

ガラスの熱的性質

九州大学大学院工学研究科化学工学部門

藤野 茂, 稲葉 誠二

Thermal properties of glass

Shigeru Fujino, Seiji Inaba

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

1. はじめに

ガラスは成形性に富み、化学組成の幅広い選択による物性制御が可能である。現在、実用化されているガラスの多くは他成分系であり、組成任意性という特長を利用して所望の物性を制御している。しかし、その反面、組成の組み合わせが無限に考えられるため、新規ガラス材料の開発は、常に組成-物性の相関を明らかにし、基礎的理解を深めることが重要である。ガラスの熱的性質に関しては、多くの立派な成書や国際ガラスデータベース (INTERGLAD ver.6) があるため、文献¹⁾²⁾³⁾を参考にして頂き、本稿では、筆者らの研究成果を基に、酸化物ガラスの比熱、熱伝導率、熱拡散率および熱膨張係数に焦点を当てて、ガラス組成-物性の相関を解説する。

2. 比熱

ある物体 1(g) の温度を 1(K) 上昇させるのに必要な熱量 (J) を比熱 ($Jg^{-1}K^{-1}$) という。その他に、単位モルあたりの比熱 ($Jmol^{-1}K^{-1}$) や単位体積当たりの比熱 ($Jcm^{-3}K^{-1}$) があり、それ

ぞれモル比熱、体積比熱と呼ばれる。実験データとしては単位質量あたりの比熱が使われるが、比熱を理論的に取り扱う際は、モル比熱が使われることが多い。また、測定条件で分類すると、体積一定のもとで測定した比熱を定積比熱 C_V 、圧力一定のもとで測定した比熱を定圧比熱 C_P と呼ぶ。同じ物質においては、定圧比熱は定積比熱よりも大きい。ガラスの場合は、定圧比熱と定積比熱の差は、室温付近で 1% 以下であり、通常は無視できる¹⁾。

比熱の測定に汎用されている測定器は、示差走査熱量計で、小松らはこれを用いてガラス融体の比熱測定の研究、開発を行っている⁴⁾。この他に断熱法や周期的に試料を加熱したときに生じる交流温度振幅から比熱を求める AC カロリメトリー法がある。

図 1 は、AC カロリメトリー法で求めた室温での各種酸化物ガラスの比熱 $c_p (Jg^{-1}K^{-1})$ と平均原子量 $M_a (10^{-3}kgmol^{-1})$ の関係である⁵⁾。テルライト系ガラスのように重金属酸化物を含有するガラスは、平均原子量が大きく、比熱は他のガラス系に比べ小さい。また、酸化物ガラスの比熱は図 2 のように、温度に伴い緩やかに増加し、ガラス転移温度付近で不連続に上昇する⁵⁾。これは、温度が高くなるほど原子の格子振動が激しくなること、また、ガラス転移温度以上では、格子振動だけでなく、原子の移動な

〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地
TEL 092-802-2756
FAX 092-802-2796
E-mail: fujino@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

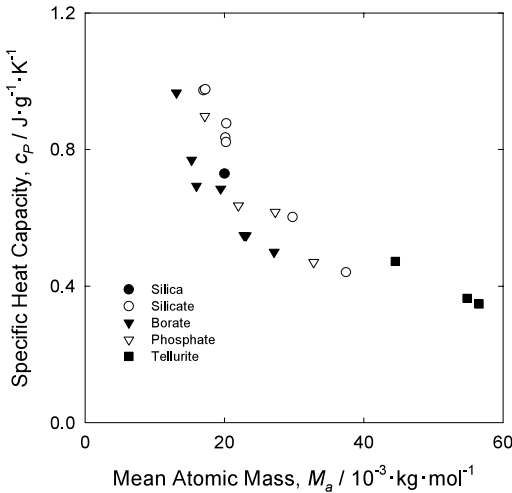


図1 単位質量当りの比熱と平均原子量の関係⁵⁾

ども熱エネルギーが消費されることに起因している。

物質を構成する原子（またはイオン）は、周りの原子と相互に作用しながら熱振動する。低温では周囲にある他の原子と強く結びついているため、着目している原子の振動は小さく、高温では逆に周囲との結びつきが弱くなるため、大きく振動できる。デバイは三次元的に連なった原子が相互に作用しながら振動すると考え、固体中の振動数の分布を求め、量子化した振動エネルギーと合わせて、固体の比熱理論式を導出している⁶⁾。実際、Al, Cu, Pb, ダイヤモンドなどの結晶のモル比熱は、デバイの比熱式と一致することが報告されている⁷⁾。

一方、不規則な網目構造を有するガラスに対しては、そのままデバイの比熱式を適用できず、これまでに、Tarasovの理論⁸⁾を基に平尾らが提案した3バンド理論⁹⁾をはじめ、種々のモデルが提案されている¹⁰⁾¹¹⁾。その一例として、縦軸にモル比熱 C_p ($Jmol^{-1}K^{-1}$) をデバイ温度におけるモル比熱 $C_{p\theta}$ で規格化した値を、横軸に温度 T をデバイ温度 θ で規格化した値をプロットした結果を図3に示す¹¹⁾。両軸をこのように規格化することで、シリカガラスをはじめ、2, 3成分からなるケイ酸塩系、ホウ酸塩

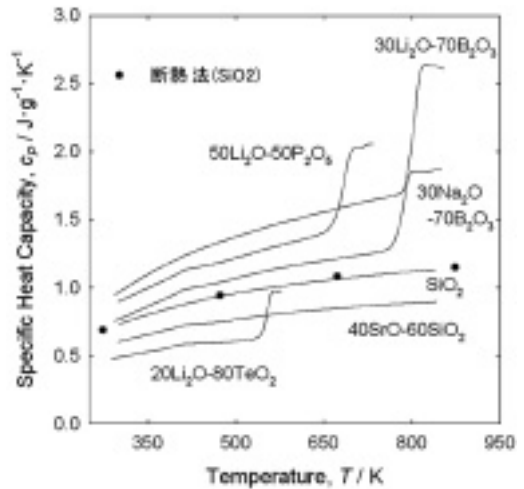


図2 単位質量当りの比熱の温度依存性⁵⁾

系、リン酸塩系、テルル酸塩系ガラスの C_p は、室温からガラス転移温度の範囲で、網目形成酸化物の種類に依らず(1)式で示す1本の曲線で近似できることが明らかになった。

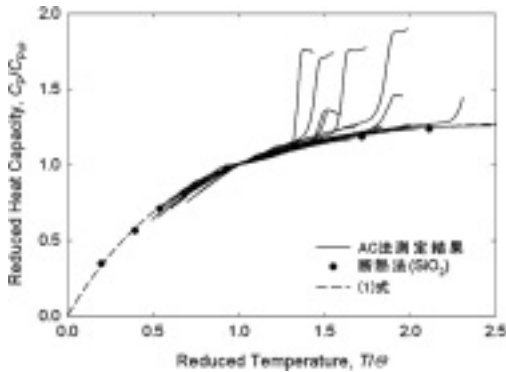
$$\frac{C_p}{C_{p\theta}} = 1.3 \left[1 - \exp\left(-1.5\frac{T}{\theta}\right) \right] \quad (1)$$

ここで、デバイ温度 θ は(2)式で与えられる⁶⁾。

$$\theta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M_a}\right)^{1/3} \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (2)$$

h はプランク定数 J_s , k はボルツマン定数 (JK^{-1}), N_A はアボガドロ定数 (mol^{-1}), ρ は密度 (kgm^{-3}), M_a は平均原子量 ($kgmol^{-1}$), v_l は縦波音速 (ms^{-1}), v_t は横波音速 (ms^{-1}) である。

また、幾分荒い近似ではあるが、酸化物ガラスのモル比熱 C_p が、高温側でデュロン-プティの法則に従い、組成に依らず $3R$ (ここで R は気体定数) に収束すると仮定した場合、(1)式は、デバイ温度 θ を用いて、(3)式で表すことができる。

図3 酸化物ガラスの比熱と規格化プロット¹¹⁾

$$C_p = 3R \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1.5T}{\theta}\right) \right] \quad (3)$$

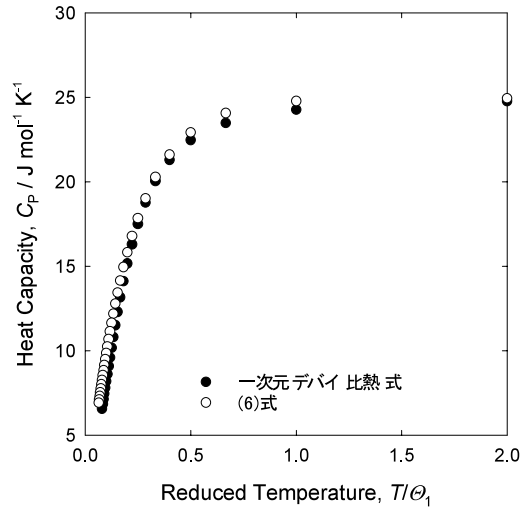
ガラスの場合、原子がランダムに配列しているため、着目している原子が周囲から受ける相互作用は、規則的に配列している結晶に比べて、幾分小さくなると予想される。結晶の比熱を記述できるデバイの比熱式では、先述したように、原子が三次元方向に連なったモデルを用いているが、ガラスに対しては、原子間の相互作用を小さくしたモデルを考える必要がある。このような考えに立ち、一次元方向に連なった原子が相互に作用しながら振動する場合の比熱を検証した。一次元で考えた場合、デバイの比熱式 C_v ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) は(4)式で表される²⁾。

$$C_v = 3R \cdot \left(\frac{T}{\theta_1}\right) \cdot \int_0^{\theta_1/T} \frac{x^2 \cdot \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \quad (4)$$

θ_1 は一次元デバイ温度で、ここでは(5)式を用いた²⁾。

$$\theta_1 = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M_a}\right)^{1/3} v_1 \quad (5)$$

v_1 は一次元方向に伝播する音速 (ms^{-1}) で、ガラスを連続弾性体とみなし、 $\sqrt{\text{ヤング率}/\text{密度}}$ より求めた。また、筆者らの測定結果より、(2)式と(5)式で与えられるデバイ温度の比 (θ/θ_1) は0.3であったことから¹¹⁾、(3)式は一次元デバイ温度 θ_1 を用いて、(6)式の

図4 比熱実験式と理論式の比較¹¹⁾

ように書き換えることができる。

$$C_p = 3R \left[1 - \exp\left(-\frac{5T}{\theta_1}\right) \right] \quad (6)$$

(4)式と(6)式を比較した結果が図4である。両者で良好な一致が得られ、室温からガラス転移温度域の酸化物ガラスのモル比熱は、網目形成酸化物の種類に依らず、一次元デバイ比熱式で記述できることが明らかになった¹¹⁾。

また(6)式より、組成に依存するパラメータは一次元デバイ温度 θ_1 のみである。したがって、 θ_1 を組成の関数で記述できれば、組成よりモル比熱を推定することができる。そのような試みは既に報告されており¹¹⁾、牧島-マッケンジーが提案し¹²⁾、筆者らによって補正を加えた酸化物ガラスのヤング率推定式¹³⁾¹⁴⁾を用いれば、 θ_1 は(7)式で表わすことができる。

$$\theta_1 = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M_a}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{2 \cdot \sum(V_i \cdot x_i) \cdot (G_i \cdot x_i)}{M}} \quad (7)$$

ここで、 M は平均分子量、 x_i はモル%である。また、 V_i はイオン充填度、 G_i は結合エネルギーで、各酸化物 i に対してイオン半径と熱力学データより求まる組成パラメータであ

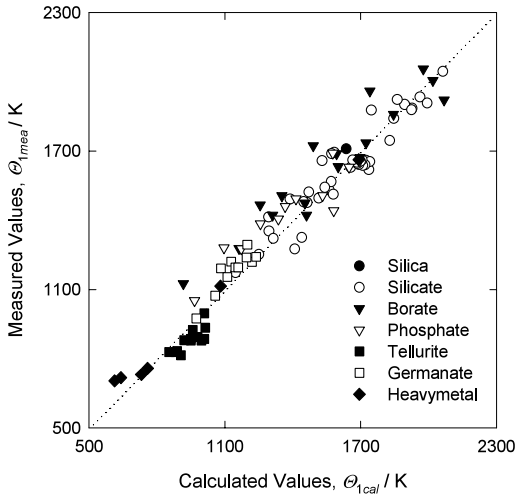


図5 一次元デバイ温度の推定¹¹⁾

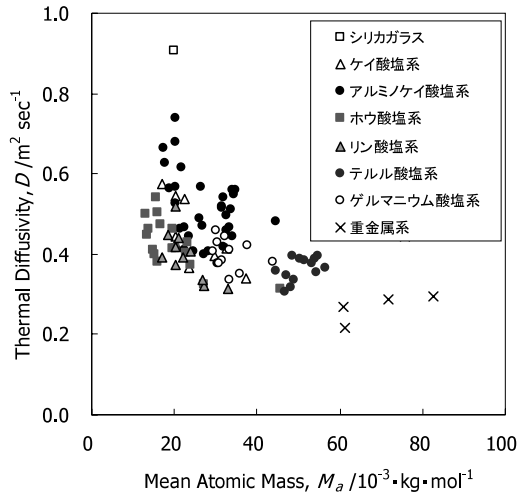


図6 熱拡散率と平均原子量の関係

る¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。(7)式より計算した一次元デバイ温度 θ_{1cal} は図5に示すように実測値 θ_{1mea} と良い一致を示す。

3. 熱伝導率と熱拡散率

物体の内部に温度差がある時、熱はその物体内部を高温側から低温側へと移動する。このような伝熱形式を熱伝導と呼び、この時の熱流量 q と物体内の温度勾配 dT/dx の間の比例係数が熱伝導率である¹⁾²⁾³⁾。熱拡散率は、物体のある面に急激な温度変化を加えたときに、温度が物質内を伝わる速さを決定する係数¹⁾²⁾で、拡散係数と同じ次元を持つ。熱伝導率 κ ($Wm^{-1}K^{-1}$)、熱拡散率 D (m^2sec^{-1})、比熱 c_p ($Jkg^{-1}K^{-1}$)、密度 (kgm^{-3}) の間には、(8)式の関係が成り立つ。

$$\kappa = \rho \cdot c_p \cdot D \quad (8)$$

熱伝導率の測定方法には、定常法と非定常法がある。定常法は試料板の片面を加熱、反対面を冷却し、試料板厚み方向に温度勾配をつけ、その温度差と加熱に要した熱量より熱伝導率を算出する方法である。しかし、測定に時間がかかることや測定温度・熱伝導率測定範囲が限られる等、制約があるため、最近では、非定常法

による測定が主流となっている。非定常法では、レーザーフラッシュ法で熱拡散率を求め、別で求めた比熱と密度を用いて、(8)式より熱伝導率を算出する。

図6は、レーザーフラッシュ法で求めた各種酸化物ガラスの熱拡散率 D (m^2s^{-1})¹⁵⁾を平均原子量 M_a ($10^{-3}kgmol^{-1}$)で整理した結果である。熱拡散率は、シリカガラスで最も大きく、 TeO_2 や PbO など重金属酸化物を主成分に持つガラスで小さくなる傾向があった。

同様に、図7に各種酸化物ガラスの熱伝導率 κ ($Wm^{-1}K^{-1}$)¹⁵⁾を平均原子量 M_a ($10^{-3}kgmol^{-1}$)で整理した結果を、文献値¹⁶⁾⁻¹⁹⁾も併せて示した。酸化物ガラスの熱伝導率は、熱拡散率と同様、重金属酸化物を主成分に持つガラスで小さくなる傾向があった。

物質の一部を加熱すると、加熱された部分の原子は激しく振動する。その振動は周囲の原子に伝播し、物質全体に広がっていく。このような伝熱形式を、原子の振動を量子化したフォノン(格子振動)が物質中を拡散していくと捉えれば、熱伝導率は、気体分子運動論と同様の取り扱いで、体積比熱 c ($Jcm^{-3}K^{-1}$)、フォノンの速度 v_F ($msec^{-1}$) およびフォノンの平均自由行程 l_F (m) を用いて(9)式で表される¹⁾²⁾³⁾。

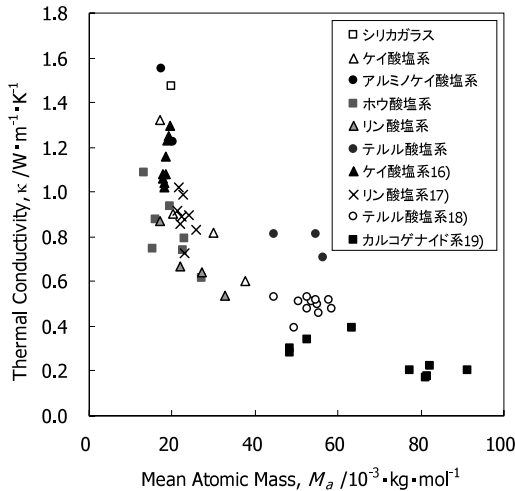
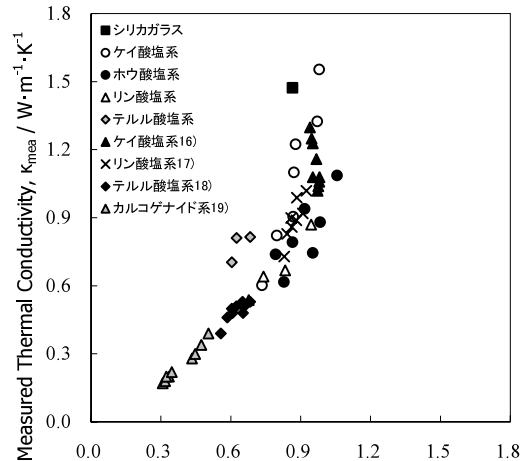


図7 熱伝導率と平均原子量の関係

図8 熱伝導率実測値と計算値の関係¹⁵⁾

$$\kappa = \frac{1}{3} \cdot c \cdot v_p \cdot l_p \quad (9)$$

フォノンの速度 v_p は、固体を連続的な弾性体として取り扱う場合、物質中を伝搬する平均音速で近似される³⁾。酸化物ガラスの場合、ヤング率推定式¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾を利用し、組成の関数として、(10)式であらわすことができる¹⁵⁾。

$$v_p = \sqrt{\frac{\sum (V_i \cdot x_i) \cdot (G_i \cdot x_i)}{M}} \quad (10)$$

室温の平均自由行程 l_p に関しては、フォノンの最短波長に等しいと仮定して導出した(11)式で見積もった¹⁵⁾。

$$l_p = \left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{M_a}{N_A \cdot \rho} \right)^{1/3} \quad (11)$$

(6), (10), (11)式を用い、(9)式より計算した熱伝導率と実測値の関係を図8に示す。

熱伝導率が $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下の2, 3成分からなるケイ酸塩, ホウ酸塩, リン酸塩, テルル酸塩系ガラスに対しては、測定値と計算値で相関が得られ、網目形成酸化物の種類に依らず(6)および(9)~(11)式を用いて組成と熱伝導率の関係をおよそ見積もることができる。一方、 1.0 W

$\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上のシリカガラスおよびケイ酸塩系ガラスでは、測定値と計算値で相関性が得られなかった。この原因として、(11)式の平均自由行程の見積もりに問題があると考えられ、熱伝導率の大きいガラスに関しては、さらに長い平均自由行程を持ったフォノンの寄与をガラス構造と関連させて検証する必要がある。

4. 熱膨張係数

一定圧力下で物質の温度を変化させた時、大きさが変化する現象を熱膨張(収縮)という。固体における膨張率は、温度変化 (ΔT) あたりの長さ変化率 ($\Delta L/L$)、もしくは体積変化率 ($\Delta V/V$) で定義され、前者の線膨張係数 α (K^{-1})、後者を体膨張係数 β (K^{-1}) という。ガラスなどの等方性材料では $\beta = 3\alpha$ の関係があり、工業的には室温から任意の温度までの変化量より求める平均膨張係数がよく用いられる¹⁾。

微視的な観点からイオン対の線膨張係数 α は、絶対零度での平衡イオン間距離を r_{eq} 、温度 T での平衡イオン間距離を r とすると(12)式で定義される²⁰⁾。

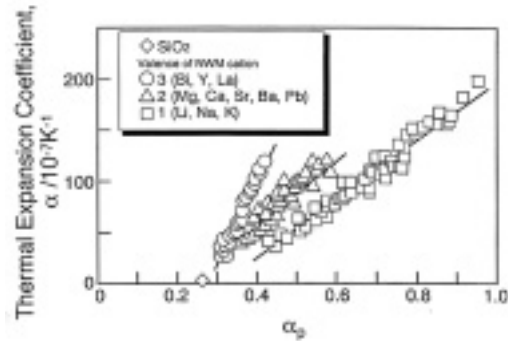


図9 ケイ酸塩系ガラスの平均線熱膨張係数 α と熱膨張パラメーター α_p の関係²¹⁾

$$\alpha_T = \frac{\langle r - r_{eq} \rangle}{r_{eq}} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

ボルツマン分布関数を用いて温度 T における平均の変位 $\langle r - r_{eq} \rangle$ を求めると、価数 Z_+ の陽イオンと価数 Z_- の陰イオンからなるイオン対の線膨張係数 α_T は(13)式で与えられる²⁰⁾。

$$\alpha_T = \frac{3k}{4e^2} \cdot \frac{n}{n-1} \cdot \left(\frac{Z_+ \cdot Z_-}{r_0} \right)^{-1} \quad (13)$$

k はボルツマン定数、 n はボルン指数である。森永らはこの α_T を多成分酸化物系ガラスに拡張するため、各酸化物 i に対し、(13)式の定数項を除いた(14)式を熱膨張パラメーター α_{pi} と定義している²¹⁾。

$$\alpha_{pi} = \frac{n_i}{n_i - 1} \cdot \left(\frac{Z_{+i} \cdot Z_{-i}}{r_{eqi}} \right)^{-1} \quad (14)$$

また、 α_{pi} に加成性が成り立つと仮定して、多成分酸化物系ガラスの熱膨張パラメーターを(15)式より算出した。

$$\alpha_p = \sum N_i \cdot \alpha_{pi} \quad (15)$$

図9にアルミノケイ酸塩系ガラスを含めたケイ酸塩系ガラスの平均線膨張係数 α と熱膨張パラメーター α_p の関係を示す²¹⁾。ケイ酸塩系ガラスの構造は、網目修飾酸化物の含有量に従って SiO_4 四面体によるネットワーク構造が切断される単調な変化を示す。 α と熱膨張パラ

メータ α_p の関係は、網目修飾酸化物の陽イオンの価数によってそれぞれの系列に分類が可能であり、かつ系に関わらず同一の直線関係に従うことが分かった。

一方、ホウ酸塩ガラスでは、NWMの含有量に伴い「ホウ酸異常」として知られる BO_3 (三配位ホウ素) $\rightarrow BO_4$ (四配位ホウ素) への構造変化が起こるため、単純に α_{pi} で熱膨張係数を予測することはできない。森永らは種々の酸化物ガラスにおいて、 α_p と α の比から設定したパラメーターが、ホウ素の酸素配位数変化などの中範囲構造を反映することを述べている²²⁾。

5. おわりに

各種酸化物ガラスの比熱、熱伝導率、熱拡散率および熱膨張係数とガラス組成の関係を述べた。今後、所望の物性を高精度に制御するためには、ガラス組成設計指針の確立が重要と考える。紙面の都合上、詳細な議論については参考文献を一読頂くことを希望する。本稿が、ガラスの熱的性質の理解および次世代をになう若手研究者のガラス組成開発の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 山根正之他編, 松岡純, 田中勝久, 平尾一之著: ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 1999, 熱的性質 pp. 103-115.
- 2) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, sixth ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 3) 山口喬他編, 中村哲郎著: セラミックサイエンスシリーズ6, セラミックスと熱技報堂出版株式会社, 1984, pp. 5-101.
- 4) 小松高行 平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構研究受託成果報告書, 2000, pp. 68-90.
- 5) S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids 306 (2002) 42.
- 6) P. Debye: Ann. Physik, 39 (1912) 789.
- 7) Lewis and Gibson, J. Am. Ceram. Soc., 39 (1917) 2554.
- 8) V. V. Tarasov, Zh. Fiz. Khim. 24 (1950) 111; Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 37.
- 9) K. Hirao, N. Soga, M. Kunugi, J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979) 570.

- 10) C. F. Drake, J. A. Stephan, G. H. Wostenholm, B. Yates, *J. Non-Cryst. Solids* 24 (1977) 89.
- 11) S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 258.
- 12) A. Makishima and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 12 (1973) 35.
- 13) S. Inaba, S. Fujino and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3501.
- 14) 稲葉誠二, 戸高信一, 太田能生, 森永健次, *日本金属学会* 64 (2000) 177.
- 15) 稲葉誠二, 小田周平, 森永健次, *日本金属学会* 65 (2001) 680.
- 16) S. N. Salama, *J. Non-Cryst. Solids* 93 (1987) 203.
- 17) S. Jiang and Y. Jiang, *Glastech. Ber.* 64 (1991) 291.
- 18) E. H. Ratcliffe, *Soviet J. Glass Phys. Chem.* 17 (1991) 45.
- 19) A. R. Hilton and D. J. Hayes, *J. Non-Cryst. Solids* 17 (1975) 339.
- 20) J. Hormadaly, *Journal of Non-Crystalline Solids* 79 (1986) 311.
- 21) 森永健次, *日本金属学会* 62 (1998), 444.
- 22) 森永健次, *日本金属学会* 62 (1998), 675.