

# ガラスに対する圧力の効果

産業技術総合研究所関西センター  
光技術研究部門

北村 直之

## Effect of high pressure on glass

Naoyuki Kitamura

Photonics Research Institute, AIST-Kansai

### 1. はじめに

我々のいる環境は1気圧であり、その環境下で形成されたガラスの構造・物性やガラス化挙動などの現象を見ているに過ぎない。高圧力下ではガラスや融液は大気圧中とは異なる挙動ならびに構造・物性を示す。高圧力下でのガラスの挙動、高圧下で形成されたガラスの構造・物性は、学術的に興味深く、ここ半世紀の間に多くの研究がなされてきた<sup>1),2)</sup>。とは言っても、古くから高圧発生装置を扱ってきた物理学・地球科学の研究者が中心で、対象となっている材料はSiO<sub>2</sub>やケイ酸塩に関するものが圧倒的に多い。このような研究は高圧力を扱うテクニックの発展とともに多様化しているもの<sup>3)~5)</sup>、門外漢の研究者にとってはハードルが高く思われがちである。もちろん10 GPa (10万気圧)を越える圧力の発生や、圧力下でのレーザー分光・放射光回折測定のような複合技術は多少の熟練が必要であることもあり、高圧を研究の生業とする研究グループはあまり増え

ていないようである。しかしながら、人工ダイヤモンド合成のような6 GPa以下圧力発生は現在では容易であり、得られる試料サイズも比較的大きいため、上記の分野以外のさまざまな材料への圧力効果の論文が報告されるようになっていく。圧力処理が産業利用されている例としては、ダイヤモンド合成、水晶の水熱合成、セラミックス焼結、食品殺菌・薬品抽出などがある。しかし、ガラス材料について言えば、製造プロセスにおける製品特性への応力(圧力)の影響として今までに積み重ねられてきた基礎的な報告が役立っているものの、プロセスへの積極的な導入はまだみられない。本稿では、ガラスに対する圧力の影響について主に述べることにするが、新規ガラスの製造への展開を目指した研究も交えて紹介したい。

### 2. 圧力によるガラス構造と物性の変化

圧力下に置かれた物質は外観的には体積が減少する。結晶物質の圧縮では、構造相転移が生じない限り、圧力を取り除くと弾性的に元の構造に戻る。構造相転移が生じる場合でも、それぞれの結晶相に応じて弾性的な挙動を示す。したがって、常温常圧下での密度は、結晶相の種

類に応じて一定である。一方ガラスでは、通常よりも高密度の状態が圧力開放後も維持され、しかも作製時の履歴により一定の値をとらない。このガラスの高密度化現象は 1953 年に Bridgmann<sup>1)</sup> が高压発生装置の開発とともに発見することとなった。ガラスの場合、圧縮すると結合角の曲がりとともに網目構造の組み換えが生じる。ガラス構造は原子レベルでの空隙を多く有しており、その中で原子配位に対して多くのエネルギー極小を有する。したがって、高压力下での構造は圧力、圧力の種類（等方的か、剪断的か）および温度に依存する。圧力を取り除くと、高压力下での構造は常圧下での構造に向かって徐々に変化してゆくが、構造によってはその変化に長時間を要し、見かけ上、常温・常圧で高密度状態が圧力解放後も維持される。すなわち、常温常圧下で観察される高密度状態は、高压下での構造と常圧下でのその安定性に依存することとなる。詳細は文献にゆだねるが、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  を初めとする単純な組成について、ラマン散乱分光、X 線・中性子回折等を用いた高密度状態または高压力下でのガラス構造解析が盛んに行われている<sup>6),7)</sup>。簡単に言えば、高压力下では、ガラス網目構造を形成する構造単位 ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{BO}_3$  など) が頂点共有をしている場合、印加圧力の増加とともに構造単位間の結合角が減少する。構造単位の形状については、構造が緻密になるに従って構造単位内の結合距離 (Si-O や P-O など) はわずかに長くなること、構造単位の形状が歪むことが挙げられる。網目構造に組み換えが生じれば、圧力解放後も高密度化状態が残りやすい。印加圧力を更に増加させると結合距離が増加するとともに構造単位内の配位数が増加する。 $\text{SiO}_2$  の場合約 17 GPa、弱結合系の  $\text{GeO}_2$  では 7-9 GPa で配位数が 4 から 6 に変化することが報告されている<sup>8),9)</sup>。しかし、この配位数変化を起こす構造の組み換えは安定ではなく、圧力を開放するとほとんど元の配位数に戻る。したがって、常圧下で観察すると、高密度

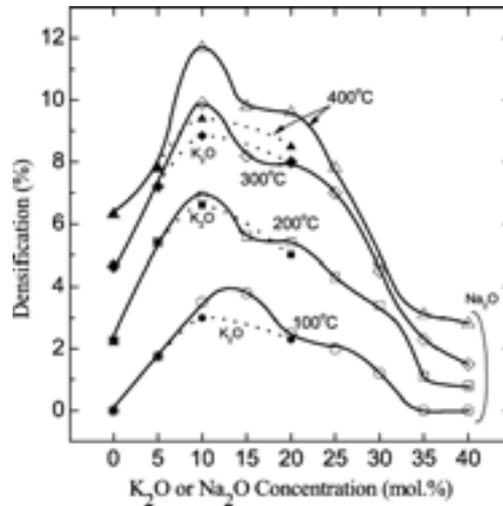


図1 2成分ケイ酸塩ガラスにおける Na と K イオン濃度および処理温度に対する密度上昇率 (印加圧力: 3 GPa)<sup>10)</sup>。

状態の特徴は結合角の減少、結合距離のわずかな増加と構造単位の歪となる。

網目修飾イオンが存在する場合には、修飾イオンの量に応じて高密度化の挙動に変化が現れる。Uhlmann<sup>10)</sup> は幾つかのアルカリケイ酸塩ガラスで高密度化挙動を調べている。網目修飾イオンはガラス網目構造の空隙に存在し、酸化物ガラスの場合、非架橋酸素が配位している。図1は Na と K イオン濃度および圧力印加時の処理温度に対するガラスの密度上昇を示している。一定の処理温度の条件では、アルカリの添加によりガラスの流動性が上昇するために密度上昇率が高くなる。圧力印加時の処理温度を上げて流動性が向上するために高密度状態への構造変化が生じやすくなる。10 mol% を超える添加量になると、アルカリ金属イオンは構造内の多くの空隙の埋めるために密度上昇を阻害し、その濃度とともに密度上昇率は減少する。また、修飾イオン周りでは酸素間との距離が減少するだけなので、高压力下で圧縮されても圧力開放時に元に戻りやすい。他のガラス系においても振る舞いは類似している。図2にケイ

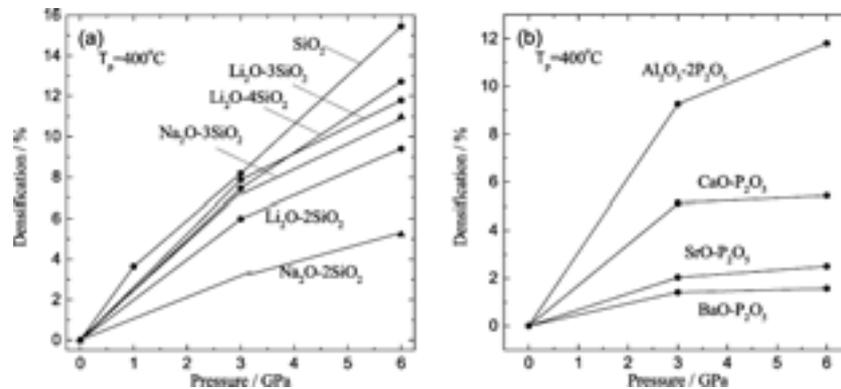


図2 (a)ケイ酸塩ガラスおよび(b)リン酸塩ガラスの印加圧力に対する密度上昇率の関係。

酸塩ガラス及びリン酸塩ガラスの印加圧力に対する密度上昇率を示す。構造単位となる成分が少ないガラス系では、密度上昇率が小さくなるとともに、直線的な振る舞いからのずれが見られる。

高密度化状態は常温常圧下では安定であるが、温度上昇とともに常温常圧下で安定な構造に向かって緩和する。緩和を生じさせるために必要な温度は、エネルギー極小を超えるための活性化エネルギーに依存するが、この活性化エネルギーはガラスが高密度化された圧力・熱などの履歴に大きく左右される。たとえば、Mckenzie<sup>2)</sup> は剪断応力下と静水圧下で高密度化された  $\text{SiO}_2$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  の構造緩和が始まる温度を調べた。ガラス転移点以上で加圧された場合、ガラス構造内の原子はその圧力下でより安定な極小位置に配位するため、 $\text{SiO}_2$  では  $700^\circ\text{C}$  程度から構造緩和が始まる。これに対し、室温付近もしくは剪断応力が加わった高密度化の場合、ガラス構造が安定ではなく、 $200^\circ\text{C}$  程度の低温から構造緩和が始まってしまう。このような、構造緩和の活性化エネルギーの低下は、剪断応力による結合の切断や高い圧力での配位数変化を経て得られた高密度化ガラスで顕著になる。例えば、配位数変化が生じる  $9\text{ GPa}$  の圧力下でガラス転移点付近まで加熱して高密度化された  $\text{GeO}_2$  ガラスは室温で構造緩和が生

じ、その結果、試料作製から数時間後には  $6\text{ GPa}$  で高密度化された場合よりも密度上昇率が低くなることが報告されている<sup>11)</sup>。

このような、大気圧・室温で安定に存在する高密度化ガラスの物性には、主に次のような特徴がある。網目修飾イオンを含まない酸化物ガラスの場合、構造単位の変形は小さいので分子分極には大きな変化は生じない。屈折率は密度が上昇するとともにほぼ線形に増加する。しかしながら、大きな密度変化の場合は結合距離が若干大きくなるために分極は減少する傾向にある<sup>12)</sup>。透過特性も大きな変化は生じないが、結合距離が微増はバンドギャップエネルギーを下げ基礎吸収端が若干長波長シフトする。一方、網目修飾イオンが存在するガラスでは報告がほとんどないが、基本的には屈折率は単位体積中の分極のパッキングと理解されるので、密度と線形関係にある。透過特性については、基礎吸収端の原因となる電子状態に左右される。修飾イオンとその周囲の非架橋酸素の配位構造は網目構造よりも結合力が小さいので圧力による影響が大きいと考えられる。経験的には多成分系酸化物ガラスは吸収端が大きく長波長シフトする。光学特性以外にも機械的特性、電気伝導度、結晶化や分相挙動などの報告はあるが系統的に理解されていない。

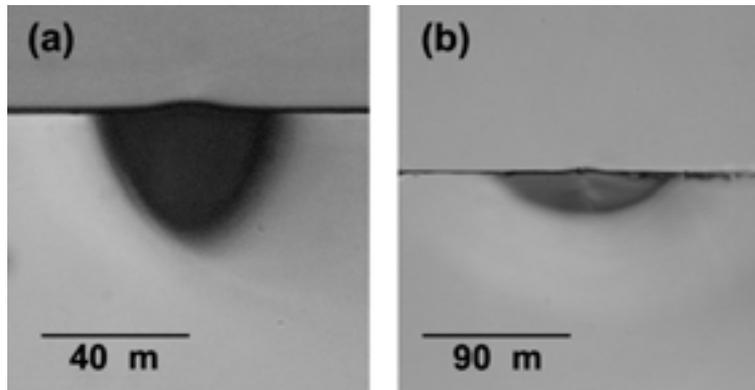


図3 一酸化炭素レーザー照射によって高密度化シリカガラス(3.5%)表面に形成された隆起構造の断面方向からの光学顕微鏡写真(a)。(b)は炭酸ガスレーザーを照射した場合の顕微鏡写真<sup>15)</sup>。

### 3. ガラス作製プロセスへの応用

高圧力を印加することにより新しいガラス材料への展開や常圧では困難であった問題を解決できる可能性がある。まだまだ未完な状態ではあるが幾つかの応用への試みをここでは紹介したい。

#### 3-1 レーザー熱緩和による微細構造形成

高密度化にともなう体積変化や屈折率増加は、新しいプロセスとして光学ガラスへの適用が期待できる。特に網目修飾イオンを含まないシリカガラスは密度増加率が高く、室温で極めて安定であることから興味深い。例えば、高密度化シリカガラスの表面に熱線レーザー光を集光照射すると、ガラス表面の微細領域が構造緩和して隆起構造が形成される。炭酸ガスレーザーを用いた場合、約80 $\mu\text{m}$ の照射領域で約2~4 $\mu\text{m}$ の高さの隆起が形成される<sup>13),14)</sup>。隆起形状は、照射ビームのエネルギー密度分布と材料の吸収係数およびガラス内の熱拡散によって決定される温度分布の時間変化に対して生じる構造緩和に依存する。ガウス型のビームプロファイルの場合は隆起形状もガウス型になり、エネルギー分布が平坦に近づくほど球面形状に近づくことが計算から確認されている。一酸化炭素レーザー(波長5.5 $\mu\text{m}$ )を用いるとレー

ザービームを炭酸ガスレーザー光よりも絞ることができる。更には、吸収係数が炭酸ガスレーザーの波長に比べて小さいので、より深部からの構造緩和が有効となる。その結果、40 $\mu\text{m}$ (半値幅20 $\mu\text{m}$ )の領域で最大4 $\mu\text{m}$ の高さの隆起構造を形成することができる<sup>15)</sup>。図3は一酸化炭素レーザー照射によって形成された隆起構造断面の光学顕微鏡写真である。炭酸ガスレーザーによって形成された隆起構造の断面写真も比較として並べた。暗く見える部分が構造緩和により屈折率が減少した領域となる。この隆起は微小光学レンズとして結像することを確認しているが、単純には高密度化ガラス基板に内部が放物面状で外部がガウス型の凸レンズが埋め込まれていると理解してよい。結像に有効な部分がだいたい隆起中心の20 $\mu\text{m}$ の領域であることから、隆起形状を近接させて形成させた(図4)。正確な評価は行っていないが25 $\mu\text{m}$ 間隔までは単独の隆起とほぼ同じ結像状態であった。さらに、隆起形成後の表面を再研磨すれば屈折率分布型の平板レンズアレーとすることもできる。現在、微細化を進め10 $\mu\text{m}$ 以下の領域での隆起・屈折率分布形成を試みている。

#### 3-2 高圧下におけるガラスの結晶化

圧力下では常圧下と異なった結晶化挙動を示

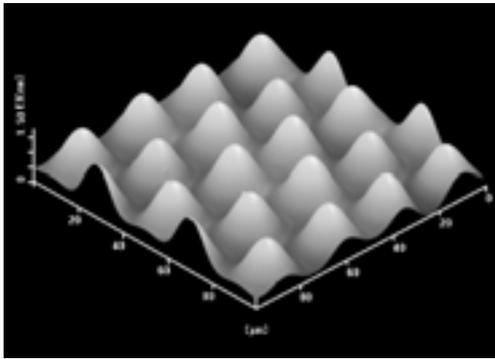


図4 高密度化シリカガラスの表面に形成されたマイクロレンズアレー (25  $\mu\text{m}$  間隔: 隆起高さは約2  $\mu\text{m}$ )<sup>15)</sup>。

すことが知られている。印加圧力にもよるが、シリカガラスの場合では 500°C 程度から結晶化が始まることがある<sup>16)</sup>。Coosite が形成される 6 GP 以上の圧力下でシリカガラスを結晶化させると、一旦  $\alpha$ -Quartz が形成されてから相転移が起こり Coosite となる<sup>3)</sup>。多成分系ガラスにおいても数は少ないが興味深い報告がある。Blinov<sup>17)</sup> は  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスの高圧力下での結晶化を研究した。処理圧力の増加にともない  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ガラス中の  $\text{Al}^{4+}$  の配位数が 4 から 6 に変わり、約 6 GPa (6 万気圧) ですべてが 6 配位になった。このガラスを圧力下で結晶化させると低温型の  $\alpha$  スポジューメンと  $\alpha$  ユークリプタイトが析出する。あらかじめ  $\text{Al}^{4+}$  を 6 配位にしていないガラスを圧力下で結晶化した場合は、析出結晶は高温型の  $\beta$  スポジューメンと  $\beta$  ユークリプタイトとなる。結晶析出にはガラス構造中の配位状態が重要であると考えられる。さらに、高密度化したガラスの常圧下での結晶化の研究も報告されている。Fuss ら<sup>18)</sup> は、数 GPa で高密度化した  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  ガラスを大気圧下で結晶化させた。加熱によってガラスの密度は完全に緩和した後に結晶化が始まると考えられるが、高密度化していないガラス比べて形成される核の数は非常に多くなった。

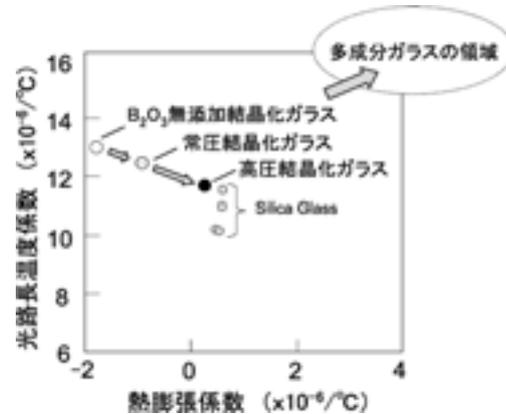


図5  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加結晶化ガラスの光路長温度係数と熱膨張係数の相関。一般の多成分系ガラスは右上の遠くに位置する<sup>20)</sup>。

上述したように結晶析出現象の圧力効果はいくつかの報告があったが、物性への影響についてはほとんど報告がなかった。永金ら<sup>19)</sup> は線膨張係数と光路長温度係数がともに小さい透明アサーマル結晶化ガラスの作製を目的として、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスを市販の HIP 装置を用いて静水圧力下 (196 GPa) で結晶化を行った。高圧下で析出した  $\beta$  ユークリプタイトの組成は常圧で析出した  $\beta$  ユークリプタイトの組成と異なり、その結果、モル分極率が低下し、光路長温度係数の減少が生じた。姫井ら<sup>20)</sup> はホウ素をドーブした  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスの結晶化を行った。モル分極率の小さな  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加することにより光路長温度係数を低下させたが (図 5)、低密度の  $\beta$  スポジューメンが結晶相中に存在することが問題であった。このガラスを 196 MPa の圧力下で結晶化を行うことにより、結晶相中の  $\beta$  スポジューメンはほとんど  $\beta$  ユークリプタイトになり、熱膨張係数と光路長温度係数をともに低下させることに成功している。大きな屈折率変化を得るには大きな圧力が必要であるが、結晶化現象では比較的低い圧力でも効果が得られるようである。

#### 4. おわりに

圧力による積極的な構造や物性の制御は、上述した事柄以外にも微粒子析出や化学反応を伴うプロセスに対しても興味深い。さらに、直接的ではないが、硬度測定時の圧痕形成や引っかき傷の形成、圧縮応力下での特性変化、金型成形など、製造過程における圧力の影響を理解する上でも、ガラスに対する圧力効果の研究は重要な知見を与えてくれるはずでは筈である。まだまだ単純なガラス系以外の報文は少ないように感じられる。圧力発生技術の簡便化や測定技術の向上もあり、材料と圧力の関係をターゲットにした報告が近年増えているようである。980 MPa (1 万気圧) までの圧力であれば、ガス圧を利用する熱間等方加圧装置により大きな試料の加圧も可能である。結晶化過程などはこの程度の圧力でも大きな変化が現れる場合があり、産業利用への道もあると考えられ今後の発展が期待される。

なお、本文でご紹介した高密度化シリカガラスのレーザー熱緩和による微細構造形成、ならびに、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系結晶化ガラスの光路長温度係数の高圧効果の研究結果は、ナノテクノロジープログラム〈ナノガラス技術プロジェクト〉の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けて実施されたものである。

#### 参考文献

- 1) P. W. Bridgmann and I. Simmon, J. Appl. Phys. 24 (1953) 405.
- 2) J. D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 461; *ibid.* 46 (1963) 470; *ibid.* 47 (1963) 76.
- 3) 化学総説 No. 22 「超高圧と化学」, 日本化学会編, 学会出版センター, 1979, pp. 235-240.
- 4) 「ガラスハンドブック」, 作花・境野・高橋編, 朝倉書店, 1975, pp. 782-792.
- 5) 実験物理学講座 18 「超高圧」, 箕村茂編, 共立出版, 1988.
- 6) S. Susman, K. J. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kaila, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang and R. C. Liebermann, Phys. Rev. B 43 (1991) 1194.
- 7) R. A. B. Devine, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 3154.
- 8) Q. Williams and R. Jeanloz, Science 239 (1988) 902.
- 9) J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine and H. Tolentino, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 398.
- 10) D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 13 (1973) 89.
- 11) T. Ishihara, Y. Shirakawa, T. Iida, N. Kitamura, M. Matsukawa, N. Ohtori and N. Umesaki., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3062.
- 12) A. G. Revesz, J. Non-Cryst. Solids, 7 (1972) 77.
- 13) N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, T. Kinoshita and N. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L712.
- 14) N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, S. Yasuda and H. Kozuka. Proc. 20th International Congress on Glass, 16-O-007.
- 15) 北村直之, 福味幸平, 西井準治, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 2005, 9p-ZG-013.
- 16) 後藤隆泰, 曾我直弘, 粉体および粉末冶金, 29 (1982) 270.
- 17) V. A. Blinov, J. Mat. Sci. 4 (1969) 461.
- 18) T. Fuss, C. S. Ray, N. Kitamura, M. Makihara and D. E. Day., J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 157.
- 19) T. Nagakane, A. Sakamoto, N. Kitamura and K. Hirao, Proc. SPIE Vol. 5061 (2003) 181.
- 20) Y. Himei, T. Nagakane, A. Sakamoto, N. Kitamura, J. Nishii and K. Hirao, Proc. 20th International Congress on Glass, 16-O-006.