

## 分子軌道法を用いたガラス表面の応力腐食の研究

○高木宏哲、内田希

長岡技術科学大学（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡 1603-1）

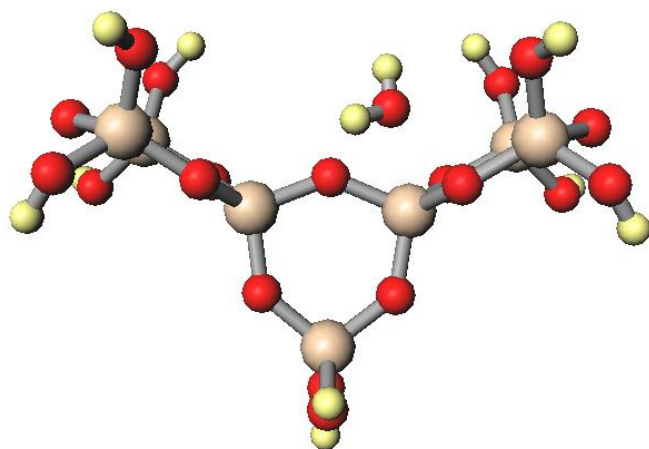
## [緒言]

ガラスの経年化による強度低下は低速クラック伸長が原因とされている。従来から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てきた。応力腐食とは、ガラスと浸食化学種とが接触した際に生じる腐食が応力により促進される現象であり、主に環境中に含まれる水分がガラスと加水分解反応し、低速クラック伸長が起こる。この応力腐食反応は応力と亀裂進展速度、環境因子に対する実験や研究は頻繁になされているが、反応メカニズムを理解する試みは多くなされてはいない。また分子レベルでの現象解析は、対象の小ささゆえに実験レベルで行うには困難が伴う。そこで分子軌道法により、ガラス亀裂先端部で起こる応力腐食現象を再現し、反応メカニズムの解明を試みた。

## [方法]

シリカガラスの応力腐食機構は Michalske、Freiman によって次の三つの段階を経ると考えられている。第一段階：SiO<sub>2</sub> ガラス表面の亀裂先端部で、引張り応力により歪んだシロキサン結合(Si-O-Si)に対し、H<sub>2</sub>O 分子の酸素の孤立電子対が一方の Si と相互作用し、水素が架橋酸素の孤立電子対と水素結合を形成する。第二段階：H<sub>2</sub>O の酸素から Si に電子移動が起こり、同時に H<sub>2</sub>O の水素が架橋酸素に移動する。これにより水分子が分解され、2つのシラノール基が形成される。第3段階：水を形成していた酸素と架橋酸素に移動した水素の水素結合が切れ、それぞれ独立した2本のシラノール基が形成される<sup>(1)</sup>。

この反応機構に基づき、Fig.1 のようなシリカガラスクラスターに水分子を近づけて加水分解反応を再現した。クラスターの歪みをもって応力を表現し、各応力での活性化エネルギー変化を比較した。



## [結果]

PM5を用いて計算した結果、シリカガラスクラスターの加水分解反応を再現できた。また歪みが大きくなるにつれて活性化エネルギーが低下した。水分子の2量体が加水分解に関与する計算も行ったが、もう一方の水分子の影響は認められなかった。

今回は非経験的分子軌道法により、電子相関を考慮した計算結果を発表する。

Fig.1 シリカガラスクラスター Si<sub>7</sub>H<sub>19</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O

1) Freiman.S.W, Michalske.T.A, Nature 295 (1982) 511.