

ガラス表面の応力腐食の研究3

高木宏哲、○内田 希

長岡技術科学大学 物質・材料系(〒940-2188長岡市)

1. 緒言

酸化物ガラス表面に存在する亀裂は、空気中に水が存在するとき、比較的小さな応力で低速成長する。これは一般に応力腐食とよばれる現象で、引っ張り応力下でガラスと浸食化学種が接触した際に腐食が促進されるというものである。応力腐食は工学的な研究がさかんに行われているが、その本質を理論的な視点から追求する研究は多くはない。

本研究ではガラスの応力腐食現象を量子化学計算によって解析することにより、その本質を明らかにすることを目的としている。今回は特に、ガラスは水中でより割れやすいという実験的事実から、水分子間での電荷移動（電子の融通）効果が加水分解反応を加速させるのではないかと、この仮説をたて、水中を想定したシミュレーションを行った。

2. 計算

モデルとしてガラスの亀裂先端を模したシリカクラスターを作製し、それに応力を想定した歪みを加えた。その歪んだ分子構造に水分子を作用させ加水分解反応を進行させた。水中環境は溶媒効果の付与により再現する場合と、2個目の水分子を配置することで再現する場合の2種類を行った。これまでの研究でシリカクラスターが小さい場合には2個目の水分子は反応の途中でクラスター末端の-OH基と相互作用を持ち、加水分解の反応場から離れていってしまうことが判っていたので今回はこれまでのクラスター ($\text{Si}_7\text{O}_{19}\text{H}_{10}$: クラスター1) よりも一回り大きい $\text{Si}_{15}\text{O}_{39}\text{H}_{18}$: クラスター2 (図1)を導入した。

基底関数は6-31G**を用い、構造最適化計算はHF、得られた構造のエネルギー計算はMP2で行った。

3. 結果

クラスターの歪みが大きくなるにつれて、加水分解反応の活性化エネルギーは低下した。これにより、応力が亀裂成長を促進する応力腐食現象を再現することができた。

クラスターを大きくすることで応力に対する活性化エネルギーの曲線がなめらかになった。これは末端-OH基の影響を排除できたことを意味する。2個目の水分子の導入は水分子1個の場合よりも活性化エネルギーを低下させ、その効果は歪みが大きくなるほど顕著となった。

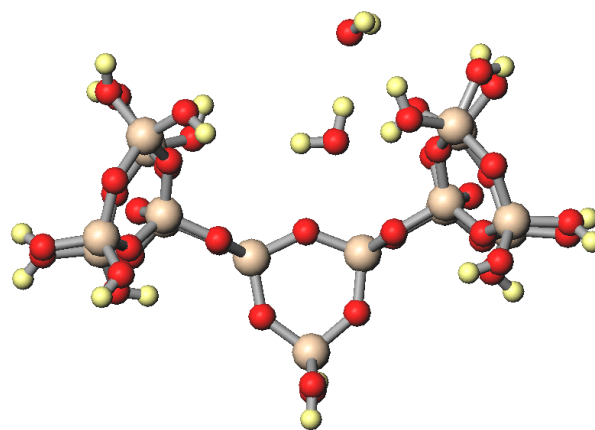


図1 クラスター2 + 2 H₂O

連続体近似による溶媒効果では、加水分解反応の加速は見られなかった。