

## 300℃の高圧水蒸気中における石英ガラスの腐食挙動

小田耕平\*、高田勝美\*、吉尾哲夫\*\*

### Corrosion Behavior of Silica Glass in High-Pressure Water Vapor at 300℃

K. Oda\*, K. Takata\*, T. Yoshio\*\*

(Received October 29, 1996)

Corrosion behavior of silica glass was investigated in high-pressure water vapor and water at 300℃. A linear weight loss in water vapor and a parabolic weight loss in water were observed. The weight loss for the former was larger than that for the later. The fracture strength of the corroded silica glass increased with the content of molecular water in the glass. The strength reduction was observed for the corroded silica glass after dehydration at 400℃ for 1 day.

Key words : Autoclave, FT-IR, Fracture strength, Hydrothermal treatment, Dehydration

#### 1. 緒言

構造用セラミックスは、優れた熱的・機械的性質を有することから、苛酷環境下における金属材料に替わる省エネルギー・省資源型の構造材料として期待されている。蒸気タービン、地熱発電、軽水型原子炉の冷却器等において耐食・耐摩耗性が要求されるメカニカルシール、ポンプや伝熱機器などへの適用に際しては、その基本的環境である高温高圧の水や水蒸気存在下での材料の腐食が重要な課題となっている。我々は、構造用セラミックスの高温高圧水中における腐食と環境強度に関する研究を行っている [1]。非酸化物セラミックスである窒化ケイ素は、高温高圧水中での酸化反応によりSiO<sub>2</sub>が生成し液中に溶出する腐食 [2] が、酸化物セラミックスであるムライトではSiO<sub>2</sub>の溶出とAlOOHが生成する腐食 [3] が進行し、いずれも腐食による強度劣化が認められることが明らかとなってきている。一方、熱水と共存する水蒸気中における構造用セラミックスの腐食に関する研究例は極めて少ないのが現状である。わずかに窒化ケイ素やムライトセラミックスの水蒸気腐食に関する研究 [4] はあるが、その腐食挙動の詳細については不明な点が多い。これらのセラミックスに共通する成分としてのSiO<sub>2</sub>の高温高圧の水蒸気中での腐食に関しては、石英ガラスの飽和水蒸気処理に関する研究 [5] が友沢らによって行われているが、処理温度、充填率などの実験条件が異なるため直接の比較検討が困難である。そこで本研究では、窒化ケイ素やムライトの300℃の水蒸気中での腐食挙動を検討するための基礎的知見を得るため、SiO<sub>2</sub>の単成分からなる石英ガラスの300℃の水蒸気中における腐食試験を行い、腐食反応機構の解明及び腐食による環境強度の検討を行った。

\*米子工業高等専門学校物質工学科、683 米子市彦名町4448

\*\*岡山大学環境理工学部環境物質工学科、700 岡山市津島中2-1-1

\*Department of Materials Science, Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi 683,

\*\*Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 2-1-1, Tsushima Naka, Okayama-shi 700

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料

試料としてJIS-R 1601に準拠して曲げ強度試験用に鏡面研磨された2×4×37mmの市販の石英ガラスを用いた。試料の特性値を表1に示す。

### 2. 2 腐食試験

試料をアセトン中で超音波洗浄し乾燥放冷後、精密天秤で重量を精秤した。腐食試験中、試料が常に水蒸気に接して水には接しないようにTi製オートクレーブ内のテフロン製支持台に試料を設置した。蒸留水の体積とオートクレーブ内の空隙容積の比(充填率)を10、50%として、300℃、1～

10日間の水蒸気腐食試験を行った。また、充填率を50%とした300℃の高温高压水中での腐食試験も行った。それぞれの実験は各3回ずつ行い、その平均値を用いた。

### 2. 3 評価

腐食試験後、試料を乾燥後、デシケーター中で放冷し重量を測定した。腐食前後での試料の単位面積当りの重量変化を腐食減量の実測値 $\Delta W/A_{obs}$ (以下、 $\Delta W_{obs}$ )とした。腐食試験後の溶液中のSi濃度をICP-AESにより測定し、次式から腐食減量の計算値 $\Delta W/A_{cal}$ (以下、 $\Delta W_{cal}$ )を求めた。

$$\Delta W/A_{cal} = M(\text{SiO}_2)/M(\text{Si}) \times C \times 100/1000/A$$

C: 溶液中のSi濃度( $\mu\text{g/ml}$ )、M(Si): Siの原子量

M(SiO<sub>2</sub>): SiO<sub>2</sub>の式量、A: 試料の幾何学的表面積( $\text{cm}^2$ )

腐食試験後、試料のXRD測定と試料のFT-IR測定を行った。オートグラフを用いて各腐食条件毎に試料3本の室温での4点曲げ強度をJIS-R 1601に準拠して測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 重量変化と時間の関係

腐食前後での重量変化から求めた重量変化の実測値 $\Delta W_{obs}$ と時間の関係を図1に示す。図1には、ICP分析による溶出液のSi濃度から求めた腐食減量の計算値 $\Delta W_{cal}$ も合わせて示した。いずれの試料も腐食により減量を示し、水蒸気中では腐食減量は時間と共に直線的に増加し、水中では放物線的に増加する傾向を示した。水蒸気中では充填率が大きい方が腐食速度が大きくなり、充填率が同条件では水蒸気中の方が水中よりも腐食速度が大きくなった。 $\Delta W_{obs}$ と $\Delta W_{cal}$ がほぼ一致していることから、腐食減量はSiO<sub>2</sub>の減量に起因していることが分かった。

腐食後の試料表面のXRD回折の結果から、

Table 1 Characteristics of the sample

Density	( $\text{g/cm}^3$ )	2.22
Bending strength	(MPa)	92
Vickers hardness	(GPa)	5.0

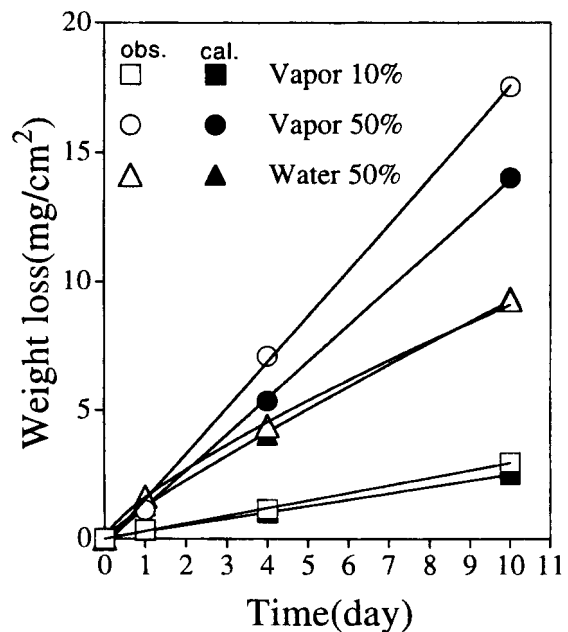
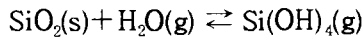
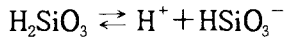
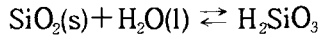


Fig. 1 Weight loss for the sample treated in water vapor and water as a function of time

非晶質特有のブロードな回折を示したことから試料表面に結晶性の物質は生成しないことが分かった。直線的な減量傾向を示す水蒸気中での腐食反応は、反応生成物の化学種の分析を行っていないため明らかではないが、Chengらの高圧下での石英と水蒸気の反応 [6] において気相生成物である  $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$  が生成することから、本実験の高温高圧水蒸気下においても、以下に示す反応で進行していると考えられる。



放物線的な減量傾向を示す水中での腐食反応は、石英と水の反応 [7] と同様に試料と水の反応により生成するケイ酸イオン ( $\text{HSiO}_3^-$ ) が溶出する以下の反応で進行していると考えられる。



同じ充填率の場合、水蒸気は水より分子運動が盛んなため水蒸気中の方が水中よりも腐食速度が大きくなると考えられる。さらに、水蒸気中では生成する気相の  $\text{Si}(\text{OH})_4$  は速やかに拡散し水中に溶解するのに対し、水中では  $\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{HSiO}_3^-$  の拡散が律速となってくる。水蒸気中では腐食反応が直線則に従っていることから、反応速度定数を直線の傾きより求めた。反応速度定数は充填率10%では  $0.30 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$ 、50%では  $1.45 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  となり、充填率による反応速度への影響が認められた。Chengらは石英と水蒸気の反応において水蒸気分圧が影響すると報告している [6] が、本実験ではオートクレープ内の圧力が測定できなかつたため水蒸気分圧の影響について言及はできない。また、空気の水への溶解など共存する空気の影響も考えられるため、今後さらに検討する必要がある。

図2にすでに報告 [4] した窒化ケイ素、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) の  $300^\circ\text{C}$  の水蒸気中及び水中での腐食減量と時間の関係を示す。腐食減量の値は  $\text{SiO}_2$  の重量分率で割り規格化した。窒化ケイ素やムライトも石英ガラスと同様に腐食により減量を示し、水蒸気中では重量変化が直線則に従い、水中では放物線則に従っている。また、充填率が同条件では水蒸気中の方が

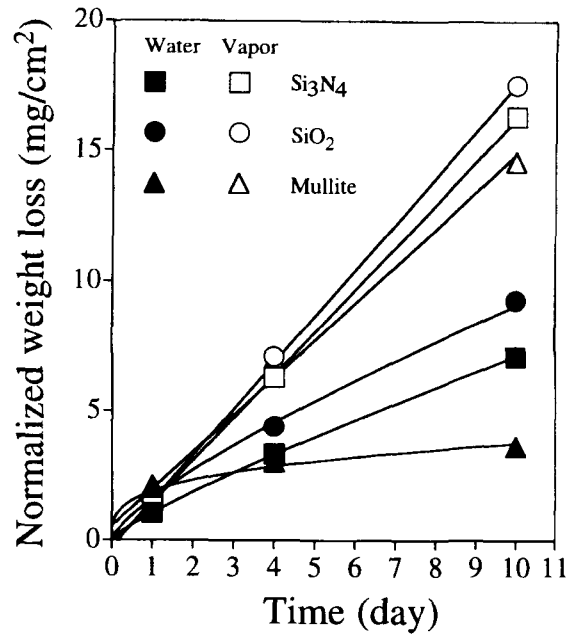


Fig. 2 Normalized weight loss for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics,  $\text{SiO}_2$  glass, and mullite ceramics treated in water vapor and water as a function of time

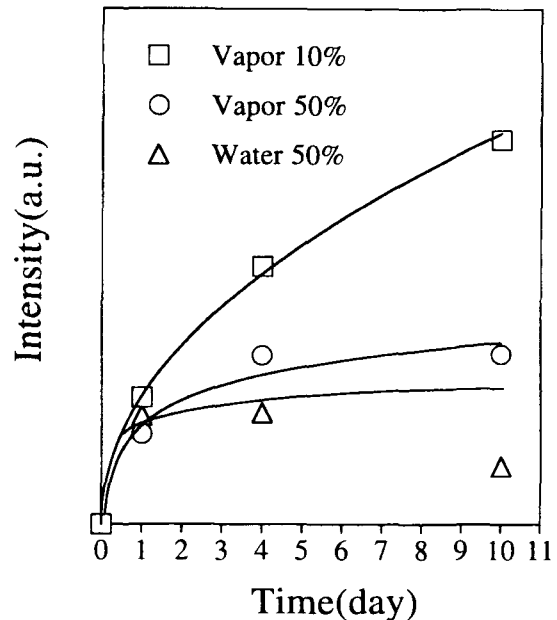


Fig. 3 The intensity for absorbance peak of  $\text{H}_2\text{O}$  for  $\text{SiO}_2$  glass treated in water vapor

水中よりも腐食速度が大きくなっている。腐食生成物などの二時的な影響が少ない腐食初期段階において、腐食減量がいずれの結果もほぼ同じであることから、腐食速度は $\text{SiO}_2$ の腐食反応速度により決定されるが分かった。

### 3. 2 腐食後の試料のFT-IR測定

試料中への水の侵入についてFT-IRを用いて検討を行った。未処理の試料には $3670\text{cm}^{-1}$ 付近にシラノール ( $\text{SiOH}$ )基によるOHの吸収のみで $\text{H}_2\text{O}$ の存在は認められなかった。しかし、腐食後の試料には $3400\text{cm}^{-1}$ 付近に $\text{H}_2\text{O}$ の吸収が認められた。この結果は、友沢らの $250^\circ\text{C}$ の飽和水蒸気処理した石英ガラス試料に $\text{H}_2\text{O}$ が存在しているとする報告 [5] と同じであった。各腐食条件においてFT-IRスペクトルの $3400\text{cm}^{-1}$ 付近の水の吸収ピークの面積強度をとり、面積強度と腐食時間の関係を調べた結果を図3に示す。試料中の水の量はいずれの腐食条件でも腐食時間と共に増加し、その後飽和する傾向を示した。

### 3. 3 腐食による強度変化

腐食後の試料の4点曲げ強度測定の結果を図4に示す。腐食後の強度はいずれも腐食の進行に伴い上昇し、その後飽和する傾向を示した。各腐食条件において、前述のFT-IRでのガラス中の水の量と強度上昇の傾向とよく対応していることから、試料中への水の侵入によりガラスの粘性が低下するため試料表面の亀裂の鈍化あるいは微細な組織での塑性変形が起こり、破壊靱性が向上したものと考えられる。

強度変化についてさらに検討するため、 $300^\circ\text{C}$ 、4日間水蒸気処理した試料を、 $400^\circ\text{C}$ 、1日間熱処理して試料中の水を脱水し強度を測定した結果を図5に示す。また、脱水前後でのFT-IRスペクトルを図6に示す。脱水後の強度は、脱水前の強度上昇に比べ約半分程度となった。脱水前後でのFT-IRスペクトルから、脱水後の試料中の水は、かなり減少しているが、未処理の試料と比較すると幾分水の吸収が認められた。一方、友沢らは $250^\circ\text{C}$ で水蒸気処理した試料をさらに $250^\circ\text{C}$ で5時間脱水して、その強度を測定しており、強度の低下が認められないことを報告している。ガラス中の水は、加熱により $600^\circ\text{C}$ くらいまで脱水が続くといわれてい

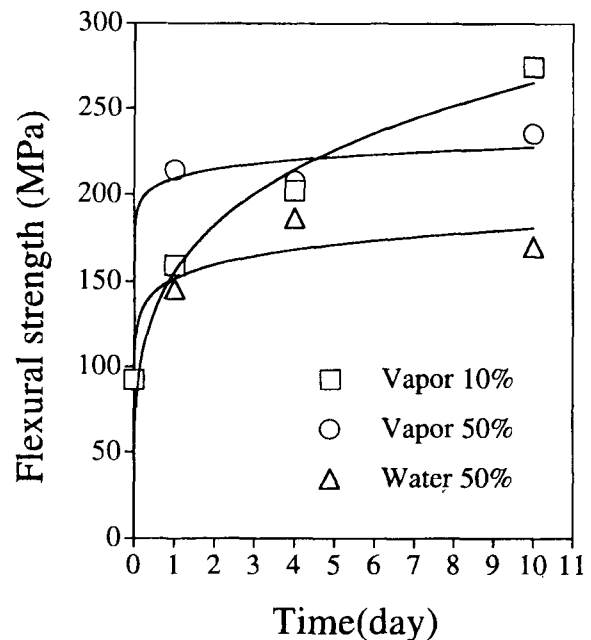


Fig. 4 Flexural strength for the sample treated in water vapor and water as a function of time

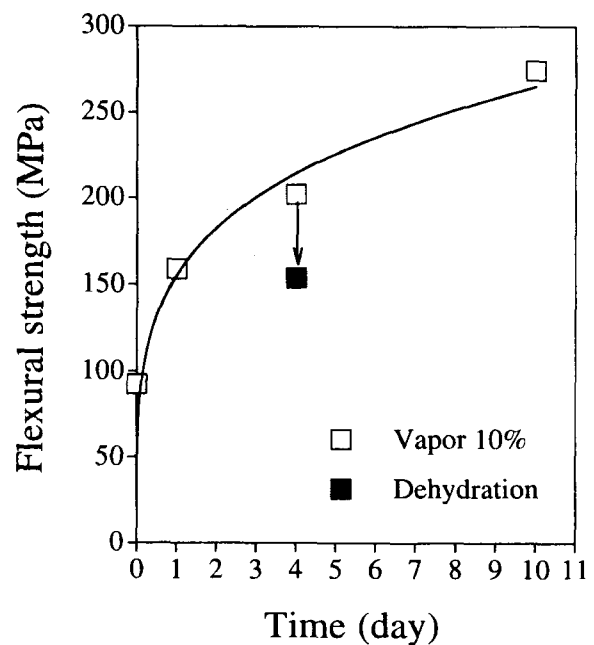


Fig. 5 Flexural strength for the sample treated in water vapor and then heated  $400^\circ\text{C}$  for 24hr

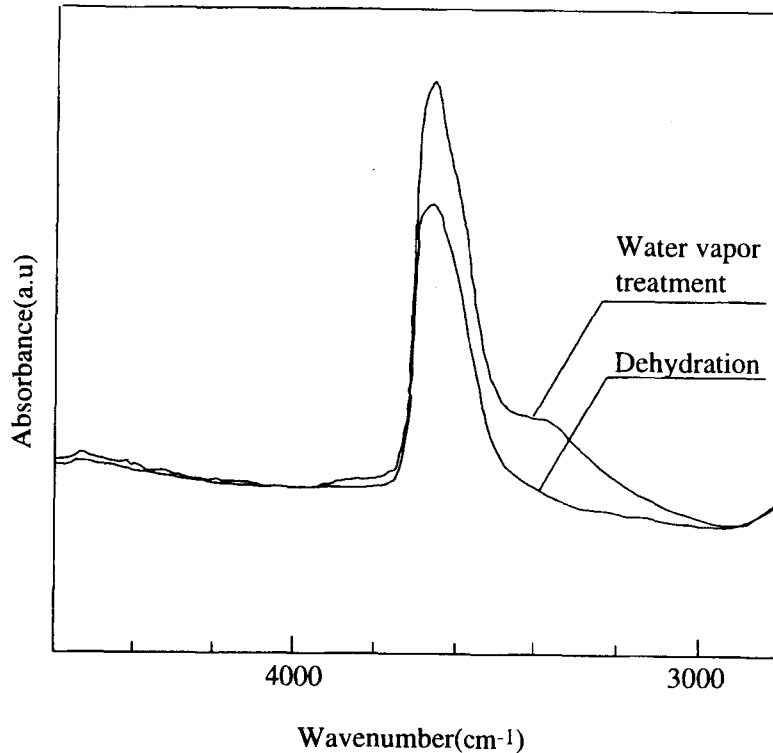


Fig. 6 FT-IR spectra for the sample treated in water vapor and then heated 400°C for 24hr

ることから、幾分かの水の残存しているため強度が低下しないのであろう。本実験での脱水前後での試料の重量変化率は約8%で、かなりの水がガラス中に存在していたことから、強度上昇には水が関与していると考えられる。

#### 4. 結論

石英ガラスを用いて300°Cの水蒸気中及び水中における腐食試験を行い、以下の結論を得た。

- 1) 石英ガラスの腐食反応は水蒸気中では表面化学反応律速で、水中では拡散律速で進行した。
- 2) 同じ充填率の場合、水蒸気腐食の方が水熱腐食よりも腐食速度が大きくなった。
- 3) 腐食後の試料の強度の上昇は、試料中への水の拡散によるガラスの粘性の低下が原因であると考えられた。

#### 5. 参考文献

- [1] 吉尾哲夫, 「金属」臨時増刊号, 3, 39-54(1993)
- [2] T. Yoshio and K. Oda, "Ceramic Transactions", 10, 367-386(1990)
- [3] 吉尾, 小田, 末益, 河野, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 668-674 (1992)
- [4] 末益猛, 岡山大学工学研究科修士学位論文(1991)
- [5] H. Li and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, 168, 287-292(1994)
- [6] M. Cheng and I. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 62, 593-596(1979)