種々の pH に調整した水溶液に浸漬したソーダ石灰ガラス表面の AFM による形状観察

武田真一・和田隆二郎[†]・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

AFM Observation of Change in Surface Roughness of Soda-Lime Silicate Glass in Aqueous Solutions with Various pHs

Shin-ichi TAKEDA, Ryujiro WADA[†] and Isao TARI

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

The morphology change on glass surface caused by localized corrosion was studied for soda lime silicate glass using an atomic force microscope (AFM). AFM observation was carried out on the glass surfaces after immersion in aqueous solutions with various pHs and for various immersion times. Observation of crack tip morphology was also made for the surface of soda lime silicate glass after indentation. It is shown that surface roughness does not change in the pH range from 1.0 to 10.2, and abruptly increases at a pH 11.7, increases with increasing the immersion time. Stress corrosion around the crack tip was observed at pH 11.7, but not at pH 2.0. XPS results proved that the morphology change on glass surface caused by localized corrosion arises from the sorption of K^+ ion existing in the test solution.

[Received May 17, 1999; Accepted November 8, 1999]

Key-words : Glass, Atomic force microscopy, Surface roughness, Vickers indentation, Aqueous solution, pH

1. 緒 言

シリカを主成分とするガラスは水溶液の pH が10を超すと急激にその溶解量が増大する¹⁾。一般に溶解量をガラスの化学的耐久性の指標として用いる場合には、表面が一様であると仮定するか、あるいはいろいろな部分からの局所的な溶解が平均化されたものと見なして得られた溶解量の値を解釈する。したがって、このような溶解量の測定からは表面で局所的に進行する溶解過程や溶解による表面形状変化についての情報は得られない。しかしながら、ニューガラス製品の品質に大きな影響を及ぼす腐食は一樣に進行するようなものではなく局所的に進行するものであることからその評価法や対策法の確立が望まれている²⁾。そこで本報ではガラス表面で局所的に進行する腐食に対して、種々の pH に調整した水溶液にガラス試片を浸漬し、その表面観察を原子間力顕微鏡 (AFM) により行い、局部腐食による表面形状変化に及ぼす pH の影響を調べた。表面形状変化を調べる際、走査型電子顕微鏡 (SEM) に比べ AFM は垂直方向の分解能がとくに優れているので溶解したときの微小な凹凸の変化を検出できる。したがってガラス板表面から溶液中に溶け出すケイ酸イオン量が極めて少ない溶解の初期段階でも形状変化を検出できる可能性がある。しかしながら、腐食過程の経時変化や pH 依存性を AFM で調べたり、その結果を光電子分光法により得られた結果と対比して腐食機構の検討を行った報告は著者が調べた限りでは見当たらなかった。更にクラック先端のように応力が印可された部分で腐食がどのように進行しているかも興味ある現象であるが、このことに関する報告はまだ行われていないようである。そこで本報では AFM の特徴を活かし、腐食がどのような過程を経て進行するのかを表面形状変化から検討し、その機構を明らかにすることに重点を置いた。

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た。試片は厚さ1.2~1.5 mm のガラス板から7×7 mm の大きさに切り出し、蒸留水で洗浄したのち、25±2°C に保たれたデシケーター中で乾燥を行い、浸漬実験に供した。

2.2 試験溶液の調製

浸漬実験のうち pH を系統的に変える実験に用いる水溶液の調製は、まず0.01 mol/dm³ の KNO₃ を含む pH 4 の硝酸酸性の水溶液を調製し、それに希硝酸あるいは水酸化カリウムを添加して所定の pH になるように調整した。なおそれぞれの水溶液の pH 調整にはガラス電極 pH メーター (東亜電波工業製, HM-26S 型) を用いた。

2.3 腐食実験

腐食実験はガラス/水溶液界面の状態を変化させた条件下で行うため、種々の pH に調整した水溶液で行った。蒸留水で洗浄後、真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた試片を25±2°C に保った種々の試験溶液30 cm³ に所定時間浸漬し水溶液から取り出した後、真空乾燥機中で乾燥させ AFM による観察及び XPS による分析を行う直前までデシケーター中に保存しておいたものを試料とした。

2.4 AFM による表面観察

原子間力顕微鏡による表面観察には、市販の装置 (Nano-Scope II, Digital Instruments 社製) を用いた。その際、カンチレバーは Si₃N₄ 製のものを使用した。表面観察は室温 22~24°C, 相対湿度43~54% の環境下で行った。また、表面粗さの評価は5組の高低差の平均値である R_z をガラス上の任意の場所15箇所について求め、その R_z の平均値を各条件下での表面粗さの指標とした。

更に応力が表面層に存在すると腐食も進行しやすいことから、ビッカース圧子押し込み法により荷重9.8 N でガラス板に微小クラックを誘起させ、前報^{3),4)}と同様のクラック成長実験を行い、そのときの表面形状変化も調べてみた。実験は微小ク

[†] Now with Maxell Corporation of America, 22-08 Route 208, Fair Lawn, NJ, 07410 USA

Fig. 1. AFM images of the surface of soda-lime silicate glass (a) exposed to air (22–24°C, relative humidity 43–54%), immersed in aqueous solutions at (b) pH 1.0, (c) 2.0, (d) 4.0, (e) 6.5, (f) 9.1, (g) 10.2 and (h) 11.7, respectively.

ラックをガラス板表面に導入したのち、試片を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に保った pH 2.0 及び 11.7 の水溶液 30 cm^3 に 24 h 浸漬し、乾燥後に観察を行った。

2.5 X線光電子分光法 (XPS) による表面分析

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。分析用の試料については pH をあらかじめ 2.0 と 11.7 に調整しておいた $0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{KNO}_3$ 水溶液 30 cm^3 に $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ に切り出したソーダ石灰ガラスを $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件で 24 h 浸漬し、取り出した後に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。深さ方向の分析の際にはアルゴンイオンによるエッチングを 4 min ずつ 9 回行い、元の表面とエッチングを行った面のそれぞれについて分析を行った。エッチング速度は SiO_2 換算で 5

nm/min であった。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補正を行ったうえで求めた。

3. 結果及び考察

3.1 局部腐食による形状変化

洗浄、乾燥後のソーダ石灰ガラスを大気中 (室温 $22 \sim 24^\circ\text{C}$, 相対湿度 43–54%) で観察したときの表面形状のイメージ像を図 1 (a) に、またガラス試片を種々の pH に調整した水溶液に 24 h 浸漬し、乾燥した後の表面形状のそれを図 1 (b)–(h) に示す。pH が 1.0 から 10.2 まではとくに大きな変化は見られないが、シリカの等酸点である pH 2 のとき凹凸が小さく、この pH から離れるに従って部分的にはあるが表面の

Fig. 2. Average roughness R_z of the surface of soda-lime silicate glass as a function of pH.

凹凸が大きくなった部分が徐々に増えていることが分かる。この傾向はガラス表面上の任意の15個所について粗さの平均値 R_z を pH に対してプロットした図 2 から明らかに認められる。とくに pH 11 を超えると表面の凹凸が激しくなり、表面状態が大きく変化していることが分かる。

次に、腐食が時間の経過とともにどのように進行していくのかを明らかにするために、ほとんど腐食が進行しない pH 2.0 と激しく腐食される pH 11.7 の二つの条件に対して表面形状の時間経過を調べてみた。その結果を図 3 に示す。pH 2.0 の場合 (図 3(a)~(d)) には 5 h 浸漬後の (d) でわずかに表面形状に変化が現れているが、pH 11.7 の場合 (図 3(e)~(h)) には時間の経過とともに表面の凹凸が粗くなっていることが分かる。とくに pH 11.7 で見られる経時変化で特徴的なところは、表面上に存在する凸な部分の数が時間とともに溶けて少なくなるのではなく、徐々にその数が増えてゆくとともにその大きさも大きくなっている点である。通常、溶解は平坦な部分よりもとがった部分で起こりやすいと言われているので⁵⁾、平坦

Fig. 3. AFM images of the surface of soda-lime silicate glass immersed in aqueous solutions at pH 2.0 and 11.7 as a function of immersion time; (a) pH 2.0, 1 min, (b) pH 2.0, 5 min, (c) pH 2.0, 10 min, (d) pH 2.0, 5 h, (e) pH 11.7 1 min, (f) pH 11.7, 5 min, (g) pH 11.7, 10 min, (h) pH 11.7, 5 h.

Fig. 4. AFM images of the surface of soda-lime silicate glass, on which Vickers indentation was performed and microcracks were induced in aqueous solutions at (a) pH 2.0 and (b) pH 11.7.

な部分からシリカ成分が溶け出し、鋭角にとがった部分に選択的に析出したとは考えにくい。

3.2 クラック形状観察

応力が表面に存在するときの腐食過程における表面形状変化の観察結果を図4に示す。pH 2.0ではクラック先端部でとくに著しく溶解が起こっているようには見えないが、pH 11.7では明らかにクラック先端部に山状に盛り上がった部分が見られ、化合物の生成に伴う局所的形状変化が起こっていることが分かる。応力が残存している部分だけが選択的に腐食が起こり、溶解が進行すると仮定すると、クラックのまわりがほかの部分より低くなったり、クラックの幅が広がり深さが増しているはずである。しかしながら、クラック先端の右側から先端部に近いところに山状に盛り上がった部分が見られるので、この図からは少なくとも先端部で化合物が形成されたように見える。ただしpH 11.7のときのクラック左側に見られる凸部はカンチレバーの走査方向を変えた実験結果から判断すると、カンチレバーがクラックの溝の部分の横切るときに生じたノイズと考えられる。

3.3 ガラス表面での形状変化の原因

ガラス表面の形状は溶液のpHに依存して変化することが分かったので形状変化と腐食との関係を考察してみる。まずガラス表面の形状変化に関してはpH 11を大きく超えると著しい変化が見られたがそれ以下のpH域では大きな形状変化は観察されなかった。一般にシリカ成分はpHの低い場合でも少量であるが溶解し、pHの上昇とともにその量も増大し、pH 10を超えると急激に増大することが知られている¹⁾。また、ケイ酸の溶存状態もpHに依存し、pH 11まではケイ酸モノマーとし

て、pH 11を超えるとダイマーやそれ以上のポリマーとして存在することが報告されている^{1),5),6)}。したがって今回の観察結果から判断するとケイ酸がポリマーとして大量に溶解するpH域では表面形状にも変化が認められ、モノマーとして少量溶解するpH域では顕著な形状変化は認められなかったと言える。以後、ポリマーを含んだ溶け方を分解、モノマーとして溶ける場合を溶解と呼ぶことにして両者を区別して扱うことにする。図3の結果からはとくに凸な部分が時間の経過とともに増大していたので分解だけでこのような形状変化が起こったとは考えにくい。著者らは先にシリカが本来溶けにくいpH 3の水溶液中でも Al^{3+} イオンが共存すると水熱条件下ではカオリナイトが生成することの原因を検討し、その理由として温度の上昇とともにシリカ表面に水酸化アルミニウムが析出し、それがシリカと複合化することで元のシリカ表面の酸・塩基的特性が変化し分解したためであると結論づけた⁷⁾。本報で対象としている系にも同様の機構が適用できると仮定すると、表面形状が著しく変化することや $\text{pH} > 11$ の領域になると不連続的に激しくポリマーの状態で分解が起こることはシリカとある金属イオンとの間で複合化が起こったためであると説明される。そこで次節ではこの仮説の検証を行う。

3.3.1 表面形状変化に及ぼす K^+ イオン濃度の影響

pHを2.0と11.7にそれぞれ調整した $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/dm}^3$ KNO_3 水溶液に24 h浸漬しておいたソーダ石灰ガラス板を洗浄、乾燥（真空乾燥機中、室温 $22 \sim 24^\circ\text{C}$ ）後、観察したときの表面形状のイメージ像を図5に示す。pHが2.0の場合（図5(a)~(c)）には KNO_3 濃度が変化してもとくに大きな形状変化は見られないが、pHが11.7の場合（図5(d)~(f)）には 0.001 mol/dm^3 から 0.01 mol/dm^3 に濃度が上がると凸部分が多くなり、更に濃度が上がると凹凸の差は小さくなるが全体的に表面組織が粗くなったように見える。このような形状変化はガラス表面のほかの多くの部分でも観察されたので、これらのことから KNO_3 濃度を高くしていくと表面に多くの K^+ イオンが吸着あるいは収着して形状変化に影響を及ぼすことが確認できた。とくに 0.1 mol/dm^3 のときには凹凸の差が逆に小さくなっていったのは、吸着又は収着が進行すると吸着又は収着部分が分解して凸部分が崩れ、そのために表面組織の粗くなった部分が増えたためと思われる。ここで吸着と収着の二つの言葉を用いたが、それは次の理由による。一般に吸着は溶質が固体表面に取り去られる現象に対して用いられ、吸収は固体表面ではなく内部に取り去られる現象、収着は吸着と吸収が同時に起こる現象に使われる⁸⁾。表面形状の観察実験だけでは K^+ イオンが吸着したのかあるいは収着したのかは断定できない。そのため二つの可能性があることから両方の表現を用いた。

3.3.2 XPSによる表面分析

溶液のpHが11.7のとき時間の経過とともに表面に凸な部分が徐々に多く、また大きくなっていったことは溶解や分解だけでなく表面に化合物が形成される過程も同時に起こっていたためであることが3.3.1項の結果から明らかとなった。この化合物の形成が K^+ イオンの吸着又は収着によって引き起こされたことはガラス表面がpH 2以上では水酸基からの H^+ イオンの解離によって負に帯電している⁹⁾ことから支持される。

K^+ イオンが吸着しているのかあるいは収着しているのかを実験的に直接立証するためXPSにより表面元素分析を行った。分析用の試料は 0.1 mol/dm^3 KNO_3 を含むpH 2.0と11.7の水溶液 30 cm^3 に24 h、板状のソーダ石灰ガラスを浸漬し、取り出した後に真空乾燥器中で乾燥したものをを用いた。その結果を図6に示す。pH 2.0の溶液に浸漬したソーダ石灰ガラスで

Fig. 5. AFM images of the surface of soda-lime silicate glass immersed in aqueous solutions; (a) 0.001 mol/dm³KNO₃, pH 2.0, (b) 0.01 mol/dm³KNO₃, pH 2.0, (c) 0.1 mol/dm³KNO₃, pH 2.0, (d) 0.001 mol/dm³KNO₃, pH 11.7, (e) 0.01 mol/dm³KNO₃, pH 11.7, (f) 0.1 mol/dm³KNO₃, pH 11.7.

Fig. 6. Depth profile of soda-lime silicate glass immersed in aqueous solutions containing 0.1 mol/dm³KNO₃ at (a) pH 2.0 and (b) pH 11.7.

は、Kは最表面近くでごく少量しか検出されなかったが pH 11.7の溶液に浸漬した試料からはKが検出され、しかも最表面だけでなく深さ方向にも分布していることが分かった。したがってK⁺イオンは吸着ではなく、収着していることが判明した。更に最表面でのO1sシグナルをローレンツ分布関数に従ってピーク分離を行ってみるとpH 11.7のO1sシグナルで

はO⁻やO²⁻のピークがpH 2のときに比べてかなり多く存在していることが分かった(図7(a), (c)参照)。ガラス試料を水溶液につけるとガラス表面の組成や状態は内部のそれ(図7(b), (d)参照)とは異なり、シリカ成分に富むゲル層が形成されていることがピーク分離したときのO⁻のピークの減少から分かる。しかもO²⁻のピークはK⁺-O-K⁺のような両側に金属イオンを配位している場合のピーク位置に対応しているので¹⁰⁾、単にK⁺イオンが収着しているのではなく、ケイ酸イオンの網目構造を切断するようにK⁺イオンが侵入していることを示唆している。また、深さ方向にもK⁺イオンがある程度分布していることから網目構造中にかなりの量のK⁺イオンが入り込みSi-O-Si結合を切断したり、表面ゲル層に分解の前駆現象としてのシリカの長範囲構造での変化を生じさせたりしているものと推察される。

4. まとめ

原子間力顕微鏡を用いてガラス表面での局部腐食に及ぼすpHの影響を調べ、以下のことが明らかになった。

(1) pHが1.0から10.2まではガラスの表面形状にとくに大きな変化は見られないが、pH 11を超えると急激に表面の凹凸の様子が変化していることが分かった。

(2) pH 11.7の場合、時間の経過とともに表面が粗くなり、表面上にある凸部の数と大きさが徐々に増大してゆくことが認

Fig. 7. O1s photoelectron spectra for soda-lime silicate glass immersed in solutions containing 0.1 mol/dm³KNO₃. (a) pH 2.0, top surface, (b) pH 2.0, bottom surface (sputtering time: 36 min), (c) pH 11.7, top surface, (d) pH 11.7, bottom surface (sputtering time: 36 min).

められた。このことから表面に化合物がいったん形成され、その化合物が変化する過程を経て腐食が進行することが示唆された。

(3) 腐食に及ぼす応力の影響については、pH 11.7でクラック先端部が顕著に変化していることが分かった。

(4) XPSの結果より表面で形成される化合物は溶液中に添加したK⁺イオンによるものであることが立証できた。高pH域でのケイ酸イオンの溶解・分解現象はこのK⁺イオンの収着により表面構造の変化が誘起され、分解が生じたものであると推察される。

謝 辞 本研究においてAFMによる表面形状観察については岡山セラミックスセンターの装置を使用させて頂きました。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。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) G. B. Alexander, W. M. Heston and R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **58**, 453-55 (1954).
- 2) Heisei 3 nendo Tsushosangyosho Kogyogijutsuin-itaku

Ceramics kei Sinsozai no Seinohyoka no Hyojunka ni Kansuru Chosakenkyu (New Glass), Kagakuteki Taikyusei Sokuteiho Chosaiinkai Hokoku, New Glass Forum (1992) [in Japanese].

平成3年度通商産業省工業技術院依託セラミック系新素材の性能評価の標準化に関する調査研究 (ニューガラス), 化学的耐久性測定方法調査委員会報告, 社団法人ニューガラスフォーラム (1992).

- 3) S. Takeda and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 31-35 (1999) [in Japanese].
- 4) S. Takeda, Y. Sakamoto and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 36-40 (1999) [in Japanese].
- 5) R. K. Iler, "The Chemistry of Silica," John Wiley & Sons, Inc. (1979) pp. 49-54.
- 6) G. B. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5655-57 (1953).
- 7) Y. Akiyama, S. Takeda and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 433-36 (1999) [in Japanese].
- 8) T. Keii, "Kyuchaku," Kyoritsu-Zensho, **157** (1965) p. 1. 慶伊富長著, 「吸着」, 共立全書157 (1965) p. 1.
- 9) S. Takeda, S. Nakada and I. Tari, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **99**, 141-45 (1991) [in Japanese].
- 10) Y. Kaneko and Y. Suginoara, *J. Japan Institute of Metals*, **41**, 375-80 (1977) [in Japanese].