



Permanent densification behaviors of various glasses by high-pressure treatments

宮宇地, 晃一

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2010-06-14

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2764

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002764>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 2 2 3 】

氏 名 ・(本 籍) 宮宇地 晃 一 (香 川 県)

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

学 位 記 番 号 博い第199号

学位授与の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

学位授与の 日 付 平成 1 5 年 3 月 3 1 日

【 学位論文題目 】

Permanent Densification Behaviors of Various Glasses by
High-Pressure Treatments
(超高圧印加による種々のガラスの永久高密度化挙動)

審 査 委 員

主 査 教 授 河本 洋二

教 授 曾谷 紀之

教 授 峯本 工

圧力は温度とならび自然現象を支配する重要なパラメータであり、こうしたパラメータを極端に大きくしたときにどのような現象が起こるかは科学的に大変興味深いテーマである。超高压下での物質・材料の状態についての実験的あるいは理論的な研究は、Bridgman から源を発している。彼は自らが開発した高压発生装置を用いて 1910 年からおよそ半世紀にわたり様々な物質の圧縮率、相転移、輸送現象などについて研究を行った。その中でも、彼が 1951 年に非晶質物質について行った研究により発見した「ガラスの永久高密度化現象」は大変興味深い現象である。この現象は、端的に述べると、ガラス構造の自由度が高い故に生じる非可逆的圧縮現象である。すなわち、常温もしくは高温下にてガラスに超高压を印加すると、ガラスは結晶化することなく体積が減少し、その結果密度上昇が観測される。高密度化したガラスの構造および物理化学的諸物性は、印加圧力を大気圧まで解放した後でも完全に元の状態へと緩和することはなく、高密度化した際の状態が半永久的に凍結される。これは長距離の秩序構造を持たないガラスが、原子が規則的に三次元配列している結晶とは異なり、大きな構造的自由度を有しているために、外的要因（圧力）による構造変化が容易に起こるためであると解釈されている。さらに、この現象では、処理圧力や圧力印加時の加熱温度によって、同一ガラス組成において、ガラスの屈折率、光透過性、硬度などの物理化学的諸物性の制御が可能であり、基礎科学的見地のみではなく材料設計の観点からも大変興味深い現象であると言える。

この現象に関するこれまでの研究としては、主に酸化物系ガラスを中心に、密度や屈折率の変化、機械的性質、化学的性質、熱緩和挙動などが調べられている。近年では、高压発生装置の改良が進み、試料の大型化が可能になってきたことや、各種測定装置の発達やシンクロトン放射光等の利用が可能となってきたことにより、微量試料の測定や高压下におけるその場観察が可能になり、単に物性測定にとどまらず、高密度化ガラスの構造解析および高密度化のメカニズム解明についての研究が盛んになってきている。

本研究では、超高压印加によるガラスの永久高密度化現象について、化学構造の異なる種々のガラスに対し物性測定および構造解析を行うことにより系統的な測定実験および考察を行った。本論文は八つの章から成り立っており、前半の第一章から第四章では、これまでは報告例が無く極めて特異な永久高密度化挙動の発見およびそのメカニズム解明について記述した。また後半の第五章から第八章では、硫化ゲルマニウム (GeS_2) ガラスの永久高密度化現象のメカニズム解明を目的とし、構造解析実験を中心として様々な観点から行った実験について記述した。各章における要約を以下に記す。

第一章では、フッ化ジルコニウム系ガラスに対し、9 GPa までの圧力範囲で超高压印加を行い、永久高密度化ガラスの作製を行った。得られた永久高密度化ガラスの密度測定の結果から、密度の処理圧力依存性において 3 GPa において極大値をとるという、これまでに報告例が無く、極めて特異な高压挙動を発見した。各圧力での処理により永久高密度化したガラスについてラマン散乱スペクトル解析および Eu^{3+} 蛍光スペクトル解析により構成カチオン周りの局所構造解析を行い、その結果をもとに、特異な高压挙動が起こるメカニズムの提唱を行った。

第二章では、前章とは異なる組成のフッ化ジルコニウムガラスにおいて高压処理実験を行った。その結果、密度の高压挙動において特異性がより顕著に観測された。この組成の永久高密度化ガラスについてラマン散乱スペクトル解析、 Eu^{3+} 蛍光スペクトル解析、X 線吸収微細構造解析により高密度化に伴う構造変化について詳細に調べた。その結果、ガラス網目構造中において修飾的働きをする Ba イオン周りの構造変化が密度変化における特異性に大きく影響を与えることが明らかとなった。ガラス形成理論の一つであるフラジリティーという概念をもとに考察を行い、特異な密度挙動が、圧力解放時に起こる自発的な構造緩和によるためであると考えた。

第三章では、フッ化ジルコニウム系ガラスにおいて見られた密度の特異な高压挙動がガラスの化学構造、すなわちガラス構成イオン間の結合におけるイオン結合性の強さに起因しているという考えをもとに、酸化物系ガラスの中でも、その広いガラス化範囲のためにイオン結合性の割合を広い範囲で変化させうるケイ酸塩ガラス (SiO_2 - K_2O - CaO - SrO 系ガラス) を用いて高密度化実験を行った。その結果、 SiO_2 含有量が 50mol% 以下のインバート組成と呼ばれるイオン結合性の割合が高いガラス組成領域において、密度変化の特異な高压挙動が観測された。これまで明らかとされていなかったインバートガラスのネットワーク構造の解明を含め、永久高密度化に伴うガラス構造の変化を核磁気共鳴スペクトル解析により調べた。

第四章では、ガラスの永久高密度化現象における密度の変化挙動について、ガラス構成イオン間の化学結合性、ガラスのパッキング密度、ガラスのネットワーク構造の違いの観点から議論を行い、前章までに見られた密度の特異な高压挙動が観測される条件を帰納的に導いた。ガラスの永久高密度化現象について、このような観点からの研究例はこれまでは無く、新しい試みである。

第五章では、 GeS_2 ガラスに対し高温高压処理を行い、永久高密度化ガラスの作製を行った。密度は処理圧力の増大に伴い連続的に増加し、9 GPa での処理に対してはおよそ 15% 上昇した。得られた永久高密度化ガラスについてラマン散乱スペクトル解析、

(氏名： 宮宇地 晃一 NO. 3)

X線吸収微細構造解析、X線動径分布解析を行い、これらの結果とGeS₂結晶の構造をもとに永久高密度化したガラスの構造を明らかとした。この結果、高密度化は、GeS₂ガラスの構造単位であるGeS₄四面体の配位数は変化することなく、四面体構造を保持した状態で、GeS₄四面体が形成する員環数の大きな環構造がより小さな環構造へと変化することにより起こることが分かった。また、永久高密度化に伴い、ガラスの色が黄色から茶色へと大きく変化した。可視吸収スペクトルの測定から明らかとした吸収端の変化を構造変化および欠陥構造の変化による電子状態の変化と関連づけて議論を行った。

第六章では、永久高密度化前後のGeS₂ガラスに対しシンクロトロン放射光から得られる強力な高エネルギーのX線を用いてX線回折測定を行った。解析から得られたX線動径分布関数は空間解像度が高く、管球型X線回折装置による測定からの結果からは不明瞭であったGeS₄四面体間の結合角の変化について明確な知見が得られた。

第七章では、GeS₂ガラスの永久高密度化のメカニズム解明のため、永久高密度化処理のプロセス、すなわち加圧、加熱、減圧過程における構造変化をX線吸収微細構造解析のその場観察により調べた。GeS₄四面体内のGe-S結合距離は加圧過程では印加圧力の増大に伴い連続的に短くなった。減圧過程においては、2 GPaまでは加圧過程の変化を逆にたどる形で連続的に元に戻った(長くなった)が、それ以下の圧力領域において結合距離は大きく伸び、結果的に元の結合距離よりも長くなることが分かった。これにより、第六章において明らかとなっていた高密度化に伴うGe-S結合距離の増大がどのような過程をたどり起こったかについて明らかとした。

第八章では、永久高密度化したGeS₂ガラスが常圧下での熱処理により起こる緩和現象について研究を行った。密度の熱緩和曲線の熱力学的観点からの解析により、熱処理による緩和過程において異なる活性化エネルギーをもつ二つ以上の緩和過程が存在することを明らかとした。このことは、高密度化する際に起こる構造変化が異なる活性化エネルギーをもつ二つ以上の変化要素からなっていることを意味する。実際に、そのうちの二つについて活性化エネルギーの算出を行いさらに、熱処理に伴う構造緩和をX線吸収微細構造解析およびラマン散乱解析により調べることで、それら二つの構造変化要素の帰属を行った。

以上記述したように、本研究ではこれまでに超高压印加による永久高密度化実験の対象とされていない非酸化物系ガラスを中心とした種々のガラスに対し、高压印加によるガラスの永久高密度化挙動を調べ、さらに、様々な構造解析実験を通しその高密度化のメカニズムの解明を行った。

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	宮宇地 晃一		
論文題目	Permanent Densification Behaviors of Various Glasses by High-Pressure Treatments (超高压印加による種々のガラスの永久高密度化挙動)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	河本 洋二
	副査	教授	曾谷 紀之
	副査	教授	峯本 工*
	副査		

要旨

圧力は温度とならび自然現象を支配する重要なパラメータであり、こうしたパラメータを極端に大きくしたときにどのような現象が起こるかは科学的に大変興味深いテーマである。超高压下での物質・材料の状態についての実験的あるいは理論的な研究は、Bridgmanから源を発している。彼は自らが開発した高压発生装置を用いて1910年からおよそ半世紀にわたり様々な物質の圧縮率、相転移、輸送現象などについて研究を行った。その中でも、彼が1951年に非晶質物質について行った研究により発見した「ガラスの永久高密度化現象」は大変興味深い現象である。この現象は、端的に述べると、ガラス構造の自由度が高い故に生じる非可逆的圧縮現象である。すなわち、常温もしくは高温下にてガラスに超高压を印加すると、ガラスは結晶化することなく体積が減少し、その結果密度上昇が観測される。高密度化したガラスの構造および物理化学的諸物性は、印加圧力を大気圧まで解放した後も完全に元の状態へと緩和することではなく、高密度化した際の状態が半永久的に凍結される。これは長距離的秩序構造を持たないガラスが、原子が規則的に三次元配列している結晶とは異なり、大きな構造的自由度を有しているために、外的要因(圧力)による構造変化が容易に起こるためであると解釈されている。さらに、この現象では、処理圧力や圧力印加時の加熱温度によって、同一ガラス組成において、ガラスの屈折率、光透過性、硬度などの物理化学的諸物性の制御が可能であり、基礎科学的見地のみではなく材料設計の観点からも大変興味深い現象であると言える。

この現象に関するこれまでの研究としては、主に酸化物系ガラスを中心に、密度や屈折率の変化、機械的性質、化学的性質、熱緩和挙動などが調べられている。近年では、高压発生装置の改良が進み、試料の大型化が可能になってきたことや、各種測定装置の発達やシンクロトロン放射光等の利用が可能になってきたことにより、微量試料の測定や高压下におけるその場観察が可能になり、単に物性測定にとどまらず、高密度化ガラスの構造解析および高密度化のメカニズム解明についての研究が盛んになってきている。

本研究では、超高压印加によるガラスの永久高密度化現象について、化学構造の異なる種々のガラスに対し物性測定および構造解析を行うことにより系統的な測定実験および考察を行った。本論文は八つの章から成り立ち、前半の第一章から第四章では、これまでに報告例が無く極めて特異な永久高密度化挙動の発見およびそのメカニズム解明について記述した。また後半の第五章から第八章では、硫化ゲルマニウム(GeS₂)ガラスの永久高密度化現象のメカニズム解明を目的とし、構造解析実験を中心として様々な観点から行った実験について記述した。各章における要約を以下に記す。

第一章では、フッ化ジルコニウム系ガラスに対し、9 GPaまでの圧力範囲で超高压印加を行い、永久高密度化ガラスの作製を行った。得られた永久高密度化ガラスの密度測定の結果から、密度の処理圧力依存性において3 GPaにおいて極大値をとるといふ、これまでに報告例が無く、極めて特異な高压挙動を発見した。各圧力での処理により永久高密度化したガラスについてラマン散乱スペクトル解析およびEu³⁺蛍光スペクトル解析により構成カチオン周りの局所構造解析を行い、その結果をもとに、特異な高压挙動が起こるメカニズムの提唱を行った。

第二章では、前章とは異なる組成のフッ化ジルコニウムガラスにおいて高压処理実験を行った。その結果、密度の高压挙動において特異性がより顕著に観測された、この組成の永久高密度化ガラス

についてラマン散乱スペクトル解析, Eu^{3+} 蛍光スペクトル解析, X線吸収微細構造解析により高密度化に伴う構造変化について詳細に調べた。その結果, ガラス網目構造中において修飾的働きをする Ba イオン周りの構造変化が密度変化における特異性に大きく影響を与えることが明らかとなった。ガラス形成理論の一つであるフラジリティーという概念をもとに考察を行い, 特異な密度挙動が, 圧力解放時に起こる自発的な構造緩和によるためであると考えた。

第三章では, フッ化ジルコニウム系ガラスにおいて見られた密度の特異な高圧挙動がガラスの化学構造, すなわちガラス構成イオン間の結合におけるイオン結合性の強さに起因しているという考えをもとに, 酸化物系ガラスの中でも, その広いガラス化範囲のためにイオン結合性の割合を広い範囲で変化させるケイ酸塩ガラス ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO-SrO}$ 系ガラス) を用いて高密度化実験を行った。その結果, SiO_2 含有量が 50mol% 以下のインパート組成と呼ばれるイオン結合性の割合が高いガラス組成領域において, 密度変化の特異な高圧挙動が観測された。これまで明らかとされていなかったインパートガラスのネットワーク構造の解明を含め, 永久高密度化に伴うガラス構造の変化を核磁気共鳴スペクトル解析により調べた。

第四章では, ガラスの永久高密度化現象における密度の変化挙動について, ガラス構成イオン間の化学結合性, ガラスのバックング密度, ガラスのネットワーク構造の違いの観点から議論を行い, 前章までに見られた密度の特異な高圧挙動が観測される条件を帰納的に導いた。ガラスの永久高密度化現象について, このような観点からの研究例はこれまでは無く, 新しい試みである。

第五章では, GeS_2 ガラスに対し高温高圧処理を行い, 永久高密度化ガラスの作製を行った。密度は処理圧力の増大に伴い連続的に増加し, 9 GPa での処理に対してはおおよそ 15% 上昇した。得られた永久高密度化ガラスについてラマン散乱スペクトル解析, X線吸収微細構造解析, X線動径分布解析を行い, これらの結果と GeS_2 結晶の構造をもとに永久高密度化したガラスの構造を明らかとした。この結果, 高密度化は, GeS_2 ガラスの構造単位である GeS_4 四面体の配位数は変化することなく, 四面体構造を保持した状態で, GeS_4 四面体が形成する員環数の大きな環構造がより小さな環構造へと変化することにより起こることが分かった。また, 永久高密度化に伴い, ガラスの色が黄色から茶色へと大きく変化した。可視吸収スペクトルの測定から明らかとした吸収端の変化を構造変化および欠陥構造の変化による電子状態の変化と関連づけて議論を行った。

第六章では, 永久高密度化前後の GeS_2 ガラスに対しシンクロトロン放射光から得られる強力な高エネルギーの X 線を用いて X 線回折測定を行った。解析から得られた X 線動径分布関数は空間解像度が高く, 管球型 X 線回折装置による測定からの結果からは不明瞭であった GeS_4 四面体間の結合角の変化について明確な知見が得られた。

第七章では, GeS_2 ガラスの永久高密度化のメカニズム解明のため, 永久高密度化処理のプロセス, すなわち加圧, 加熱, 減圧過程における構造変化を X 線吸収微細構造解析のその場観察により調べた。 GeS_4 四面体内の Ge-S 結合距離は加圧過程では印加圧力の増大に伴い連続的に短くなった。減圧過程においては, 2 GPa までは加圧過程の変化を逆にたどる形で連続的に元に戻った(長くなった)が, それ以下の圧力領域において結合距離は大きく伸び, 結果的に元の結合距離よりも長くなることが分かった。これにより, 第六章において明らかとなっていた高密度化に伴う Ge-S 結合距離の増大がどのような過程をたどり起こったかについて明らかとした。

第八章では, 永久高密度化した GeS_2 ガラスが常圧下での熱処理により起こる緩和現象について研究を行った。密度の熱緩和曲線の熱力学的観点からの解析により, 熱処理による緩和過程において異なる活性化エネルギーをもつ二つ以上の緩和過程が存在することを明らかとした。このことは, 高密度化する際に起こる構造変化が異なる活性化エネルギーをもつ二つ以上の変化要素からなっていることを意味する。実際に, そのうちの二つについて活性化エネルギーの算出を行いさらに, 熱処理に伴う構造緩和を X 線吸収微細構造解析およびラマン散乱解析により調べることで, それら二つの構造変化要素の帰属を行った。

本研究は種々のガラスについて, その超高圧印加による永久高密度化挙動を研究したものであり, 永久高密度化ガラスの構造と物性について重要な知見を得たものとして価値ある集積であるとみとめるよって, 学位申請者の宮宇地晃一は, 博士(理学)の学位を得る資格があると認める。