

ガラスの熱伝導率の組成依存性

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松岡 純

Composition Dependence of the Thermal Conductivity of Glass

Jun Matsuoka

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

熱の伝達には、隣り合う原子や分子の衝突などによる熱伝導、赤外線などによる放射熱伝達、そうして対流がある。このうち熱伝導についてガラスの特徴を最初に指摘したのは固体物理の教科書で有名な Kittel で、原子配列がランダムなため格子振動が遠くまで伝わらずフォノンの平均自由行程が短いことがガラスの熱伝導率を結晶よりも数桁低くしていることを示した¹⁾。たとえば SiO₂ 組成のガラスと結晶で熱伝導率を比較すると図 1 のように、ガラスの方が数桁低い値をとる²⁾。固体の熱伝導率は単純化したモデルでは

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \lambda \quad (1)$$

と表すことができる。ここで κ は熱伝導率、 C は比熱、 v は音速 (1 個のフォノンの伝播速度)、 λ はフォノンの平均自由行程である。また音速は弾性率を密度で割った値の平方根で与えられる。これらのうち比熱と音速は、同組成のガラスと結晶では数十パーセント程度しか異

ならない。つまりガラスと結晶の熱伝導率の違いの主要因は平均自由行程の違いである。また音速と密度の関係から、重金属を多量に含む高密度のガラスほど熱伝導率が低くなることが予想できる。

ガラスと結晶ではフォノンの平均自由行程を決める要因が異なる。欠陥の無い結晶におけるフォノンの散乱は、熱振動 (フォノン) によって結晶格子が歪み、それによって別のフォノンが散乱されるというプロセスで生じる³⁾。これに対しガラスの構造はランダムであり、そのため頻繁にフォノンの散乱が生じる。これは、あ

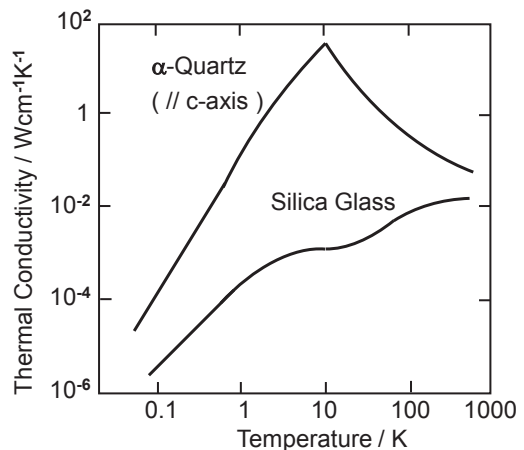


図 1 SiO₂ 組成の結晶とガラスの熱伝導率の温度依存性²⁾

〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500

滋賀県立大学工学部 材料科学科

TEL 0749-28-8365

FAX 0749-28-8596

E-mail: matsuoka.j@mat.usp.ac.jp

る原子 X から発して別の原子 Y へ二つの経路で伝わった格子振動の波を考えたとき、構造の乱れのために原子 Y に到着したときの波の位相が経路間で異なり、干渉してしまうためである。これがガラスの熱伝導率が低い理由で、室温付近での平均自由行程は原子数個分、つまり 1 nm 程度と、結晶における平均自由行程の百分の一以下である。また、このように短い平均自由行程から、ガラス中のフォノン海の波のように横方向に広がった平面波ではなく数個の原子で構成される構造単位に局在した格子振動であり、その伝播である熱伝導はある構造単位での振動が隣の構造単位へとジャンプする描像に近いと考えられる。さらに、ガラス中のフォノンの平均自由行程は温度によってあまり変化しないため、熱伝導率は比熱の影響で温度とともに緩やかに増大していく。

2. ガラスの熱伝導の組成依存性

実用酸化物ガラスの室温での熱伝導率は幅広い組成で測定されている。その値は多くの場合に $0.5 \sim 1.3 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ である。これに対し結晶質のアルミナの熱伝導率は $20 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 程度であり、また鉄では $83 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 、ポリエチレンでは $0.3 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 程度である。これに対し単純な二成分または三成分系の酸化物ガラスの熱伝導率は、不思議なことに今世紀になるまで僅かしか報告されていなかった。多くの実用ガラスは構成成分として 4 種類以上の酸化物を含むため、熱伝導率とガラス構造の関係を議論することは難しい。そこで我々の研究室では単純組成の酸化物ガラスについて、その熱伝導率とフォノンの平均自由行程を調べた。

最初に、単純ケイ酸塩である $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ガラスの室温付近での熱伝導率とフォノンの平均自由行程を図 2 に示す。この系では Na_2O 含有量の増大と共に、熱伝導率は低下し平均自由行程も短くなっている。これは Na_2O が増えると非架橋酸素の増大によりガラスの網目構造が分断され、フォノンが伝播しにくくな

ったものと考えられる⁴⁾。なお、網目の切断は平均自由行程の減少と同時に、ガラス全体の平均的な化学結合の強さも弱める。これは弾性率の低下を通じて音速を遅くし、同時に原子間の熱振動モードの数について高周波数の成分（励起に必要なエネルギー $h\nu$ が大きい）を減少させ低周波数の成分を増大させることで比熱を増大させる⁵⁾。これらは各々、熱伝導率を低くする方向と高くする方向に働くが、実際に計算してみると、それらの影響は平均自由行程の変化の影響に比べて小さい。

次に、図 2 で熱伝導率が低くフォノンの平均自由行程も短かった $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ ガラスの SiO_2 を $\text{AlO}_{1.5}$ で置換していった $33\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{AlO}_{3/2} \cdot (67-x)\text{SiO}_2$ アルミノケイ酸塩ガラスの室温付近での熱伝導率とフォノンの平均自由行程を図 3 に示す⁶⁾。 SiO_2 を $\text{AlO}_{1.5}$ で置換してい

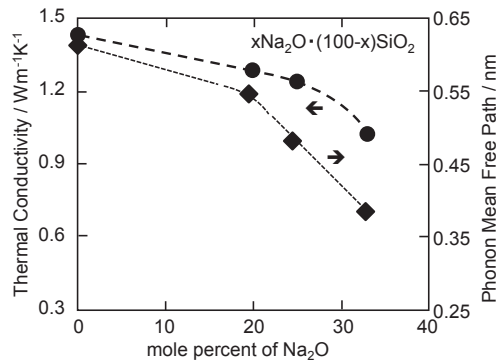


図 2 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ガラスの温度 300 K における熱伝導率とフォノンの平均自由行程

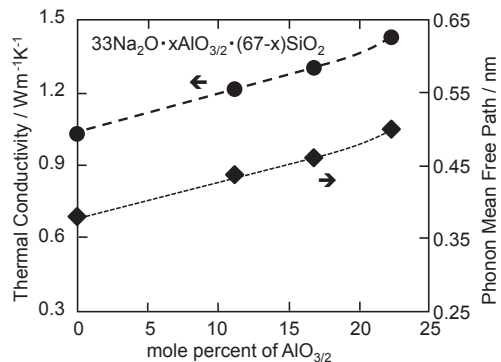


図 3 $33\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{AlO}_{3/2} \cdot (67-x)\text{SiO}_2$ ガラスの温度 300 K における熱伝導率とフォノンの平均自由行程

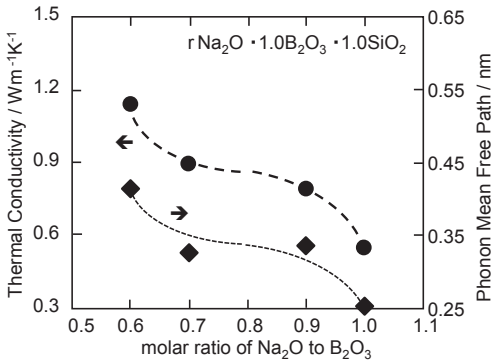


図4 $r\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2$ ガラスの温度 300 K における熱伝導率とフォノンの平均自由行程

くと熱伝導率は上昇し、フォノンの平均自由行程も長くなっている。この置換でガラス構造は、非架橋酸素を持つ Si が非架橋酸素を持たない Al で置きかえられる。つまり非架橋酸素により切断されていたガラス網目構造が再び稠密になっていく。このことが平均自由行程を長くし、熱伝導率を上昇させたと考えられる。図3で最も熱伝導率の高い組成である $x=22$ では、その熱伝導率はシリカガラスに匹敵する値となっている。

続いて図4に、ホウケイ酸塩ガラスのうち $r\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{SiO}_2$ ガラスにおける室温付近での熱伝導率とフォノンの平均自由行程を示す⁷⁾。この系では NMR による構造研究によると、図の範囲の組成ではホウ素のうち四配位のもの割合は Na_2O の量によらず約 0.5 でほぼ一定であり、また $r=0.6$ では非架橋酸素はほとんど存在しないが、 r が 1.0 へ向かって増えると非架橋酸素が生じることが知られている。このガラス系ではアルミノケイ酸塩の場合とは異なり、 $r=0.6$ での平均自由行程は非架橋酸素がほとんど存在しないにも関わらず 0.45 nm 程度で、単純ケイ酸塩ガラスのうちかなりの非架橋酸素量を持つ $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ ガラスと同程度で短い。ところがこのホウケイ酸塩ガラスの他の物性は、非架橋酸素が存在しないことに対応してガラス転移温度とヤング率のどちらも高い値を持ち、比熱でも同様の傾向が

見られている。それにも関わらず熱伝導ではアルミノケイ酸塩ガラスとホウケイ酸塩ガラスの間に大きな違いが見られるのは、格子振動の振動数の違いが原因だと考えられる。アルミニウムは原子番号がケイ素と一つしか異ならず、原子量もほぼ同じである。そのため赤外吸収スペクトルでも Si-O の伸縮振動と四配位アルミニウムの Al-O 伸縮振動はどちらも 1100 cm^{-1} 付近に存在し区別できない。これに対しホウ素はケイ素よりも原子番号がかなり小さく、原子量も全く異なっている。そのため赤外吸収スペクトルでも両者の吸収ピークは簡単に分離できる。以上のことからホウケイ酸塩ガラスのフォノンの平均自由行程が短いのは、Al-O-Si 結合では化学結合として結合しているだけでなく Al-O と Si-O の振動数が近いので振動が非局在化しているのに対し、B-O-Si 結合は化学結合としては結合しているものの B-O と Si-O の振動数が異なるので振動が非局在化しておらず、振動の伝播という意味では構造が切断されているためと考えられる。なお、 $r>0.6$ になると熱伝導率と平均自由行程が共に低下しているのは、非架橋酸素の生成が原因と考えられる。

最後に、単純ホウ酸塩である $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの室温付近での熱伝導率とフォノンの平均自由行程を図5に示す⁸⁾。この系ではホウ素の配位数は、 B_2O_3 が 100% のガラスでは三配位ホウ素だけだが、 Na_2O が加わると

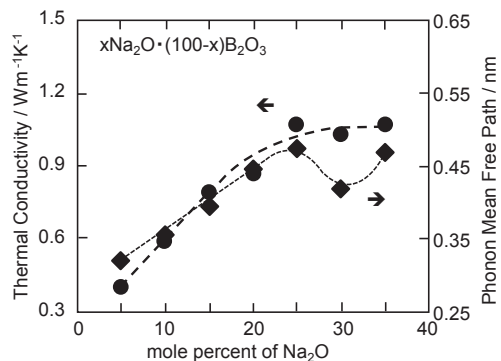


図5 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの温度 300 K における熱伝導率とフォノンの平均自由行程

架橋酸素のみに取り囲まれた四配位ホウ素が形成され、さらに Na_2O が増え 30 mol% 以上になると、四配位ホウ素が分解して非架橋酸素を持った三配位ホウ素が生じる。そのため、 B_2O_3 だけのガラスではシリカガラスに比べ網目構造が疎なため熱伝導率が低い、 Na_2O を添加すると網目構造が稠密になることで熱伝導率が上昇し、フォノンの平均自由行程も長くなったと考えられる。 Na_2O 含有量が 30 mol% 以上で熱伝導率の上昇が止まるのは、四配位ホウ素の増加が止まり、また非架橋酸素が生じるためである。

以上のほかにもガラスの熱伝導には、アルカリケイ酸塩ガラスにおけるアルカリ金属の種類による平均自由行程の変化、ホウ酸塩ガラスにおける ^{10}B と ^{11}B の混合同位体効果、温度依存性、仮想温度や分相による変化など、興味ある現象が他に幾つも存在する。そのため熱伝導を研究することで、ガラス中のフォノンの局在状態などへの理解も深まると考えられる。

3. おわりに

ガラスの熱伝導の組成依存性に関する筆者らの研究を紹介した。実用的には、電子機器用のガラスの多くでは放熱性の観点から高熱伝導率のガラスが望ましく、また断熱材用のガラスで

は当然ながら低熱伝導率のガラスが望ましい。この研究紹介がそのような開発に少しでも役立てばと願っている。

私事になるが、学生時代には実験試料としてホウ酸塩ガラスのブロックを幾つも作っていた。そのとき B_2O_3 含有量の多いガラスについて、手に持ったときの感触がプラスチックのようだったのを覚えている。今になってみると、その原因は密度が低いことだけでなく、熱伝導率が低いため手の指から熱が逃げなかったためであろう。20 年を経て、小さな疑問が解決できたと思っている。

文献

- 1) C. Kittel, Phys. Rev. 75(6), 972-74 (1949).
- 2) R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. B 4, 2029 (1971).
- 3) R. Berman, Thermal Conduction in Solids, Oxford University Press (1976).
- 4) Y. Hiroshima, Y. Hamamoto, S. Yoshida, and J. Mat-suoka, J. Non-Cryst. Solids 354, 34-44 (2008).
- 5) K. Hirao, N. Soga, and M. Kunugi, J. Am. Ceram. Soc. 62 (11-12), 570-73 (1979).
- 6) 廣島靖之, 吉田智, 松岡純, 第 47 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, p. 46 (2006).
- 7) 松岡純, 吉田智, 菅原透, 第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, p. 69 (2009).
- 8) M. Tohmori, T. Sugawara, S. Yoshida, and J. Mat-suoka, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 50(6), 358-60 (2009).