

ガラスの高熱伝導化: MgO結晶の析出と透明性の保持

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

寺門 信明, 高橋 儀宏, 藤原 巧

Improvement in thermal conductivity of glass: Precipitation of MgO crystal and retention of transparency

Nobuaki Terakado, Yoshihiro Takahashi, Takumi Fujiwara

Department of Applied Physics, Tohoku University

1. はじめに

酸化物ガラスは透明性・賦形性などに優れた工業材料であるが, ガラス固有の結合角ゆらぎ, 空隙, 空孔などの構造欠陥とそれに伴う並進対称性の破れのために原理的に獲得できない性質がある。その一つが本研究のテーマでもある高熱伝導性である。例えば, 組成式が共に SiO_2 である水晶と石英ガラスの棒を用意してそれらの一端を等しい温度に加熱したとする。このとき水晶と石英ガラスでほぼ同数のフォノンが一端で生まれ他端へ向かって拡散をはじめめる。個々のフォノンに注目したとき, その平均速度も水晶と石英ガラスでほぼ等しいが, 石英ガラスでは構造乱れがフォノン同士の散乱中心になってしまうために他端へのフォノン拡散つまり熱の移動が著しく阻害される。このため石英ガラス

の熱伝導率は水晶のそれより約一桁小さい¹⁾。

近年, 排熱や熱の再利用の観点から物質の熱伝導を動的・静的に制御する研究が盛んにおこなわれている。本研究ではガラスの熱管理応用を見据え, 熱の不良導体の代名詞であるガラスに高熱伝導性を付与することを目的とした。

2. MgO の過剰供給と析出

原理的に低熱伝導なガラスに高熱伝導を付与するためには, 熔融急冷法による均質ガラスの作製をあきらめ, ガラス機能化の常套手段である結晶化を利用する必要がある。つまり高熱伝導結晶を埋め込むという単純な発想である。しかし単に高熱伝導結晶を大量に混入したのでは透明性と賦形性というガラスのメリットが損なわれる。この理由はそれぞれ, 結晶とガラス間の屈折率不一致による界面光散乱とガラスネットワーク消失による粘性の低下によるものである。また仮に界面光散乱を抑制しつつ高熱伝導結晶を大量混入できたとしても界面の比表面積が大きいと界面熱抵抗のために実効的な熱伝導

〒 980-8579

仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7965

E-mail: terakado@laser.apph.tohoku.ac.jp

率が激減してしまう。よって理想的な高熱伝導ガラスは、a) 高熱伝導結晶とガラスの屈折率が等しく、b) 高熱伝導結晶はガラスのネットワークを孤立させない範囲で可能な限り大きい、の2条件を満たす必要がある。

条件 a) について、結晶が光学的等方性を有するガラスと屈折率整合、つまり光学的ストイキオメトリーを持つためには²⁾、その晶系は同じく光学的等方性を有する立方晶に属する必要がある。Fig. 1 に代表的な透明高熱伝導結晶の熱伝導率とバンドギャップの関係を示す。このうち立方晶に属する結晶は MgO のみである。また MgO の屈折率 n は可視域において 1.73 であり他の透明高熱伝導結晶と比較して低く (Fig. 1)、このことは一般に高屈折率化に経験と工夫を要するガラスとの屈折率整合をとるにあたって優位に働く。

ここで我々は MgO がガラス形成氧化物としても機能することに着目して以下の戦略をとった^{3,4)}。はじめに MgO が限界までガラスネットワークに固溶し、かつ屈折率分散が結晶 MgO と等しい溶融急冷ガラス (MgO 飽和ガラス) を作製する。試行錯誤と組成最適化の結果、 $8.2\text{La}_2\text{O}_3\text{-}4.3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}24\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}77\text{MgO}$ (molar ratio) ガラスがこの MgO 飽和条件を満たすことを見出した^{3,4)}。Fig. 2 に MgO 結晶と MgO 飽和ガラスの屈折率分散及び分光透過率を示す。屈折率差は可視域においてわずか 0.002 以下であり、その波長分散もよく一致している。続いてこの MgO 飽和ガラスの組成に対

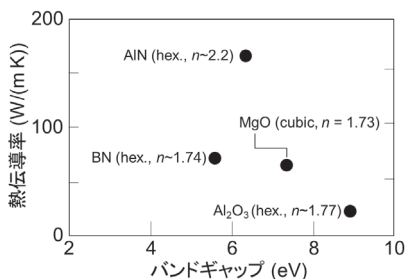


Fig. 1. 透明高熱伝導結晶の室温熱伝導率とバンドギャップの関係¹⁾。立方晶(cubic)に属するものは MgO のみで、他はいずれも六方晶(hex.)である。

して MgO 含有量を過剰にした溶融急冷ガラスを作製し、MgO の過剰分を MgO 結晶として析出させる。⁴⁾ Fig. 3 に MgO 飽和ガラスと $8.2\text{La}_2\text{O}_3\text{-}4.3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}24\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}170\text{MgO}$ ガラス (MgO 析出ガラス) の X 線回折パターンを示す。期待通り MgO 結晶が単相析出し、その体積分率は密度測定の結果から 36% であることがわかった。屈折率整合のおかげで MgO 析出ガラスの透過率は結晶 MgO の高い体積分率にもかかわらず可視域で約 70 % (試料厚: 0.35 mm) と高い透明性を維持している (Fig. 2)。また、MgO 飽和ガラスと MgO 析出ガラスのガラス転移温度はともに約 690°C と一致しており⁴⁾、このことは共通するガラスネットワークの存在と上記の過剰 MgO 析出モデルを支持している。興味深いことに MgO 結晶のサイズは最大で $50\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 3) にもなり、これは MgO 試薬のそれより 10 倍以上大きく、またそのサイズは MgO の試薬粒径によらないことがわかった。この結果は融液の均質性と冷却過程における MgO の結晶成長を示唆すると思われる。

3. 熱伝導率

MgO 飽和ガラスの熱伝導率は 1.1 W/(m K)

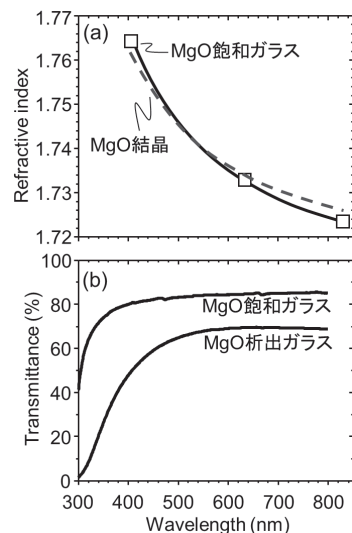


Fig. 2. (a) MgO 結晶と MgO 飽和ガラスの屈折率分散⁴⁾。(b) MgO 飽和ガラスと MgO 析出ガラスの分光透過率 (試料厚: 0.35 mm)⁴⁾。

であり、典型的な酸化物ガラスのものと変わりはない。一方 MgO 析出ガラスの熱伝導率は 3.3 W/(m K) であり、透明性を維持しつつも MgO の析出によって 3 倍に増大した (Fig. 3)。比較的高熱伝導な透明酸化物ガラスである SiO₂ の値 1.4 W/(m K) と比較しても 2.4 倍も大きいことがわかる。

3.3 W/(m K) という値は熱伝導率 50 W/(m K) の MgO 結晶が体積分率 36% で析出したガラスの熱伝導率として良いのか、悪いのか。またこの系の熱伝導率は、ガラスらしさを保ったままどこまで向上できるか。この答えを得るために、有効媒質近似の一種である改良 Bruggeman モデル (析出結晶を球形としランダムに分散させる) を用いて MgO 析出ガラスの有効熱伝導率を評価した⁴⁾。このモデルは一般的な有効媒質近似とは異なり、析出結晶の粒径と界面熱抵抗を考慮することができる。評価式から導いた MgO 結晶と MgO 飽和ガラス界面の熱抵抗は約 $6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ であり、これは酸化物のヘテロ接合面における値とほぼ一致する。このことは改良 Bruggeman モデルの範囲内では 3.3 W/(m K) という熱伝導率はもっともらしいことを意味する。有効熱伝導率を向上させる一つの方法は当然のことながら熱抵抗を下げることであるが、仮に熱抵抗値を 0、あるいは析出結晶を巨大化させても有効熱伝導率はほとんど変化しない⁴⁾。このことは約 $6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ の熱抵抗

がすでに十分小さく、光のみならず熱伝導に関しても界面整合がとれていることを意味する。有効熱伝導率を向上させるもう一つの方法は MgO 結晶の体積分率を大きくすることであるが、体積分率が 40% を超えるとガラスネットワークの孤立のため均質な試料ができなくなる。つまり、今回得られた MgO 析出ガラスは上記モデルと本組成系の範囲内ではほぼ最大の熱伝導率を有すると予想される。熱伝導率のさらなる向上のためには MgO 結晶間の連結と析出形態制御が重要になると考える。

4. おわりに

本研究の遂行にあたり、小澤龍成氏と吉嶺季和氏 (いずれも藤原研 OB) の多大なる協力を賜った。二人の地道な組成探索とひらめきがなければ今回の高熱伝導ガラスの開発がなかったことを記しておきたい。比熱測定においては Netzsch Japan 株式会社の協力を賜った。ここに感謝の意を表す。

本稿は日本セラミックス協会 2020 年度秋季シンポジウムの講演「酸化物ガラス・薄膜を用いた熱制御材料の開発 (2K21)」に関するものである。薄膜の熱制御 (JST さきがけ, スピン熱伝導を用いた熱伝導可変材料の創出, 代表: 寺門信明) については紙面の都合上省略した。[5,6] を参照いただきたい。

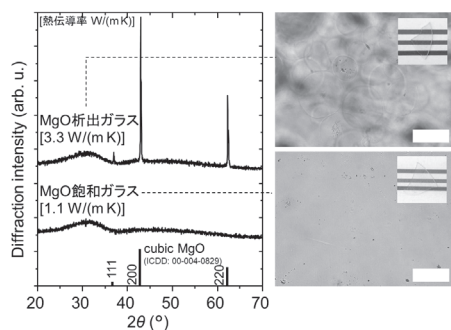


Fig. 3. MgO 飽和ガラスと MgO 析出ガラスの X 線回折パターン及び透過顕微鏡像⁴⁾。MgO 析出ガラスにおいて、MgO の粉末回折パターンが観測される。スケールバーは 50 μm である。MgO 析出ガラスにおける球状物体が MgO 結晶に相当する。

- 1) Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., edited by W. M. Haynes (CRC Press, Boca Raton, 2016).
- 2) 藤原 巧, 山崎芳樹, 高橋儀宏, 井原梨恵, 寺門信明, セラミックス **49**, 604-607 (2014).
- 3) N. Terakado, R. Kozawa, T. Yoshimine, Y. Takahashi, T. Fujiwara, AIP Adv. **8**, 115012 (2018).
- 4) N. Terakado, T. Yoshimine, R. Sasaki, Y. Takahashi, T. Fujiwara, RSC Adv. **10**, 22352-22360 (2020).
- 5) N. Terakado, Y. Nara, Y. Machida, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Sci. Rep. **10**, 14468 (2020).
- 6) 寺門信明, 高橋儀宏, 藤原 巧, クリーンエネルギー **30**, 8-14 (2021).