐食実験に用いた溶液中の Zn 濃度はキレート滴定法により求めた。

[†] 現在：松下電工(株)伊賀上野工場, 518-0022 三重県上野市三田字東大町 410-1
Now with Matsushita Electric Works, Ltd., 410-1, Higashiomachi, Mita, Ueno-shi, Mie 518-0022

2.4 XPS 分析

XPS によるガラス表面の組成分析については島津製作所製, ESCA-850M を用いて行った. 表面分析の測定については応力腐食実験に用いたものと同じソーダ石灰ガラスを用いて行った. 分析用の試料については 10^{-3} mol/dm^3 の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ のそれぞれの水溶液 (30 cm^3) に KOH を所定量滴下し種々の pH に調整した後, $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ に切り出したガラス試片のエッジ部分をテフロンテープで巻いてガラスの広い面が底面に対して垂直になるように水中に吊し, 24 h 浸漬した. その際, 溶液のかくはんは行わず, 25°C の条件で静置した. 浸漬実験後, 試料ガラスを取り出し, 室温に保った真空デシケーター中で十分乾燥させ, 分析に供した. なお, 元素割合の定量分析は試料の帯電補正, バックグラウンド補正及び各元素のイオン化断面積補正を行ったうえで求めた.

3. 結果及び考察

3.1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中でのアルカリ添加に伴う溶液 pH と K_{scc} の変化

前報で Zn^{2+} を含む水溶液の場合, pH の上昇に伴い約 pH 7 で K_{scc} は極大値を示し, 腐食の進行がある特定の pH で抑制されることを見いだした¹⁾. そしてこの結果は本来 Si-OH サイトから H^+ が解離してできるはずの Si-O⁻ サイトの数がガラス表面に Zn^{2+} の水酸化物が形成されることによって減少するためであると解釈した. アルカリを添加すると Zn^{2+} はガラス表面の水酸基 (Si-OH サイト) と反応して図 1 に示すような水酸化物を生成すると考えられるが, 抑制作用の程度がガラス表面に形成される Zn^{2+} の水酸化物量に依存すると仮定して, 添加したアルカリ量に対する水溶液の pH, 溶存 Zn^{2+} 量, K_{scc} のそれぞれをプロットし, 腐食抑制作用と生成した水酸化物の量やガラスの表面状態との関係を検討した. 図 2 (a)~(c) はそれらの関係を示したもので, 定常状態でのガラス表面状態とそのときの pH 及び K_{scc} を比較するため図 2(a) のプロットはアルカリ添加後 24 h, すなわちクラック成長実験終了時のほぼ定常状態に達したときの pH を示している. アルカリ添加量と pH の関係に着目してみると, KOH 添加量が OH/M 比で 0 から 0.1 までの領域では pH が増大し, OH/M=0.1 から OH/M=1.9 までは溶液 pH が 7.0 付近ではほぼ一定の値を示している. 更にアルカリ添加量が増えて OH/M=1.9 を超えると pH は急に上昇する. この滴定曲線は試片が入った溶液の pH であることから, ガラス表面と溶液中の金属イオンとの反応性を反映しているものと見なすことができる. そこでこの滴

定曲線と水酸化亜鉛が生成する領域との対応関係を確認するため, 溶液中に残存する Zn^{2+} 量を測定し, 図 2(a) と同じように OH/M 比に対して残存 Zn^{2+} 量を図 2(b) にプロットしてみた.

Fig. 2. Potentiometric titration curve (a), concentration of Zn^{2+} (b) and K_{scc} values of soda-lime silicate glass (c) for solution containing $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ with the various amount of KOH added.

Fig. 1. Schematic representation of structural model of Zn^{2+} adsorption onto glass surface.

Fig. 3. Expanded graphs of Fig. 2 in the range of OH/M=0 to OH/M=0.2.

更に図3(a)~(c)には OH/M=0 の点から OH/M=0.2までの変化を見やすくするため図2(a)~(c)をそれぞれ拡大した図を示した。これらの図より正確には OH/M=0 の点から OH/M=0.06の点まではアルカリ添加量の増大に対応して OH/M 比が1変化するときに残存 Zn^{2+} 量は $3.29 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 分減少していた。一方、OH/M=0.06から OH/M=1.9までの領域では OH/M 比が1変化するときに残存 Zn^{2+} 量は $4.92 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 分減少していた。減少割合に差が生じたことは OH/M=0.06の点を境に水酸化物イオンの消費のされ方が異なったことを示唆している。図2(a)及び図3(a)より Zn^{2+} の水酸化物が溶液バルク中で生成したときの pH は7.0付近であるから、これ以下の pH 域では水酸化物はできていないはずである。しかしながら、OH/M=0 の点から OH/M=0.06の点までの領域で Zn^{2+} の溶容量がわずかに減少していることは何らかの形で水酸化物が生成していることを示している。著者らはすでに金属酸化物と金属イオンが共存する種々の系での両者の相互作用について検討し、酸化物が共存すると金属イオンの水酸化物が通常溶液バルク中で析出する pH よりも低い pH 領域で酸化物表面に析出し、基質の酸化物と複合化反応を起こすこと、その反応を電位差滴定曲線を用いてモニターできるこ

とを見いだしている⁶⁾。したがって、この場合にも Zn^{2+} が通常析出しない pH 7.0以下の領域においてもガラス表面に優先的に Zn^{2+} が析出していると判断される。

更にアルカリ添加量が多くなった領域 (OH/M=0.06から OH/M=1.9までの領域) では溶液中の Zn^{2+} 量は徐々に減少し OH/M=2.2の点ですべてなくなっているが、この領域では溶液 pH は7付近ではば一定の値を示していることから、添加したアルカリはすべて水酸化亜鉛を生成するのに消費されたことが分かる。このことは OH/M 比が1変化するときに残存 Zn^{2+} 量が $4.92 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 分ずつ減少していることから支持される。また、アルカリ添加量が OH/M=1.9を超えると pH が急に上昇しているがこの挙動は溶液中に Zn^{2+} がほぼなくなり、アルカリが水酸化亜鉛の生成に消費されなくなったためであることが分かる。

一方、アルカリ添加に伴う K_{scc} の変化挙動 (図2(c)及び図3(c)) について見てみると OH/M=0 から OH/M=0.06までの領域においてアルカリ添加量の増大に対応して K_{scc} が急激に大きくなり、OH/M=0.06から OH/M=1.9までの領域になると K_{scc} 値が徐々に小さくなっている。図2(a)~(c)及び図3(a)~(c)を比較することにより、OH/M=0 から0.06の領域ではガラス表面に優先的に水酸化亜鉛が析出したために腐食抑制作用が働いたことが分かる。この領域では、アルカリ添加量の増大に伴い K_{scc} も増大していることから、水酸化亜鉛の析出量と腐食抑制作用とは関係していることが分かる。更にアルカリ添加量が多くなった領域 (OH/M=0.06から OH/M=1.9までの領域) では溶液中の Zn^{2+} 量は減少するが、この pH は溶液バルク中で水酸化亜鉛が析出できる pH なので生成した水酸化亜鉛はガラス表面と反応するよりも水酸化亜鉛同士で反応し縮重合しているために K_{scc} はアルカリ添加量の増大に伴い、徐々に小さくなった、すなわち腐食抑制作用が小さくなったものと推察される。

3.2 $Co(NO_3)_2$ 水溶液中でのアルカリ添加に伴う溶液 pH と K_{scc} の変化

Zn^{2+} のときと同様の実験を Co^{2+} について行い、ガラス表面に生成される金属水酸化物の量と腐食抑制作用との関係を調べてみた。図4(a), (b)は Co^{2+} の場合の結果を示したもので、図4(a)のプロットは図2(a)と同様アルカリ添加後24 h、すなわちクラック成長実験終了時の pH ではば定常状態に達したときの pH を示している。アルカリ添加量と pH の関係に着目してみると KOH 添加量が OH/M=0 から OH/M=0.2までは pH が増大し、OH/M=0.2のあたりやや小さくなり、その後徐々に増大し8.0付近ではば一定の値を示している。更にアルカリ添加量が増えて OH/M=1.8を超えると pH は急に上昇する。

一方、アルカリ添加に伴う K_{scc} の変化挙動 (図4(b)) について見てみると OH/M=0 から OH/M=0.2までの領域においてアルカリ添加量の増大に対応して K_{scc} が0.25から0.27 MPa·m¹/² 近くまで大きくなっている。しかし、更にアルカリ添加量を増やした OH/M=0.2から OH/M=1.8までの領域では K_{scc} 値が徐々に小さくなっている。図4(a)と(b)の関係は Zn^{2+} のときのそれとよく似ていることから、 Co^{2+} の場合でも OH/M=0 から OH/M=0.2までの領域においてガラス表面に優先的に水酸化物が析出しているものと推察される。また、 Zn^{2+} のときに比べて腐食抑制作用の効果はかなり小さいがこの領域でその作用が見られたので、水酸化コバルトの析出量と腐食抑制作用とは関係していると思われる。アルカリ添加量が更に多くなった領域 (OH/M=0.2から OH/M=1.8までの領

Fig. 4. Potentiometric titration curve (a) and K_{scc} values of soda-lime silicate glass (b) for solution containing 10^{-3} mol/dm^3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ with the various amount of KOH added.

域)では K_{scc} はアルカリ添加量の増大に伴い徐々に小さくなっていることから Co^{2+} の場合でも生成した水酸化コバルトはガラス表面と反応するよりも水酸化物同士で縮重合する反応の方が優先的に進行するために腐食抑制作用が小さくなったものと推察される。ここで Zn^{2+} の場合に比べて腐食抑制作用がかなり小さくなっているがこの原因については次節で触れる。

3.3 XPSによる表面析出量の検討

3.1節では腐食抑制作用の大きさは生成した水酸化物の反応様式、すなわち、ガラス表面との反応が優先的なのかあるいは水酸化物同士の縮重合反応の方が優先的なのかに依存し、とくに前者の場合、抑制作用は金属イオンとガラス表面のSi-OHサイトとの反応に起因することから、その反応量が多いほど現れる作用の大きさも大きいと解釈した。しかし3.1節ではガラス表面のSi-OHサイトと金属イオンとの反応量は溶存 Zn^{2+} 量の定量結果と滴定曲線の形状を基礎にしたアルカリ添加量から推測したが、実際にどの程度表面に亜鉛原子が存在するかを確認していなかった。更に金属イオンの種類による作用の差が何に起因するのかについても滴定曲線やイオン分析からでは明らかにできなかったため、これらのことを明らかにするため、クラック成長実験に用いたガラスと同じ組成のソーダ石灰ガラスを用いて表面に析出した金属元素の表面割合をXPSを用いて調べた。

まず、 Zn^{2+} の場合の結果を図5(a)に示すが、OH/M=0.01のときにはZnは検出されず、OH/M=0.1から2.0までの領域でOH/M比が大きくなるに従ってZnの析出量も少しずつ多くなっている。アルカリ添加量がOH/M比で0.06の点で滴定曲線上の平坦部の開始点に達し、 K_{scc} も極大値をとる。この点までは Zn^{2+} の析出量と腐食抑制作用との間に相関性があると言えるが、この点以降では Zn^{2+} の析出量が増しても K_{scc} 値は逆に小さくなっており、単純に Zn^{2+} の量と腐食抑制作用を関係づけられないことが分かった。このOH/M=0.06以降

Fig. 5. Variations of Zn/Si ratio (a) and Co/Si ratio (b) with the various amount of KOH added (OH/M ratios).

でのXPSからのZn原子の表面分析の結果は滴定曲線から推測したように、ある程度ガラス表面に水酸化物が析出していることを示しているが、高pH域では溶液バルク中で水酸化亜鉛が直接析出する反応の方が優先的に起こるためにガラス表面と反応する量は大きく減少し、そのため抑制作用にはあまり寄与しなくなったと考えられる。

次に Co^{2+} の場合の結果を図5(b)に示すが、OH/M=0.01のときにCoが少量検出され、OH/M=0.2で極大値を取り、その後OH/M比が大きくなってもCoの析出量は変わらず、OH/M=2.0では逆に少なくなっている。OH/M比の変化に対する K_{scc} の変化についてみると、アルカリ添加量がOH/M=0.2の点で K_{scc} も極大値をとる、その後徐々に小さくなっていることから Co^{2+} の析出量と腐食抑制作用との間には全領域にわたり相関性があると言える。

ここでXPSの結果について Zn^{2+} との違いを考えてみると、 Co^{2+} の場合OH/M=0.2以降でCo原子の表面元素割合は増大していなかったが滴定曲線からは Zn^{2+} と同様ある程度ガラス表面に水酸化物が析出すると、析出した水酸化コバルトに Co^{2+} が反応し、水酸化コバルト同士の縮重合反応の方が優先的に表面で起こると推測した。しかし実際にはCoの表面元素割合はOH/M=0.2を超えても増大せず、 K_{scc} も大きくならなかったことから水酸化コバルト同士の縮重合反応が水酸化亜鉛同士のそれとは反応様式が異なっていたのではないかと考えられる。実際ガラス表面上に析出した両水酸化物の形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したが水酸化コバルトの方が析出物の大きさが小さいように見えたので水酸化物として析出したあとの縮重合反応過程に違いがあるのではないかと考えられるが、この点については水溶液中での水酸化物微粒子の生成・成長過程をin situで追跡する手法を見いだした⁷⁾ので現在検討中である。

次に腐食抑制効作用の大きさについて Zn^{2+} の場合と Co^{2+} の場合で大きな違いが生じた原因を考えてみる。図2~5を見てみると Zn^{2+} の場合にはアルカリ添加量が $\text{OH}/\text{M}=0.06$ の付近で、 Co^{2+} の場合には $\text{OH}/\text{M}=0.2$ 付近でそれぞれ K_{sc} が極大値をとる。この点での析出量を比べてみるとむしろ Zn^{2+} の場合の方が反応した金属イオンの表面元素割合が少ない。つまり、抑制作用の大きさは金属イオンの析出量に依存しないことが分かる。析出量は析出した水酸化物が垂直方向に沈積した場合でも多くなると見なされるが、腐食抑制に効果があるのは表面ゲル層の構造中にいかに多くの金属イオンが取り込まれているかが重要である。そこで表面ゲル層中に金属イオンが占める位置をサイトとして、その数や結合性の検討を進めることにする。したがって金属イオンの種類による差の原因としては(1)同量の水酸化物が表面に存在していても析出した Co^{2+} と Si-O^- サイトとの相互作用の仕方、すなわち、 Si-O-Zn 結合と Si-O-Co 結合の状態に差があるので腐食抑制作用にもその影響が現れたため、あるいは(2) Si-O^- サイトの数はアルカリ添加量が多いほど、また pH が高いほど多くなる。 Co^{2+} が析出する pH は Zn^{2+} のそれより高いのでその分だけ Si-O^- サイトの数は多くなる。したがってたとえ同じ量だけ析出したとしても金属イオンが占有していない Si-O^- サイトの数は Co^{2+} 系の方が多くなるので腐食抑制作用も小さくなったため、のいずれかの可能性が考えられる。

3.4 XPS による Si-O 結合状態の検討

3.3節で導き出した二つの推論の妥当性を確かめるため XPS によりガラス表面での $\text{O}1\text{s}$ シグナルを測定し、それを更にピーク分離することにより Si-O 間の結合状態について詳しく検討した。図6に $\text{O}1\text{s}$ シグナルをローレンツ分布関数に従ってピーク分離した結果を示す。一般にケイ酸塩構造の基本をなすものは酸素イオンであり、イオン半径がそれに比して小さい Si 原子はその周囲に酸素イオンを配位して酸素四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ を形成し、互いにその頂点にある原子を共有することにより構成されている。それがケイ酸組成により重合したり、あるいは解離して複雑なケイ酸イオンとなって存在している。これら陰イオンを構成している酸素イオンのみに着目して、その配位環境から2種類の酸素イオン O_{bridge} , $\text{O}_{\text{nonbridge}}$ で構成されていると仮定して結合状態を考えてみた^{8),9)}。この2種類の酸素イオンについてその結合状態をモデル的に考えて、 O_{bridge} は Si-O-Si や Si-O-Me のように両端が Si 原子か金属原子で構成されているもの、 $\text{O}_{\text{nonbridge}}$ は Si-O^- のように一方は Si 原子に他方は H^+ が解離した状態か Si-O-Na^+ の状態のものとした。

まず Zn^{2+} の場合(図6(a))には OH/M 比が0から0.19になるに従って Si-O^- が減り、それ以上の OH/M 比になると逆に増大していた。また、 Co^{2+} の場合(図6(b))も Zn^{2+} の場合と同様の傾向を示しており、 OH/M 比が0.2の点で Si-O^- サイト数がいったん減り、その後 OH/M 比の増大とともに増えていた。

中性の水溶液中において H_2O による Si-O-Si 結合の切断反応は $(\text{HO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ のように Si-O^- サイトが存在すると OH^- の Si への求核反応による Si-O-Si 結合の切断反応とエネルギー的には等価な反応として進行することが報告されている¹⁰⁾。したがって OH/M 比が0から0.2になるに従って Si-O^- サイトが減っていることは H_2O と反応できるサイト数が減っていることを意味する。逆に OH/M 比が0.2以上では Si-O^- サイトが増えていることはこの領域で H_2O と反応できるサイト数が増大したことを示している。この傾向を

Fig. 6. $\text{O}1\text{s}$ photoelectron spectra for soda-lime silicate glass immersed in solutions containing $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (a) and $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (b) with the various amount of KOH added (OH/M ratios).

OH/M 比の変化に伴う K_{sc} の変化挙動と対応させてみると概して Si-O^- サイト数が少ないときは K_{sc} 値が大きくなっており、 H_2O による Si-O-Si 結合の切断反応の起こりやすさで両者の関係を説明することができる。 Si-O^- サイト数と K_{sc} 値との対応関係を確かめるために縦軸には実験で求めた K_{sc} 値を、横軸には $[\text{Si-O}^-]$ サイトの占める割合を $\{[\text{Si-O}^-]/[\text{Si-O}^- + \text{Si-O}]\} \times 100\%$ に従って算出したものを用いて両者の相関性を調べてみた。ここで $[\text{Si-O}^-]$, $[\text{Si-O}]$ はそれぞれ XPS の $\text{O}1\text{s}$ シグナルをピーク分離したときのおのおののピークの面積強度である。直線は最小二乗法により求めた両者の関係で実験的に K_{sc} 値を求めたときの標準偏差に相当するばらつきを影をつけて示した。図7に示すようにばらつきは多少あるものの良い相関性が認められた。このことから金属イオンと Si-O^- サイトとの反応により、このサイトが少なくなる場合には応力腐食抑制作用が働くと言える。また、通常、クラック先端だけの単結合がクラック進展に関与しているように理解されている。しかし Si-O^- サイト数が抑制作用に影響していることはクラック先端だけではなくクラック先端よりもう少し前方にあるガラスの長範囲構造が関与していることを示唆している。

上述の考察をふまえて腐食抑制効作用の大きさが Zn^{2+} の場

Fig. 7. Correlation between K_{scc} and relative peak intensity of $[Si-O^-]/[Si-O^-]$.

合と Co^{2+} の場合で大きな違いが生じた原因について3.3節で導き出した二つの推論の妥当性を検討してみる。まず(1)の可能性であるが $Si-O-Zn$ 結合と $Si-O-Co$ 結合の両結合状態に差があれば当然電子密度にも差があるはずなので $Si2p$ シグナルに差が見られるはずである。 K_{scc} 値で最も差が大きく現れた Zn^{2+} の $OH/M=0.06$ の点と Co^{2+} の $OH/M=0.2$ の点で $Si2p$ シグナルの束縛エネルギーを比べてみたがほぼ一致しており有意な差は認められなかった。このことから結合状態の差によるものでないと判断した。

次に(2)の可能性についてであるが、図2、図4より K_{scc} 値がどちらの金属イオンとも $OH/M=0.2$ 付近では大きな値をとっているためこの点での $O1s$ シグナルにおける $Si-O^-$ サイトの占める割合を図6で比べてみると Co^{2+} の場合の方が大きい。このことから、(2) Co^{2+} の方が析出する pH が高い分だけ $Si-O^-$ サイトの占める割合も大きくなっているためと説明できる。

以上の結果をまとめると XPS を用いた実験結果より $Si-O^-$ サイトが占める割合を支配する因子に着目することで応力腐食の抑制作用の程度の違いを矛盾なく説明することができた。また電位差滴定曲線から金属イオンの水酸化物が生成するよりも低い pH 域で生じる二価金属イオンとの相互作用はソーダ石灰ガラス表面あるいは表面ゲル層中に存在する $Si-O^-$ サイトを減少させる作用があることが分かった。

4. 結 論

ガラスの応力腐食現象は二価金属イオンや Al^{3+} が溶存すると金属イオンの種類に依存してある特有の pH で腐食作用が極端に抑制されることを前報で報告した。本論文ではその原因についてアルカリ添加に伴う溶液 pH の変化を基にした一種の電位差滴定曲線とそれに対応させた $K_{scc}-OH/M$ 関係及び XPS 分析から検討した。その結果、金属イオンが溶液バルク中で析出するよりも低い pH 域でガラス表面に析出すると $Si-O^-$ サイトが減少し、腐食抑制作用が出現することが分かった。ただし金属イオンの種類に依存して析出し始める pH が高くなると $Si-O^-$ サイト数が pH の上昇に伴い増大するので腐食抑制作用が金属イオンの析出量に比べてかなり小さくなる場合もあることが分かった。したがって溶液 pH や金属イオン濃度・種類により $Si-O^-$ サイト数がどのように変化するかを基礎に解釈すれば統一的に腐食現象が解釈できると言える。 $Si-O^-$ サイト数を調べる簡便法としては電位差滴定法が有効であり、詳しい定量法としては XPS が有効であることが分かった。

謝 辞 本研究において XPS による表面分析実験はテイカ株式会社の名木田正男氏、黒瀬雅弘氏、岡 英雄氏に御協力頂きました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Takeda, Y. Sakamoto and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 36-40 (1999) [in Japanese].
- 2) R. O. James and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 42-52 (1972).
- 3) R. O. James and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 53-64 (1972).
- 4) R. O. James and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 65-81 (1972).
- 5) Y. Teng, S. Takeda, Y. Yonemoto and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 1037-41 (1999) [in Japanese].
- 6) I. Tari and S. Takeda, Reports of the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology, 55, 329-34 (1989) [in Japanese].
- 7) S. Takeda, *Hyomen*, 37[2], 117-30 (1999) [in Japanese].
- 8) T. Sasaki, M. Kawaguchi, M. Yamane and Y. Suginoara, *J. Japan Institute of Metals*, 45, 790-96 (1981).
- 9) Y. Miura, T. Nanba, S. Matsumoto and A. Osaka, *New Glass*, 12[1], 50-60 (1997) [in Japanese].
- 10) A. C. Lasaga, *Rev. Mineral.*, 31, 23-86 (1994).