論文特集「無機材料の化学」

(日本化学会誌, 1981, (9), p.1481~1485)

© 1981 The Chemical Society of Japan

ケイ酸塩ガラスの硫化水素による応力腐食反応

(1981 年 3 月 30 日 受理)

曾我 直弘*・森 寛爾・平尾 一之

硫化水素雰囲気下で、石英ガラスおよびソーダ石灰ガラス中のクラック速度を応力、温度、濃度の関数として測定し、ケイ酸塩ガラスの硫化水素による応力腐食反応を検討した。水蒸気による応力腐食反応にくらべ、反応速度は遅いが、反応次数は同様に 1 であることがわかった。硫化水素による応力腐食反応の見かけの活性化エネルギーのうち、応力に依存しない成分は石英ガラスでは 37 kcal/mol, ソーダ石灰ガラスでは 27 kcal/mol となり、水蒸気の場合よりもそれぞれ数 kcal ずつ大きい値となった。石英ガラスとソーダ石灰ガラスのこの活性化エネルギーの差は、結合力の弱い網目修飾イオンの存在による構成原子の結合力の違いに、また腐食物質としての水蒸気と硫化水素の差はこれらの気体分子の大きさと極性の違いに起因させることができるが、腐食反応自体には本質的な差は認められなかった。

1 緒 言

石英ガラスやソーダ石灰ガラスは常温において粘度がきわめて高いため、応力を加えても塑性変形を示さず、弾性変形を行なっている途中で何の前ぶれもなく破壊する¹⁾。破壊は固体内の原子間結合を切って新しい表面をつくる現象とみなすことができるので、原子間結合力の強い物質ほど破壊に対する抵抗力、つまり強度が大きいはずである。原子間結合力の点からみると、Si-O 結合はきわめて強く、したがって石英ガラスは高い強度をもつと予想されるが、実際にはこのようにして推定された理論値の数十分の 1 から数百分の 1 の応力によって破壊する。これは、ガラスの表面層に微細なきずが存在し、その先端において外部からの応力が原子間結合を切り、新しい表面をつくる程度にまで拡大されるためであるという Griffith の理論²⁾により説明されている。

このような脆性材料は応力を一定にたもつとき、時間とともにひずみが変わるという塑性を示さないで、応力-ひずみ曲線あるいは強度は負荷条件に依存しないはずである。しかしながら、ガラスでも瞬間的には破壊しない応力を加えて長時間放置すると破壊するという、いわゆる静的疲労現象が見いだされている^{3)~5)}。この静的疲労現象が雰囲気との相互作用であることは古くから提唱されていたが、Charles と Hillig らは定量的に雰囲気、とくに水蒸気とガラスの反応速度の応力依存性を表わす応力腐食理論

を反応速度論をもとに展開している⁶⁾⁷⁾。

一方、破壊力学によると、固体中のきずの先端付近の応力状態は 3 種類の応力拡大係数 K_I によって表わすことができる。ガラスなどの弾性体中のきずの進展には、事実上そのうちの一つである開口様式のモード I に相当する K_I のみを考慮すればよいので、ガラス中のきずの先端に働く応力の大きさは K_I に比例すると考えてよい。Wiederhorn は、ガラス板にあらかじめ既知の長さのクラックを入れ、荷重を加えたときのクラック進展速度 v を種々の温度のもとで測定するとともに、試料の形状、クラック長および荷重から K_I を計算し、 K_I - v 関係を求めた⁸⁾。

その結果、クラック速度は三つの特徴的な領域に区別されることを見いだした。 K_I 値の低い第 I 領域ではクラック速度が K_I に依存するとともに、雰囲気条件によって支配され、Charles と Hillig により提唱された応力腐食反応が起こる。第 II 領域はより高い K_I の領域であるが、反応速度の増大にくらべクラック先端への腐食物質の輸送が間に合わないため、 K_I 値への依存性が現われない。さらに K_I の大きい第 III 領域ではクラック速度はふたたび K_I 依存性を示すが、応力腐食反応速度よりもきわめて速いため雰囲気の影響が現われない。Wiederhorn はこの第 I 領域の測定結果をもとに、板ガラスの水蒸気による応力腐食反応の反応次数は水蒸気圧が高いときには一次反応であるが、水蒸気圧が低くなると 1/2 次反応になると結論した。

著者らは既報⁹⁾において、水蒸気圧が低いときに 1/2 次反応となるのは、第 II 領域のように不活性気体中での水分子の拡散が遅

京都大学工学部工業化学科, 606 京都市左京区吉田本町

- 1) F. P. Mallinder, F. P. Proctor, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 91(1964).
- 2) A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 221, 163(1920).
- 3) L. Grenet, *Bull. Soc. Encour. Ind. Mat.*, 4, 839 (1899).
- 4) T. C. Baker, F. W. Preston, *J. Appl. Phys.*, 17, 162 (1946).
- 5) R. E. Mould, R. D. Southwick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 542, 582(1959).

- 6) R. J. Charles, *J. Appl. Phys.*, 29, 1549, 1554(1958).
- 7) W. B. Hillig, R. J. Charles, "High Strength Materials", John Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y. (1965) p. 682.
- 8) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 407 (1967).
- 9) N. Soga, T. Okamoto, T. Hanada, M. Kunugi, *ibid.*, 62, 309(1979).

いたためであると指摘し、水蒸気以外の気体を含まないときには水分子の平均自由行程と拡散係数がともに2ケタほど大きくなり、その結果、反応次数はつねに1次反応となるとともに反応速度も2ケタほど速くなることを明らかにした。

本研究は無機材料の強度と応力腐食に関する研究の一環として均一な組成の石英ガラスおよびソーダ石灰ガラスを用い、水蒸気と同じような挙動をすると考えられる硫化水素雰囲気下でのクラック速度を調べ、水蒸気雰囲気下の結果と比較し、硫化水素による応力腐食反応を明らかにすることを目的とした。なお、硫化水素雰囲気下における無機材料の応力腐食についての報告は、現在までのところまったく行なわれていない。

2 実 験

2.1 実験装置

硫化水素以外の気体をできるだけ含まない条件下で実験を行なうために、ダブルトーション用四点荷重装置を図1のようにガラス製ベルジャーの中に組み込んだ。油回転ポンプを用いて 10^{-2} Torr (1.333 Pa) に減圧後、ベルジャー内に硫化水素を導入し、ソープションポンプにより圧力調節を行なった。系内の圧力は Pirani 真空計により測定した。

四点荷重装置は図2のように、試料台、ロードセルおよび負荷用駆動システムからなり立っている。試料台は幅 30mm、長さ 50mm、厚さ 10mm のステンレス鋼ブロックに、中心が 18mm 離れるようにV字型の溝を設け、その上に2本のステンレス鋼丸棒を乗せたものである。下面にも中心にV字型溝を設け同じく丸棒を置き、4個の荷重点に均一に力が加わるように自己調節できるようにした。試料台の下部には電熱ヒーター板を貼り付け、試料台を通して試料の加熱を行なった。試料の温度をできるだけ均一にたもつために試料を取り囲むようなガラス板製の箱型おおいを設けた。

ロードセルは市販のボタン型のもので最高負荷 10kg、精度 0.1% のものを用いた。ロードセルの一方は後述のマイクロメーターの先端に、もう一方は2個のボールベアリングを埋め込んだ黄銅ブロックに接合した。2個のボールベアリングの間隔は 6.8 mm で、四点荷重の内側の荷重点である。ロードセルの出力は時間の関数としてペンレコーダーを用いて記録した。なお出力の校正は分銅を用いて行なった。

負荷用駆動システムは図2のようにネジマイクロメーター、ウォームギヤおよびパルスモーターを組み合わせたもので、外部からパルスを送ることにより荷重点の位置を $0.01\mu\text{m}$ まで制御できる。

2.2 試 料

実験には両面を光学研磨した幅 30mm、長さ 100mm、厚さ 1 mm の石英ガラスおよびソーダ石灰ガラス板を用いた。板の幅 30mm の中間にガラスカッターで傷をつけたのち、適当な三点荷重を加え、20mm 程度の長さのクラックをあらかじめ生じさせた。このように作製した試料を四点荷重装置に装備し、所定の圧力および温度が達成されたのを確かめたのち、 $0.1\mu\text{m/s}$ の定歪速度で負荷を行なった。クラック長が 20mm を越えた適当な時点でパルスモーターを停止し、荷重変化を時間の関数として記録し、緩和曲線を得た。また、クラック速度を求めるために、緩和開始および終了時におけるクラック長を光学的方法により測定

Fig. 1 View of the set up for testing stress corrosion of glass plates in various environmental conditions

A : Micrometer, B : Pulse motor, C : Load cell, D : Glass specimen, E : Supporting block

Fig. 2 Close-up of the four point bending apparatus used for double torsion technique

A : Load cell, B : Cover, C : Ball bearings, D : Glass specimen, E : Roller, F : Adhesive heater

した。なお、石英ガラスでは試料を予熱しない場合には吸着水の影響が現われたので、荷重装置に装備したのち 70°C まで予熱を行なった。

2.3 解析法

試料幅 W 、厚さ d の試料中に荷重点から a の長さのクラックが存在するとき、その先端での応力拡大係数 K_I は荷重点に掛かる応力 P とつぎのような関係にある¹⁰⁾。

$$K_I = \frac{P \cdot W_m}{d^2} \left\{ \frac{3(1+\nu)}{W} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 ν は試料物質の Poisson 比、 W_m は曲げモーメントの腕の長さである。一方、荷重点での試料に垂直方向の変位を y とすると、実験的に次式が成立する。

$$y = P(Ba + C) \quad (2)$$

ここで、 B および C は定数である。緩和曲線の開始時と終了時を添字 i および f で示すと、クラック速度 v は上式を使うとつぎのようになる。

$$v = -\frac{P_i}{P^2} \left(a_i + \frac{C}{B} \right) \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

ただし, $C/B = (P_f a_f - P_i a_i) / (P_i - P_f)$ である。したがって, 緩和曲線と緩和前後におけるクラック長から, 任意の P , または K_I に対するクラック速度を求めることができる。

一般に図式微分により dP/dt を求めると誤差が大きいので, 緩和曲線の P を t の初等関数の組み合わせで表現し, 微分で求めることが好ましい。しかし実際に広い範囲にわたって表現することができないので, 本研究ではつぎのような積分型の数値解析を用いた。

まず, クラック速度の対数は狭い範囲で K_I に対し一次関数であると仮定すると, (3)式の積分から次式が成立する。

$$t = -P_i \left(a_i + \frac{C}{B} \right) \int \{ P^2 \exp(\alpha P + \beta) \}^{-1} dP + C_0 \quad (4)$$

ここで, α および β は一次関数の P に対する比例係数および定数項, C_0 は積分定数である。1回の緩和曲線につき 10~30 点程度の時間荷重座標をチャートから読み取り, これを計算用データ点とした。計算は連続したデータ点 5 点について定数 α および β をパラメーターとして緩和曲線と一致させるように定め, その中央の点についてクラック速度を求めた。この操作を順次くり返し, 各 K_I 値に対応するクラック速度を計算したが, その計算曲線の算出のための積分は Simpson 法を用い, その増分はおよそ $40 \text{ Nm}^{-3/2}$ 程度とした。得られたクラック速度 v は $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ m/s}$ の範囲である。この範囲を越えるクラック速度も緩和曲線から求めることができるが, データ解析上の誤差が増大するので, 本実験では採用しなかった。

3 結果と考察

3.1 濃度依存性

硫化水素 0.1~1 Torr の雰囲気下で, 石英ガラスを 41°C にたもった場合のクラック速度 v と K_I との関係を図 3 に示した。

応力腐食反応が支配するクラック速度は Wiederhorn や Charles らによれば次式のような Arrhenius 型の速度式で表現される¹¹⁾。

$$v = \frac{A x^n}{n} \cdot \exp \left\{ \frac{-E^* + b K_I}{RT} \right\} \quad (5)$$

ここで, x は雰囲気中の腐食物質の濃度, n は応力腐食反応の反応次数, E^* は応力腐食反応の活性化エネルギー, R は気体定数, T は温度, A および b は実験から求まる定数である。この式から, 応力腐食反応の反応次数は T および K_I 一定の条件下で x と v の関係を求めるか, または T および v 一定の条件下で x と K_I の関係を求めることにより実験的に決めることができる。ここでは図 3 のように K_I 一定の条件に対する広い範囲の v の実測値が不足していることを考慮して, 後者の v 一定の条件から反応次数を求めることにした。

この場合, (5)式の b がほぼ同じ値を示す領域で比較する必要がある。図 3 の K_I - v 曲線でこの条件をできるだけ満たす v の値として $6.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ を選び, K_I と x との関係を調べた。その結果を図 4 に示すが, 図中には反応次数を 1/2, 1, 2 と仮定

Fig. 3 Relationship between crack velocity and stress-intensity factor for fused silica at 41°C in various H_2S gas environments

$\text{H}_2\text{S}(\text{Torr})$:

○; 0.2, ●; 0.4, △; 1.0

Fig. 4 Relationship between stress-intensity factor and H_2S gas pressure for fused silica at crack velocity of $6.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$

The number near the slope of triangles indicates the order of chemical reaction corresponding to the slope between K_I and $\log x$.

して, $6.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ に対する b の平均値から, (5)式を用いて求めた $\log x$ と K_I の勾配も同時に示してある。実験値を通る直線の勾配が反応次数 1 の勾配とほぼ等しいことから, 石英ガラスに対する硫化水素の応力腐食反応の反応次数は水蒸気の場合と同様, 1 であることがわかる。

3.2 温度依存性

硫化水素 1 Torr の雰囲気下での石英ガラスおよびソーダ石灰ガラスの K_I - v 曲線の濃度依存性を図 5 および図 6 に示す。いずれのガラスも温度が上昇するほどクラック速度が増すことがわかる。

Charles らによれば, (5)式のように外部から加えられる応力は腐食反応の見かけの活性化エネルギーを下げるように働くと考えられている⁷⁾。上に述べたように反応次数 n は 1 として取り扱ってよいから, 一定濃度におけるクラック速度の温度依存性は次

11) S. M. Wiederhorn, L. H. Bolz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 543(1970).

Table 1 Activation energy for stress corrosion of glass by H_2S and H_2O

Glass	Gas	Activation energy E^* (kcal/mol)	Reference
Fused silica	H_2S	38	This study
Soda-lime silicate	H_2S	27	This study
Fused silica	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq.})$	33	Wiederhorn et al. ⁽¹¹⁾
Soda-lime silicate	H_2O	23	Evans ⁽¹⁰⁾

Fig. 5 Relationship between crack velocity and stress-intensity factor for fused silica at various temperatures in 1 Torr H_2S Temp. ($^{\circ}\text{C}$):

○; 26.0, ●; 37.5, △; 50.0

Fig. 6 Relationship between crack velocity and stress-intensity factor for soda-lime silicate glass at various temperature in 1 Torr H_2S Temp. ($^{\circ}\text{C}$):

○; 17.3, ●; 27.2, △; 37.4, ▲; 53.1, ◇; 64.9

式で与えられる。

$$RT \ln \frac{v}{A'} = c K_I - E^* \quad (6)$$

定数 A' を適当に選ぶことにより、すべての測定値は一つの直線で表わすことができるので、まず相関係数を最大にするように A' を求め、つぎに E^* を計算した。その結果を表1に示した。表1には比較のためにソーダ石灰ガラスおよび石英ガラスと水蒸

気との応力腐食反応について報告されている値を示してある。

E^* の値は、いずれのガラスにおいても硫化水素雰囲気の方が水蒸気雰囲気よりも大きい。これは硫化水素分子が水分子よりも極性に乏しく、 SiO_2 を主体とするケイ酸塩ガラスとの親和性がより低いためと考えられる。

一方、 E^* とガラス組成との関係については、ソーダ石灰ガラスに対する E^* は石英ガラスに対する E^* よりも小さい。これは石英ガラスでは Si-O 結合のみからなる網目構造を形成しているのに対し、ソーダ石灰ガラスでは網目構造の中に Na^+ または Ca^{2+} が存在し、これらのイオンと結合する酸素は非架橋酸素としての性格をもち、その結合力は弱いことと関係があるように思われる。つまり、ソーダ石灰ガラスを構成している結合の強さは石英ガラスにくらべ大きな分布を示すとともに、平均値としても低い値となるので、同じような反応過程が支配する反応を考えると、ソーダ石灰ガラスの場合の活性化エネルギーが低くなることは理解できる。

3.3 水蒸気と硫化水素の比較

水蒸気雰囲気下でのソーダ石灰ガラスのクラック速度は 1 Torr, 25°C , $6 \times 10^5 \text{ Nm}^{-3/2}$ の条件では 10^{-4} m/s であった⁹⁾。同じソーダ石灰ガラスについて、図6から同じ条件でのクラック速度を求めると約 $2.5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ となり、数十分の1だけ遅くなることがわかる。いいかえると、同じクラック速度を得るためには、硫化水素の場合には大きな応力を加える必要がある。

クラック先端において応力腐食反応が起こるためには、水蒸気あるいは硫化水素のような腐食物質の分子がクラック先端に輸送されることが必要である。輸送機構としては、クラックにより生じた空間を拡散する体積拡散とクラック表面を伝わる表面拡散とが考えられるが、その機構についてはいまだ明らかでない。しかし、いずれの場合でも反応が起こる場所では、クラックの開口により伸ばされた原子間距離が気体分子の大きさに応じた程度になることが必要と考えられる。すなわち、気体分子が大きいほどクラック先端のガラスの結合距離を伸ばす必要があり、他の条件が同じであればその応力拡大係数は大きな値になると予想される。硫黄原子および酸素原子の原子半径は、それぞれ $1.85 \text{ \AA}$ および $1.40 \text{ \AA}$ であって、水素原子との結合距離も同様に異なる。同じ速度で反応を起こさせるために硫化水素が水蒸気にくらべ、大きな K_I を必要とするのはこのことと関係すると思われる。

いずれにせよ、硫化水素によるケイ酸塩ガラスの応力腐食反応は、水蒸気による場合にくらべ反応速度は遅く、また活性化エネルギーも大きいけれども、上に述べたような硫化水素分子と水分子の大きさおよび極性の違いを考慮に入れると、腐食反応は本質的に類似していると考えられる。

本研究は、文部省科学研究費（一般研究B, 447057）と旭硝子工業技術奨励会研究助成金によったものであり、ここに謝意を表します。

Special Articles on

Chemistry of Inorganic Materials

Stress Corrosion of Silicate Glasses by Hydrogen Sulfide

Naohiro SOGA*, Kanji MORI and Kazuyuki HIRAO

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University; Yoshida Honmachi, Sakyo-ku,
Kyoto-shi 606 Japan*

The crack velocity in fused silica and soda-lime silicate glass was determined at 17~64°C in various H₂S gas environments from 0.1 to 1 Torr by means of the double torsion technique, in order to clarify the mechanism of stress corrosion reaction between H₂S and stressed glass. The chemical reaction was found to be the first-order reaction similar to that between H₂O and stressed glass, although the reaction rate with H₂S was much slower than that with H₂O. The activation energy of the reaction was 38 kcal/mol between H₂S and fused silica and 27 kcal/mol between H₂S and soda-lime silicate glass. These values were higher than those with H₂O by several kcal, and this difference was attributed to the difference in size and polarization between H₂S and H₂O molecules. However, the mechanism of stress corrosion of silicate glasses by H₂S was essentially the same as that by H₂O.