水溶液中でのガラスの応力腐食に関する界面化学的研究 (第1報)

—pHの影響—

武田 真一・中田 慎二・田里伊佐雄

(岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1)

Surface-Chemical Study on Stress Corrosion of Glass in Aqueous Solutions (Part 1)

—Influence of pH—

Shin-ichi TAKEDA, Shinji NAKADA and Isao TARI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University,)
(3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700)

Post-indentation slow crack growth in soda-lime-silica glass in various aqueous solutions was investigated. Measurements of crack length and streaming potential at the glass/solution interface were carried out in order to understand the mechanism of slow crack growth of glass. The crack growth depended on the pH of electrolyte, and was enhanced by the change of pH from 1 to 10. This behavior was in good agreement with the prediction obtained from the charged state at the interface. These results were discussed in terms of the charged state at glass/solution interface and its effect on the stress corrosion reaction in electrolytes.

[Received March 4, 1989; Accepted June 23, 1989]

Key-words : Soda-lime-silica glass, Microcrack, Slow crack growth, Surface chemistry

1. 緒 言

ガラスやセラミックスにおける Slow Crack Growth (以下 SCG と略す) は疲労破壊と密接に関係し、ガラス等の材料の強度を劣化させる原因となっている^{1)~4)}。従来よりこのクラックの成長過程は、応力腐食反応により支配されると考えられ、その反応のメカニズムを理解する試みがなされてきた^{5)~11)}。

ガラスにおける SCG は主に環境中に含まれる水分が侵食化学種として作用するために起こるものと考えられており^{5)~11)}、Charles と Hillig は材料と侵食化学種との反応に対して、反応速度論を基礎に説明を試みた⁶⁾。一方、Wiederhorn らはクラック成長挙動を理解する目的で破壊力学的な手法を導入し、クラック先端の応力とクラック成長速度との関係を明らかにした^{7), 12)}。また、Hirao と Tomozawa はクラック先端の曲率が鈍化したとき、クラック成長速度がどのように変化するかを種々の溶媒中で調べた^{13), 14)}。更に Michalske らは応力腐食に対して分子論的な考え方を試み、水以外の侵食化学種の場合にも適用できる応力腐食のメカニズムを提案した^{9)~11)}。しかしながら真空中で応力腐食が起こる現象¹⁵⁾や、侵食化学種である H_2O あるいは OH^- がどのようにしてクラック先端の結合を切断するのかを十分に明らかにできる理論はまだ提案されていない。著者らはガラスのような環境からの影響を大きく受ける材料の強度設計

を行うには、SCG を制御する物理化学的界面状態を理解し、そのような状態に起因する破壊を避ける条件を探ることが必要であると考えている。そのためには SCG が起こるようなガラス/水溶液界面の物理化学的状态を理解することが必要であると考えた。腐食現象は応力腐食現象も含めて本質的にはガラス/水溶液界面での状態変化の一種であると考え、その表面の物理化学的状态は応力腐食と深く関わることを予測される。

一般に界面化学では、金属酸化物/水溶液界面の状態が水溶液の組成により大きく変化することが知られている¹⁶⁾。そこで本研究ではガラス/水溶液界面の状態を知る手段として流動電位法を用い、界面のキャラクタリゼーションを行い、クラック成長との関係を界面化学の立場から検討した。本報は、その第一報として、水溶液の pH により界面の状態を系統的に変化させてクラック成長実験を行った結果について報告する。

2. 実 験

2.1 ガラス試料

試料としては市販のソーダ石灰ガラス(松浪硝子工業製)を用いた。流動電位の測定及びクラック成長実験の測定には厚さが 1.2~1.5 mm の板状試料を用いた。また溶解実験には同じ組成のガラスを -149~+280 メッシュに粉碎、分級し、電気炉中でアニールしたものを

いた。

2.2 試験溶液の調製

流動電位の測定、クラック成長実験、及び溶解実験に用いる水溶液を次のようにして調製した。

(1) 水溶液の pH は、希硝酸あるいは水酸化カリウム水溶液を用いて所定の値になるように調整した。

(2) 流動電位の測定に用いた溶液は 10^{-3} mol/dm³ (M) の硝酸カリウム水溶液に希硝酸あるいは水酸化カリウムを加えて pH を調整した。

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, HM-26S 型) を用いた。

2.3 流動電位の測定

流動電位法により pH 1 から 13 の領域でガラス板/水溶液界面に生じる流動電位を測定した。本研究では電位の符号が反転する pH (等電点) を求めることを目的としているので、 ξ -電位には換算せずに測定した電位の値を用いた。

2.4 クラック成長実験

クラック成長実験はガラス/水溶液界面の状態を変化させた条件で行うため、種々の pH に調整した水溶液中で行った。クラックは微小硬度計によって、ピッカース圧子をガラス板表面に押し込むことにより発生させた。この微小クラックは荷重を除いたのちも残留応力によりとくに水分を多く含んだ環境では緩やかに成長するので^{17)~19)}、この微小クラックを導入した試片を種々の試験溶液に浸漬し、その間に成長したクラック長さの差により成長挙動を比較した。

図1に試験溶液中でのクラック成長の測定手順を示す。まず大気中で試片表面に微小硬度計 (松沢精機 DMH-2 型) により、ピッカース圧子を荷重 1 kgf (9.8 N)

で 15 秒間押し込んで垂直クラックを発生させ、荷重を除いたのちに垂直クラックが所定の長さ (95 μ m) になった時点で種々の pH に調整した水溶液中に試片を入れ、水温を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、所定の時間静置した。その後、大気中に試片を取り出して、濾紙で水分を取り除き、クラック長さを測定した。クラック長さの測定はそれぞれの条件につき、約 35 点ずつ行い、その平均値を算出した。

2.5 ガラスの溶解実験

ガラス粉末 0.2 g を試験溶液 50 ml 中に入れ、水温を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、24 時間静置した。そこから上澄液を採取し、モリブデンブルー法により溶液中に溶け出したシリカ成分の定量を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ガラス/水溶液界面のキャラクターゼーション

界面化学の分野では難溶性の金属酸化物が水溶液に接すると、酸化物/水溶液界面はプロトンを経由して平衡状態に達し、正あるいは負の帯電状態を取ることが知られている¹⁶⁾。本研究で用いたソーダ石灰ガラスも難溶性の金属酸化物とみなすと、同様の取り扱いが可能である。したがって、水溶液の pH を変化させることによって、ガラス表面の帯電状態を変化させることが可能である^{20)~22)}。図2に流動電位法により測定した流動電位と水溶液の pH の関係を示す。図より、電位がゼロとなる pH が求まる。この点は等電点と呼ばれ、見掛け上、帯電していない点である。この図では pH が約 2~2.5 のところに等電点があることがわかる。これまでもガラスの等電点は Jednacak²⁰⁾ や Horn ら^{21), 22)} によって測定されているが、ソーダ石灰ガラスの等電点は Horn らによれば、pH 2~2.5 と報告されており²²⁾、著者らの結果とはほぼ一致した値を示している。等電点はこれまで界面

Fig. 1. Measurement of slow crack growth in soda-lime-silica glass in aqueous solutions.

Fig. 2. Streaming potential as a function of pH for soda-lime-silica glass in aqueous solutions.

の帯電状態の変化を表す特性値として界面のキャラクタリーゼーションを行うために用いられてきた^{16), 23)}。ここではこの特性値を中心にガラス/水溶液界面の状態を論ずることとする。

応力腐食を支配する最も基本的なパラメーターとして破壊エネルギーがある。これをクラックが緩やかに成長するために必要なエネルギーと考え、界面の力学的性質と界面化学で用いられてきた特性値である等電点を関係づけて解釈することができる。すなわち、界面エネルギーは破壊エネルギーの一部として含まれており、ガラス/水溶液界面の帯電状態により変化するので^{24), 25)}、界面の帯電状態は破壊エネルギーと関係づけることができる。したがって界面の帯電状態を特性づける等電点を力学的パラメーターとして用いることが可能となる。

一方、Ahmed は金属酸化物の試料として hematite を用いて接触角の測定実験を行い、等電点で最大値をとることを確認している²⁶⁾。接触角は固/液の界面エネルギーと Young の式により関係づけられることより、等電点で接触角は最大値をとり、界面エネルギーは最大となる。ソーダ石灰ガラスの場合、等電点が pH 2 付近にあるので、 $\text{pH} \approx 2$ で最も界面エネルギーが大きく、等電点から離れるに従って、小さくなっていくと予測できる。流動電位の測定に用いた水溶液には 10^{-3} M の硝酸カリウムが含まれているが、1 価-1 価電解質の場合には等電点の値にほとんど影響がないので^{27), 28)}、ガラス/水溶液の界面エネルギーの観点からは、クラックは $\text{pH} \approx 2$ で最も成長しにくく、その両側で成長しやすくなると予測することができる。

3.2 クラックの成長挙動

3.2.1 クラック成長の経時変化

図 3 は種々の pH に調整した水溶液中でのクラックの大きさと試片を浸漬した時間との関係を示したものである。それぞれのプロットは測定値の平均を示し、測定値のばらつきは約 $\pm 2\%$ であった。浸漬時間が約 5 分まではどの pH でもクラックの大きさに有意な差はなく、ほぼ同じような成長挙動をしている。その後、pH の小さいものほど早い時間から成長が徐々に小さくなり、最終的には、それぞれの pH で有意な差が現われている。また、pH が 10.5 までの範囲で pH が大きいほどクラックはよく成長し、24 時間後にはほとんど成長は認められなくなる。したがって、このような水溶液中でのクラックの成長は 24 時間ではほぼ定常状態近くまで達していると考えることができる。この図からクラック成長速度を算出すると、クラック成長の初期段階（除荷 1 分後）では、約 10^{-7} m/s であり、終期段階（除荷 24 時間後）では約 10^{-11} m/s であった。以上のことから残留応力がかなり緩和されてクラックの成長速度が遅くなったときに、pH による影響が大きく現われ、それぞれの pH で異なった定常状態に近づき、ほぼ成長が止っていると見なせる。このことはガラス/水溶液の界面エネルギーが pH により異なっていることと対応している。本研究では SCG に及ぼす pH の影響を調べることが目的としているので試片の浸漬時間としては 24 時間とし、その時点でのクラックの長さを比べることとする。

3.2.2 クラック成長に及ぼす溶液 pH の影響

図 3 で示したクラック成長と pH の関係がよくわかる

Fig. 3. Crack length as a function of immersion time for soda-lime-silica glass in aqueous solutions.

Fig. 4. Crack length as a function of pH for soda-lime-silica glass in aqueous solutions.

ように、それぞれの pH に調整した水溶液中での 24 時間後のクラック成長の結果を図 4 に示す。この場合もそれぞれのプロットは測定値の平均を示し、測定値のばらつきは約±2%であったので、浸漬溶液の pH の影響を明らかに受け、クラックの成長には有意な差のあることがわかる。

クラック長さは pH 2 付近で最も小さく、pH 4~10 の範囲では pH が大きくなるにつれて、成長の仕方が pH 2 のときよりも大きくなっている。しかし pH 10 を境に、クラック長さは小さくなっている。ここで pH=1 のときのクラックの大きさが顕著には大きくなっていないが、pH 1~10 の範囲での結果はガラス/水溶液界面の状態からの予測とほぼ一致しており、水溶液中でのクラックの成長は界面状態と関係し、等電点で界面エネルギーが最も大きくなり、クラックの成長が最も小さくなったといえる。逆に、等電点から離れるに従って界面エネルギーは小さくなり、その分だけクラックはよく成長している。したがって界面の状態（界面エネルギー）によりガラスの力学的性質が支配されていることがわかる。

このように固/液界面の帯電状態により固体の力学的性質（特に硬度）が変化するような効果は Rebinder 効果と呼ばれている。近年では主に Westwood や Latanision らが摩耗や研削の基礎研究として実験を行い、硬度と帯電状態の間に関係があることを確認している^{29), 30)}。

次に水溶液の pH が 10 以上の場合について考察を行う。この pH 領域での結果は等電点を中心とした界面の

Fig. 5. Silica dissolved as a function of pH for soda-lime-silica glass in aqueous solutions.

帯電状態からの予測に反している。この原因について、ソーダ石灰ガラスは塩基性水溶液中で溶解することからガラスの溶解と関係があるのではないかと考え、クラック成長実験と同様に、水溶液の pH を変化させてソーダ石灰ガラスの溶解実験を行った。その結果を図 5 に示す。明らかにクラックの成長の小さくなった pH 領域 (pH > 10) で溶解が顕著に起こっていることがわかる。このことから、この領域でクラック成長は溶解と関係していることがわかる。これまでもクラック成長とクラック先端での溶解現象の関係については Tomozawa ら、ならびに Lawn らの研究グループにより検討されているが^{17), 31)}、まだ一致した結論は得られていない。この両者がどのように関係しているかについては現段階ではわからないが、pH 10 以上でのガラス/水溶液界面の状態については次のように考えている。

ガラスの帯電状態とクラック成長の関係を等電点を基に議論する場合、ガラスを難溶性の金属酸化物と見なし、帯電状態を支配する化学種としてはプロトンを考えている。pH が 10 以上の場合には、ガラスの溶解が顕著に起こっていること、図 2 で流動電位の値が小さくなっていることから、この領域ではガラス表面の状態が pH < 10 の場合に比べて大きく変化していると考えられる。したがって、pH > 10 の領域では水溶液の pH だけで表面の物理化学的状态を論じることはできない。この点についてはプロトン以外のイオンによるガラスの表面状態への影響、ガラスの溶解量とクラック成長の関係を詳細に検討する必要がある。

4. 結 言

ガラス試料としてソーダ石灰ガラスを選び、ガラスの応力腐食反応に及ぼす pH の影響を界面化学の立場から検討した。その結果、SCG は水溶液の pH により影響を受けることがわかった。すなわち、ソーダ石灰ガラスの等電点でクラックは最も成長が抑えられ、pH が等電点から離れるに従って大きく成長していた。この結果はガラス/水溶液界面の状態変化と対応しており、クラック成長はガラス/水溶液の界面エネルギーにより支配されていることが明かとなった。しかしながら、pH > 10 の領域でクラックの成長が抑えられる原因についてはガラスの溶解を考慮して更に詳細な実験を行い、検討する必要がある。

文 献

- 1) E. B. Shand, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 52-60 (1954).
- 2) R. E. Mould and R. D. Southwick, *ibid.*, **42**, 582-92 (1959).
- 3) R. E. Mould, *ibid.*, **44**, 481-91 (1961).
- 4) D. Kalish and B. K. Tariyal, *ibid.*, **61**, 518-23 (1978).
- 5) S. M. Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics" Vol. 4, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press, New York (1978) pp. 549-80.
- 6) W. B. Hillig and Charles, "High Strength Materials", Ed. by V. F. Zackey, J. Wiley & Sons, New York (1965) pp. 682-705.
- 7) S. M. Wiederhorn and H. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 192-97 (1973).
- 8) C. J. Simmons and S. W. Freiman, *ibid.*, **64**, 683-86 (1981).
- 9) T. A. Michalske and S. W. Freiman, *Nature.*, **295**, 511-12 (1982).
- 10) T. A. Michalske and S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 284-88 (1983).
- 11) T. A. Michalske and B. C. Bunker, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2686-93 (1984).
- 12) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 407-14 (1967).
- 13) M. Tomozawa and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids.*, **95/96**, 149-60 (1987).
- 14) K. Hirao and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 377-82 (1987).
- 15) S. M. Wiederhorn, H. Johnson, A. M. Diness and A. H. Heuer, *ibid.*, **57**, 336-41 (1974).
- 16) 例えば, G. A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177-98 (1965).
- 17) B. R. Lawn, K. Jakus and A. C. Gonzalez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 25-34 (1985).
- 18) 宮田 昇, 武田真一, 神野 博, 材料, **35**, 138-44 (1986).
- 19) N. Miyata, S. Takeda and H. Jinno, *J. Non-Cryst. Solids.*, **95/96**, 1047-54 (1987).
- 20) J. Jednacak V. Pravdic and W. Haller, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 16-23 (1974).
- 21) J. M. Horn, Jr. and G. Y. Onoda, Jr., *ibid.*, **61**, 272-78 (1977).
- 22) *idem.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 523-27 (1978).
- 23) 平井竹次, 田里伊佐雄, "化学総説 No. 7, 分子レベルからみた界面の電気化学", 日本化学会編 (1975) pp. 111-32.
- 24) S. M. Ahmed, *Can. J. Chem.*, **44**, 1663-70 (1966).
- 25) *idem.*, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3546-55 (1969).
- 26) S. M. Ahmed, "Oxides and Oxide Films", Vol. 1, Ed. by J. W. Diggle, Marcel Dekker, New York (1972) p. 485.
- 27) H. J. Modi and D. W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.*, **61**, 640-43 (1957).
- 28) G. R. Wiese and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 427-33 (1975).
- 29) A. R. C. Westwood and R. M. Latanision, "The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing", Ed. by S. J. Schneider, Jr. and R. W. Rice, *Nat. Bur. Stand. Spec. Pub.*, **348**, 141-54 (1972).
- 30) M. V. Swain, R. M. Latanision, and A. R. C. Westwood, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 372-76 (1975).
- 31) S. Ito and M. Tomozawa, *ibid.*, **62**, 368-71 (1982).