

# 1P02 分子軌道法を用いたガラスの応力腐食の研究

○内田 希、高木宏哲  
長岡技術科学大学

緒言: SiO<sub>2</sub> ガラスは透光性、化学的耐食性、理論強度に優れた材料であるが、引っ張り応力が負荷されている条件下で水分子が作用すると加水分解反応が起こり、低速で亀裂が進展していく「応力腐食」という現象が知られている。Freiman は応力によって変形した SiO<sub>4</sub> 四面体の Si に水の非共有電子対が接近し、協奏的に加水分解反応が進行する反応機構を提案している(図1)。

本研究では、Freiman の反応機構に基づき、応力下で加水分解反応が加速されるメカニズムを、分子軌道計算により明らかにすることを目的としている。

計算: 図2のようなクラスター(H<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>19</sub>)を作り、モデルクラスターとした。注目している Si-O-Si 結合の近傍に H<sub>2</sub>O 分子を置き、モデルクラスター両端の酸素間距離を大きくしていくことで応力の負荷とした。加水分解反応が自発的に起こるまで酸素間距離を大きくした場合には、水分子が補助した結合解裂(瞬間的破断)となってしまうのに対し、応力腐食は破断しない程度の応力下での加水分解反応の加速なので、種々の酸素間距離での加水分解反応をシミュレートし、遷移状態構造と活性化エネルギーを求めた。

反応のシミュレーションには半経験的ハミルトニアン PM5 を用い、さらに、得られた遷移状態構造を用いて MP2/6-31G\*\* で計算を行い活性化エネルギーを求めた。

結果: 応力が大きくなるほど遷移状態のエネルギーも高くなったが、出発状態とのエネルギー差即ち活性化エネルギーは次第に小さくなり、水分子が補助した結合解裂が起こる点で 0 となった。水分子 2 個を置いた状態、および COSMO 法を用いた溶媒和環境下での活性化エネルギーは水分子 1 個の場合の活性化エネルギーと差は無く、空気中と水中での応力腐食に差がないという結果になったが、これはさらなる検討を要する。MP2/6-31G\*\* を用いた計算でも応力と共に活性化エネルギーが減少し、応力により加水分解反応が加速されるという結果が得られた。

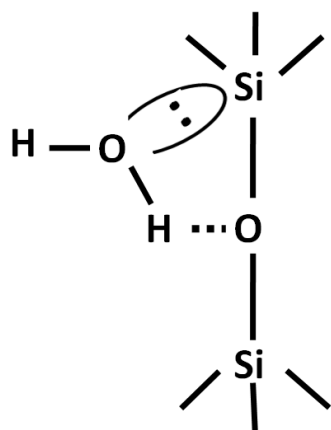


図1 Freiman のモデル

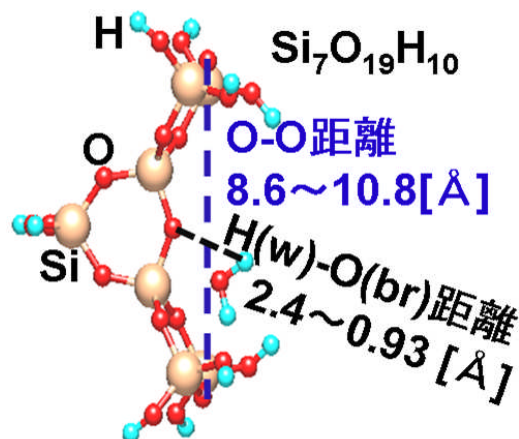


図2 計算モデル H<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>19</sub> + H<sub>2</sub>O