酸化物ガラスの熱拡散率，比熱および熱伝導率の推定式

稲葉 誠二^{1,*} 小田 周平^{1,*} 森 永 健 次²

¹九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

²九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 8 (2001), pp. 680–687

© 2001 The Japan Institute of Metals

Equation for Estimating the Thermal Diffusivity, Specific Heat and Thermal Conductivity of Oxide Glasses

Seiji Inaba^{1,*}, Shuhei Oda^{1,*} and Kenji Morinaga²

¹Department of Applied Science for Electronics and Materials, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816–8580

²Department of Applied Science for Electronics and Materials, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816–8580

The thermal diffusivity and specific heat have been measured at room temperature by laser flash method and AC calorimetry, respectively. Thermal conductivity has been determined by the product of density, thermal diffusivity and specific heat. The Debye temperature data have been collected from the measurements of ultrasonic method. For the direct calculation of these properties from glass composition, empirical equations that consist of compositional parameters V_i and G_i were obtained, where V_i is the packing density parameter and G_i is the dissociation energy of a single component oxide, respectively. Experimental results indicate that the calculated values using our proposed equations are in a good agreement with the measured values in many glasses studied in this work.

(Received March 6, 2001; Accepted June 11, 2001)

Keywords: oxide glass, thermal diffusivity, specific heat, thermal conductivity, Debye temperature, compositional parameter

1. 緒 言

熱的機能性を持つニューガラスの用途は，耐熱性を利用する場合と熱軟化性を利用する場合とに大別される。

耐熱性を利用するガラスとしては，石英ガラス，アルミノケイ酸塩系ガラスおよびゼロ膨張結晶化ガラスなどが挙げられる．最高使用温度が高く熱衝撃に対する抵抗が大きいことを特徴としている．例えば，石英ガラスは熱膨張係数が $5.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ と非常に小さく，1273 K の温度差に耐えるほど熱衝撃に極めて高い特徴を持つ．そのため，半導体用炉心管，ルツボ，ボードなどに用いられている¹⁾。

熱軟化性を利用するガラスには，電子部品の封着，結合，被覆に使われる粉末ガラス，および応用製品としてのペースト，グリーンシート等がある．また，磁気ヘッド用のフェライト封着ガラスとして高膨張ガラスが用いられている．いずれも，加熱により軟化流動を起こし，金属やセラミックスなどの被封着物を良く濡らす特徴を持つガラス組成が選択される²⁾。

このように，用途に応じて様々な熱的安定性や熱応答性を持つガラスを設計する必要がある．また，目的に応じて光，電気，磁気，機械，化学などの諸物性との両立が重要であることは言うまでもない．このとき，原理的にはガラスの特徴

である組成任意性により，物性を自由に制御できる．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，所望の物性を有するガラスを任意に作製することは容易ではない．したがって，組成より物性を推定できれば，今後ガラスの材料設計を行っていく上で有用である．

筆者らは先に耐熱性や熱軟化性を評価する上で重要な熱膨張とガラス組成の関係について報告している³⁾．本研究では熱拡散率，比熱および熱伝導率を取り上げ，これら熱物性を系統的に測定した．測定結果に基づき，組成と物性の関係を評価できる組成-物性推定式について検討し，合わせて組成パラメータを用いた材料設計指針を提案する．

2. 実 験 方 法

本研究で調製したガラス組成を Table 1 に示す．いずれも 1923 K 以下で熔融し，安定なガラスが得られる組成を選択した．所定の組成比に混合したバッチを，白金ルツボ，金ルツボもしくはアルミナルツボを用いて 1073–1923 K，0.5–2 h 熔融した．均一に熔融したことを確認した後，融液をカーボン製モールドに流し込みガラス化させた．得られたガラスは，ガラス転移温度付近で 1 h 程度アニールし，平均音速，ヤング率および密度測定用試料として，10 mm 角の立方体に，熱拡散率測定用試料として直径 10 mm，厚さ 0.65 mm の小円板状に，比熱測定用試料として 2.0 mm × 2.0 mm

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

×0.12 mm 程度の小片にそれぞれ切削, 研磨した. なお, 蛍光 X 線を用いて測定用試料の組成分析を行ったところ, バッチ組成からのずれは 5% 以下であった.

平均音速 $v(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ およびヤング率 $E(\text{Pa})$ 測定には, 超音波パルス法 (PANAMETRICS 社製: 5072) を用いた. 12 MHz の条件で試料中を伝播する縦波速度 v_L と横波速度 v_T を測定し次式よりそれぞれ算出した.

$$v = \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (1)$$

$$E = \rho \cdot \frac{3v_L^2 \cdot v_T^2 - 4v_T^4}{v_L^2 - v_T^2} \quad (2)$$

ここで, ρ は密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) を表しており, アルキメデス法で実測した値を用いた.

デバイ温度 $\Theta(\text{K})$ は式 (1) の平均音速 v を用いて次式より算出した⁴⁾.

$$\Theta = \frac{h}{k} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot \frac{M_a}{N_A \cdot \rho} \right)^{-1/3} \cdot v \quad (3)$$

ここで, h はプランク定数 ($\text{J}\cdot\text{s}$), k はボルツマン定数 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$), M_a は平均原子量 ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), N_A はアボガドロ定数 (mol^{-1}) である.

熱拡散率測定には, レーザーフラッシュ法 (真空理工機製) を用いた. カーボン塗布した試料表面にルビーレーザーを水平方向より照射し, その際の試料裏面の温度上昇を赤外線検出器を用いて測定し, 次式より 300 K の熱拡散率 $D(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$ を算出した.

$$D = 0.1388 \cdot \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (4)$$

ここで, L は試料の厚さ (m), $t_{1/2}$ は試料裏面温度が最高温度の半分に達するのに要した時間 (s) である.

比熱測定には照射型 AC カロリメトリー (真空理工機製) を用いた⁵⁾. 試料を断熱周期的に加熱し, その際生じる交流温度振幅 $T_{AC}(\text{K})$ および吸収熱量 $Q_0(\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$ を測定し, 次式より 300 K の比熱 $C_P(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ を算出した.

$$C_P = \frac{Q_0}{2\pi f \cdot L \cdot \rho \cdot |T_{AC}|} \quad (5)$$

ここで, f は測定周波数 (Hz), L は試料厚さ (m) である. 本研究では $f = 2 \text{ Hz}$, $L = 120 \pm 5 \mu\text{m}$ の条件で全ての測定を行った. また, 一部のガラスに対しては 300~830 K の範囲で変温測定も合わせて行った. なお, AC カロリメトリーを用いた測定条件に関する詳細は前報⁶⁾に述べられている.

最後に密度 ρ , 熱拡散率 D および比熱 C_P を用いて, 次式より 300 K の熱伝導率 $\kappa(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ を算出した.

$$\kappa = \rho \cdot D \cdot C_P \quad (6)$$

3. 結果と考察

3.1 熱拡散率

Table 1 に 300 K における熱拡散率 $D(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$ をケイ酸塩系, ホウ酸塩系, リン酸塩系, テルル酸塩系, ゲルマン酸塩系および重金属系ガラスに分類して示す. いずれも 2 個の試料について, おのおの 9 回ずつレーザーを照射し, その時得た値を平均したものである. この場合の再現性は

±6% 程度であり, その不確かさは, SiO_2 ガラスを例に取り文献値⁷⁾と比較すると ±10% 以下であった.

ガラスの熱伝達をフォノンの拡散として捉えれば, 室温付近の熱拡散率 D は, 気体自由運動論より平均音速 v と平均自由行程 l を用いて次式で表すことができる⁸⁾.

$$D = \frac{1}{3} \cdot v \cdot l \quad (7)$$

したがって, 上式を構成する平均音速 v と平均自由行程 l を組成の関数で表すことができれば, 熱拡散率と組成の関係を明らかにすることができる. このうち平均音速 v は, ヤング率を E , 密度を ρ とすれば, $\sqrt{E/\rho}$ に比例することが知られている⁹⁾. 実際, 両者の関係を求めたところ, 傾き $1/\sqrt{2}$ を持つ直線が得られた. これより, 酸化物ガラスの平均音速 v はヤング率 E と密度 ρ を用いて次式で表すことができる.

$$v = \sqrt{\frac{E}{2 \cdot \rho}} \quad (8)$$

さらに, 酸化物ガラスのヤング率 E は, イオン充填率 $V_P(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ と解離エネルギー $G_i(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$ を用いて次式より直接推定することができる¹⁰⁻¹²⁾.

$$E = 2 \cdot V_P \cdot G_i \quad (9)$$

$$V_P = \frac{\sum (V_i \cdot x_i)}{(M/\rho)} \quad (10)$$

$$G_i = \sum (G_i \cdot x_i) \quad (11)$$

ここで, M は平均分子量 ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), x_i は組成比 (mol%) である. また, V_i および G_i は各ガラス構成酸化物 i に対して求まる組成パラメータで, これらの値は Table 2 にまとめて記した¹⁰⁻¹²⁾. 表中, 各酸化物を網目形成酸化物 (NWF), 中間酸化物 (IMO) および網目修飾酸化物 (NWM) に分類し, 各項目とも G_i の大きい酸化物から順に示した.

以上より, 酸化物ガラスの平均音速 v と組成の関係は式 (9) を式 (8) に代入した次式で評価することができる (Fig. 1).

$$v = \sqrt{\frac{V_P \cdot G_i}{\rho}} \quad (12)$$

次に, 平均自由行程と組成の関係について検討する. Kittle^{13,14)} によれば, 室温もしくはそれ以上の温度 (つまりデバイ温度以上) では, 大部分のフォノンはイオン間距離程度の半波長を持つ. そのため, 平均自由行程はフォノンの波長が長く, 構造が一樣と見なされる低温を除いて, ほぼ一定と見なすことができる. また, そのオーダーはイオン間距離の数倍程度とされている. 実際, 式 (7) より逆算して求めた平均自由行程 l も, Table 1 に示すように 0.3~0.7 nm 程度の値を取り, これは酸素のイオン半径を 0.14 nm とすれば¹⁵⁾, 酸素イオン間距離の 1~2 倍程度に相当する.

このような Kittle の考えを参考に, ガラスの平均自由行程を理論的に推算する試みは既に成されており¹⁶⁻²⁰⁾, 特に室温付近の平均自由行程に関しては, フォノンの波長に等しいとする理論^{17,18)}やフォノンの波長の半分に等しいとする理論²⁰⁾などがある. 本研究では, 前者の理論に従い, 室温における平均自由行程がフォノンの波長に等しいと仮定し, 各ガラスの平均自由行程を推算した. ただし, 本研究で用いたフォノンの波長は, 以下の手法に従い導出したフォノンの最

Table 1 Glass composition and physical properties of oxide glasses investigated in this work.

Symbol mol% Equation	D $10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (4)	D_{cal} $10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (15)	E $10^9 \cdot \text{Pa}$ eq. (2)	ρ $10^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	v $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (1)	v_{cal} $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (12)	l $10^{-9} \cdot \text{m}$ eq. (7)	$\lambda_{\min}$ $10^{-9} \cdot \text{m}$ eq. (14)	Θ K eq. (3)	Θ_{cal} K eq. (17)
<i>Silica</i>										
Corning #7940	0.91	0.52	76.1	2.2	4202	3960	0.65	0.40	508	479
<i>Silicate</i>										
20Na ₂ O–80SiO ₂	0.55	0.48	63.0	2.4	3618	3688	0.45	0.39	448	457
30Li ₂ O–70SiO ₂	0.58	0.51	80.7	2.4	4132	4150	0.42	0.37	538	540
30Na ₂ O–70SiO ₂	0.44	0.46	60.8	2.5	3479	3550	0.38	0.38	434	443
30K ₂ O–70SiO ₂	0.36	0.46	49.0	2.5	3087	3456	0.35	0.40	368	412
30BaO–70SiO ₂	0.41	0.40	66.2	3.6	3000	3038	0.41	0.40	361	366
40Na ₂ O–60SiO ₂	0.42	0.43	59.8	2.5	3390	3410	0.38	0.38	426	428
40CaO–60SiO ₂	0.54	0.47	86.9	2.8	3925	3704	0.41	0.38	491	463
40SrO–60SiO ₂	0.40	0.40	78.7	3.4	3332	3089	0.36	0.39	408	379
40BaO–60SiO ₂	0.34	0.38	66.2	4.0	2817	2812	0.36	0.40	336	336
30Li ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.66	0.52	87.4	2.4	4262	4256	0.47	0.37	555	554
30Na ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.57	0.47	66.8	2.5	3657	3684	0.46	0.39	456	459
30MgO–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.68	0.58	100.3	2.6	4351	4584	0.47	0.38	554	583
30CaO–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.61	0.54	89.4	2.7	4027	4264	0.46	0.38	505	535
30SrO–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.47	0.49	81.0	3.1	3545	3746	0.40	0.39	437	462
30BaO–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	0.42	0.46	72.8	3.5	3168	3481	0.40	0.40	383	421
30MgO–20Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.74	0.59	116.6	2.7	4586	4701	0.48	0.37	589	604
30Ta ₂ O ₅ –30Al ₂ O ₃ –40SiO ₂	0.48	0.48	140.1	5.2	3634	3674	0.40	0.39	446	451
20Y ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.57	0.54	129.0	3.5	4191	4374	0.41	0.37	539	563
20La ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.52	0.51	111.3	3.9	3683	4031	0.42	0.38	464	508
20Pr ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.52	0.51	117.9	4.1	3727	4011	0.42	0.38	473	509
20Nd ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.54	0.51	116.3	4.0	3732	3989	0.43	0.38	470	503
20Sm ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.46	0.49	119.7	4.3	3682	3915	0.38	0.38	470	500
20Eu ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.50	0.49	120.8	4.3	3695	3878	0.40	0.38	472	495
20Gd ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.47	0.49	126.3	4.4	3718	3895	0.38	0.37	476	499
20Dy ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.51	0.48	126.4	4.5	3667	3832	0.42	0.37	472	493
20Ho ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.44	—	128.4	4.5	3692	—	0.36	0.37	475	—
20Er ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.56	0.48	129.8	4.6	3677	3853	0.46	0.37	474	497
20Tm ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.55	0.47	129.8	4.6	3664	3820	0.45	0.37	472	492
20Yb ₂ O ₃ –32Al ₂ O ₃ –48SiO ₂	0.56	0.47	132.8	4.7	3693	3779	0.45	0.37	476	487
20Li ₂ O–20MgO–60SiO ₂	0.63	0.51	93.1	2.5	4295	4163	0.44	0.37	562	545
20Li ₂ O–20CaO–60SiO ₂	0.56	0.49	93.5	2.6	4237	3947	0.40	0.37	549	511
20Li ₂ O–20SrO–60SiO ₂	0.47	0.44	88.5	3.0	3813	3570	0.37	0.37	491	460
20Li ₂ O–20BaO–60SiO ₂	0.49	0.42	82.9	3.4	3452	3357	0.42	0.37	442	430
20Na ₂ O–20CaO–60SiO ₂	0.46	0.45	79.2	2.7	3851	3566	0.36	0.38	483	448
20Na ₂ O–20SrO–60SiO ₂	0.41	0.41	74.2	3.1	3461	3236	0.35	0.38	434	406
20Na ₂ O–20BaO–60SiO ₂	0.41	0.39	69.0	3.4	3157	3055	0.39	0.39	391	379
20K ₂ O–20CaO–60SiO ₂	0.44	0.47	67.1	2.6	3645	3516	0.37	0.40	439	424
20K ₂ O–20SrO–60SiO ₂	0.40	0.43	60.8	2.9	3174	3204	0.38	0.40	381	384
<i>Borate</i>										
20Li ₂ O–80B ₂ O ₃	0.45	0.41	59.3	2.1	3684	3522	0.37	0.35	502	481
20Na ₂ O–80B ₂ O ₃	0.41	0.36	46.1	2.2	3196	3010	0.39	0.36	425	400
20BaO–80B ₂ O ₃	0.42	0.33	56.2	2.8	3105	2749	0.40	0.36	409	362
20PbO–80B ₂ O ₃	0.40	0.29	53.0	3.3	2784	2413	0.44	0.36	368	319
30Li ₂ O–70B ₂ O ₃	0.50	0.46	83.4	2.3	4268	4035	0.35	0.34	596	564
30Na ₂ O–70B ₂ O ₃	0.40	0.39	63.9	2.4	3592	3319	0.33	0.35	488	451
30CaO–70B ₂ O ₃	0.50	0.43	89.8	2.5	4174	3652	0.36	0.35	567	496
30SrO–70B ₂ O ₃	0.46	0.38	83.5	3.0	3709	3152	0.37	0.36	498	423
30BaO–70B ₂ O ₃	0.43	0.35	74.6	3.4	3289	2899	0.39	0.36	435	383
40BaO–60B ₂ O ₃	0.33	0.34	82.0	3.8	3216	2745	0.30	0.37	419	358
40Bi ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.32	0.25	80.5	6.2	2525	2017	0.37	0.37	327	261
30Li ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.46	0.50	75.6	2.3	4049	4325	0.34	0.35	556	594
30Na ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.38	0.45	63.6	2.3	3653	3676	0.31	0.36	482	485
30MgO–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.54	0.51	91.5	2.4	4271	4292	0.38	0.35	578	581
30CaO–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.47	0.47	83.5	2.5	4007	3955	0.35	0.36	536	529
30SrO–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.42	0.42	76.8	2.9	3560	3468	0.35	0.36	470	458
30BaO–10Al ₂ O ₃ –60B ₂ O ₃	0.37	0.40	67.7	3.3	3144	3213	0.35	0.37	409	418

D , measured thermal diffusivity; D_{cal} , calculated thermal diffusivity; E , Young's Modulus; ρ , density; v , measured mean velocity; v_{cal} , calculated mean velocity; l , mean free path; $\lambda_{\min}$, minimum phonon wave length; Θ , measured Debye temperature; Θ_{cal} , calculated Debye temperature.

短波長 $\lambda_{\min}$ である。

室温において、ガラス中を伝播するフォノンの最大振動数 $\nu_{\max}$ が、デバイモデルにおける振動数の上限を与えるとすれば、デバイ温度 Θ は次式で表すことができる。

$$\Theta = \frac{h}{k} \cdot \nu_{\max} \quad (13)$$

上式を最短波長 $\lambda_{\min} (= v/\nu_{\max})$ で表し、式(3)と比較すれば次式を得る。

$$\lambda_{\min} = \left(\frac{4}{3} \pi \cdot \frac{M_a}{N_A \cdot \rho} \right)^{1/3} \quad (14)$$

平均自由行程 l が最短波長 $\lambda_{\min}$ で与えられるとし、式(12)の平均音速推定式を用いれば、式(7)より熱拡散率推

Table 1 Continue.

Symbol mol% equation	D $10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (4)	D_{cal} $10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (15)	E $10^9 \cdot \text{Pa}$ eq. (2)	ρ $10^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	v $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ eq. (1)	v_{cal} $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ eq. (12)	l $10^{-9} \cdot \text{m}$ eq. (7)	λ_{min} $10^{-9} \cdot \text{m}$ eq. (14)	Θ K eq. (3)	Θ_{cal} K eq. (17)
<i>Phosphate</i>										
50Li ₂ O–50P ₂ O ₅	0.39	0.45	64.7	2.5	3594	3664	0.33	0.36	473	482
50MgO–50P ₂ O ₅	0.42	0.48	56.5	2.5	3361	3708	0.37	0.38	419	463
50CaO–50P ₂ O ₅	0.39	0.41	63.0	2.7	3374	3201	0.35	0.38	421	400
50SrO–50P ₂ O ₅	0.32	0.34	59.4	3.2	2998	2600	0.32	0.39	370	321
50BaO–50P ₂ O ₅	0.31	0.31	47.2	3.6	2493	2340	0.38	0.40	301	283
30Li ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.45	0.44	73.9	2.5	3882	3576	0.35	0.37	500	461
30Na ₂ O–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.37	0.37	56.5	2.9	3264	2991	0.34	0.37	427	391
30MgO–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.52	0.47	61.4	2.4	3571	3621	0.44	0.39	442	448
30CaO–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.44	0.43	63.3	2.6	3487	3318	0.38	0.38	435	414
30SrO–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.41	0.38	61.2	2.9	3245	2957	0.38	0.39	403	368
30BaO–10Al ₂ O ₃ –60P ₂ O ₅	0.34	0.36	57.7	3.2	3004	2780	0.34	0.39	371	343
<i>Tellurite</i>										
20Li ₂ O–80TeO ₂	0.36	0.33	44.3	4.8	2152	2438	0.50	0.40	257	292
20Na ₂ O–80TeO ₂	0.31	0.30	39.4	4.9	1989	2240	0.46	0.41	235	265
20MgO–80TeO ₂	0.40	0.34	48.8	4.9	2234	2449	0.53	0.41	261	286
20BaO–80TeO ₂	0.36	0.30	48.5	5.6	2059	2154	0.53	0.41	239	250
20ZnO–80TeO ₂	0.38	0.29	52.0	5.8	2104	2218	0.55	0.40	255	269
20Fe ₂ O ₃ –80TeO ₂	0.35	0.32	60.7	5.2	2404	2441	0.43	0.40	291	295
20WO ₃ –80TeO ₂	0.35	0.30	56.0	6.2	2143	2283	0.50	0.39	261	278
20MoO ₃ –80TeO ₂	0.34	0.32	50.5	5.6	2129	2416	0.47	0.39	260	295
10BaO–90TeO ₂	0.40	0.30	47.7	5.6	2037	2191	0.58	0.41	240	258
10Nb ₂ O ₅ –90TeO ₂	0.38	0.32	57.8	5.5	2297	2373	0.49	0.41	271	280
10Al ₂ O ₃ –90TeO ₂	0.32	0.33	54.5	5.3	2266	2457	0.42	0.40	274	297
10Sb ₂ O ₃ –90TeO ₂	0.39	0.29	48.6	5.9	2038	2162	0.57	0.40	245	260
10TiO ₂ –90TeO ₂	0.39	0.33	49.0	5.1	2208	2380	0.53	0.41	258	278
<i>Germanate</i>										
10Li ₂ O–90GeO ₂	0.44	0.38	72.8	4.0	3026	2947	0.44	0.38	378	368
10Na ₂ O–90GeO ₂	0.41	0.36	66.0	3.9	2887	2793	0.42	0.39	355	344
10BaO–90GeO ₂	0.42	0.35	70.4	4.3	2829	2704	0.45	0.39	345	330
10Bi ₂ O ₃ –90GeO ₂	0.38	0.33	53.9	4.8	2386	2470	0.48	0.40	286	296
30Na ₂ O–70GeO ₂	0.43	0.36	60.7	3.7	2854	2795	0.45	0.39	354	346
10MgO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.41	0.40	60.2	3.5	2906	2981	0.42	0.41	343	352
10CaO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.46	0.39	60.6	3.5	2929	2887	0.47	0.41	343	338
10SrO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.39	0.38	59.4	3.6	2834	2763	0.41	0.41	332	323
10BaO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.34	0.37	57.7	3.7	2765	2698	0.36	0.41	321	313
10ZnO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.38	0.38	58.2	3.6	2829	2781	0.40	0.41	332	327
10PbO–30Na ₂ O–60GeO ₂	0.35	0.35	54.0	4.1	2552	2539	0.41	0.41	299	298
<i>Heavy metal</i>										
30SiO ₂ –70PbO	0.44	0.41	57.5	4.5	2554	2531	0.52	0.49	250	248
30B ₂ O ₃ –70PbO	0.22	0.23	42.6	6.8	1733	1765	0.37	0.40	210	214
30BaO–70Sb ₂ O ₃	0.27	0.25	37.0	5.0	1909	1713	0.42	0.44	209	187
30Bi ₂ O ₃ –Ga ₂ O ₃ –50PbO	0.30	0.21	51.4	8.3	1741	1536	0.51	0.41	203	179
30PbO–45Bi ₂ O ₃ –25B ₂ O ₃	0.29	0.24	53.5	7.9	1819	1840	0.47	0.40	219	222
35K ₂ O–45Ga ₂ O ₃ –20Ta ₂ O ₅	0.35	0.37	74.7	4.8	2746	2707	0.38	0.41	321	316

定式として次式を得る.

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda_{\min} \cdot \sqrt{\frac{V_P \cdot G_t}{\rho}} \quad (15)$$

上式を用いて 300 K の熱拡散率を推定した結果を Fig. 2 に示す. 大半のガラスで計算値は実測値と良い相関性を示し, 組成より熱拡散率を推定できた. しかし, SiO₂ ガラスや一部のケイ酸塩系ガラスなど高い熱拡散率を示すガラスでは, 両者の一致は得られず, 計算値はいずれも実測値に対して小さく見積もられる結果であった.

式(7)に示したように, 熱拡散率は平均音速と平均自由行程の積で表される. このうち平均音速は, いずれのガラスに対しても, Fig. 1 に示したように組成との間で良い相関性が得られている. したがって, SiO₂ ガラスや一部のケイ酸塩系ガラスなど, 計算値と実測値が一致しなかったガラスに関しては, 平均自由行程の見積もりに問題があると言える.

つまり, 大半のガラスでは, その平均自由行程を最短波長に等しいと置いて取り扱うことができるが, 熱拡散率の高いガラスに対しては, 最短波長を用いて, 平均自由行程を評価することはできず, そのようなガラスの熱拡散率を求めるためには, さらに長い平均自由行程を持ったフォノンの寄与を考慮する必要があると言える¹⁸⁾.

3.2 比 熱

Table 3 に 300 K における比熱 $C_P(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ を示す. データの再現性は $\pm 1\%$ 以下であり, その不確かさは, SiO₂ ガラスを例に取り文献値²¹⁾と比較すると $\pm 5\%$ 以内であった.

Fig. 3 に比熱を平均原子量 M_a で整理した結果を示す. 図より, 本研究で調査したガラスの比熱は平均原子量に反比例する傾向を示した²²⁾.

Fig. 4 に比熱温度曲線を文献値²¹⁾も合わせて示す. アルカ

Table 2 Compositional parameter.

Oxide	V_i $10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	G_i $10^9 \cdot \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$	Oxide	V_i $10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	G_i $10^9 \cdot \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$
<i>NWF</i>			<i>NWM</i>		
V_2O_3	22.1	96.9	MnO_2	14.2	74.7
V_2O_5	34.8	69.5	Y_2O_3	24.4	72.7
SiO_2	13.9	68.0	Ce_2O_3	26.3	71.1
TeO_2	14.7	54.0	Ti_2O_3	24.2	70.2
As_2O_5	34.8	49.2	MoO_3	21.3	69.8
GeO_2	14.0	44.9	Nd_2O_3	25.6	68.9
Sb_2O_3	23.0	35.3	CoO	8.0	68.8
Sb_2O_5	35.7	31.8	Gd_2O_3	24.9	68.8
P_2O_5	34.6	28.2	Pr_2O_3	25.9	67.9
B_2O_3	15.2	15.6	WO_3	21.3	67.8
<i>IMO</i>			Yb_2O_3	24.1	66.5
Al_2O_3	21.0	131.0	La_2O_3	26.8	65.8
ZrO_2	14.8	111.9	CaO	9.4	64.1
BeO	7.0	102.0	SnO_2	14.7	63.4
TiO_2	14.1	101.2	Dy_2O_3	24.5	63.4
Ga_2O_3	21.3	81.7	Sm_2O_3	25.2	63.1
ThO_2	16.4	80.8	CuO	7.9	59.5
Fe_2O_3	21.3	78.5	Eu_2O_3	25.1	57.8
ZnO	7.5	49.9	SrO	10.6	45.4
CdO	8.2	33.2	Cu_2O	11.4	44.1
PbO	9.0	25.3	SnO	8.9	39.9
<i>NWM</i>			BaO	13.3	39.5
Ta_2O_5	35.9	95.6	PbO_2	15.0	38.1
Cr_2O_3	21.9	91.4	Na_2O	12.3	31.9
MgO	7.9	90.0	Bi_2O_3	26.1	31.6
Nb_2O_5	35.9	85.4	In_2O_3	23.3	28.1
Sc_2O_3	22.7	84.6	Ag_2O	14.6	27.2
Li_2O	9.0	77.9	K_2O	20.2	19.2
Er_2O_3	24.3	74.9	Rb_2O	23.6	18.8
			Cs_2O	31.7	14.2

Fig. 1 Relationship between measured and calculated values of mean velocity.

リ金属氧化物含有ガラスの比熱は、ガラス転移温度前後で不連続に変化した。また、いずれのガラスの比熱も温度の上昇に伴いガラス転移温度付近まで緩やかに増加する傾向を示した。

このように酸化物ガラスの比熱は組成や温度によって異な

Fig. 2 Relationship between measured and calculated values of thermal diffusivity.

った値を示す。このような依存性を示す比熱に対して、我々は、Fig. 4の縦軸と横軸をデバイ温度における比熱 $C_{P\theta}$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) とデバイ温度 θ でそれぞれ規格化すれば、Fig. 5に示すように組成に依らず一本の曲線で近似できることを報告している⁶⁾。この時の近似曲線は次式で与えられる。

$$\frac{C_P}{C_{P\theta}} = -0.0326 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 + 0.3003 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 - 1.0595 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 + 1.8053 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right) \quad (16)$$

上式より、ガラスの比熱を支配する因子がデバイ温度 θ とデバイ温度における比熱 $C_{P\theta}$ であることが分かる。そのため、これら両因子を組成の関数で表すことができれば、熱拡散率の場合と同様に、比熱を組成より推定することができる。

このうちデバイ温度 θ は、式(3)に式(12)と式(14)を代入した次式を用いて、組成より推定が可能である (Fig. 6)。

$$\theta = \frac{h}{k} \cdot \lambda_{\min}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{V_P \cdot G_t}{\rho}} \quad (17)$$

一方、様々な種類の酸化物ガラスに対して、デバイ温度における比熱 $C_{P\theta}$ を組成より直接推定することは、現在のところ困難であった。そこで、今回はデュロン-プティの法則を用いて以下に示す手法に従い $C_{P\theta}$ を概算した。

Fig. 5より、ガラスの換算比熱 $C_P/C_{P\theta}$ は十分高温側で1.3近傍に漸近している。ここで、全ての酸化物ガラスの比熱 C_P が十分高温側で、デュロン-プティの法則に従い $3R/M_a$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) に収斂する、すなわちガラスを構成するイオンもしくは原子が、全て調和振動子として理想的に振る舞うと仮定すれば、デバイ温度における比熱 $C_{P\theta}$ は次式より求めることができる。

$$C_P = 1.3 \cdot C_{P\theta} = 3 \cdot \frac{R}{M_a} \quad (18)$$

Table 3 Specific heat and thermal conductivity of oxide glasses investigated in this work.

Symbol mol% Equation	C_p $10^3 \cdot \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ eq. (5)	$C_{p \text{ cal}}$ $10^3 \cdot \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ eq. (20)	κ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ eq. (6)	κ_{cal} $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ eq. (21)
<i>Silica</i>				
Corning #7940	0.73	0.72	1.47	0.87
<i>Silicate</i>				
30Li ₂ O-70SiO ₂	0.97	0.82	1.32	0.97
20Na ₂ O-80SiO ₂	0.83	0.78	1.10	0.87
30Na ₂ O-70SiO ₂	0.82	0.79	0.90	0.87
40SrO-60SiO ₂	0.60	0.56	0.82	0.80
40BaO-60SiO ₂	0.44	0.49	0.60	0.73
30Li ₂ O-10Al ₂ O ₃ -60SiO ₂	0.98	0.79	1.55	0.98
30Na ₂ O-10Al ₂ O ₃ -60SiO ₂	0.88	0.77	1.22	0.88
<i>Borate</i>				
30Li ₂ O-70B ₂ O ₃	0.97	0.99	1.09	1.06
30Na ₂ O-70B ₂ O ₃	0.77	0.97	0.74	0.95
30CaO-70B ₂ O ₃	0.69	0.84	0.88	0.98
30SrO-70B ₂ O ₃	0.68	0.75	0.94	0.92
30BaO-70B ₂ O ₃	0.55	0.69	0.79	0.87
40BaO-60B ₂ O ₃	0.50	0.60	0.62	0.83
20PbO-80B ₂ O ₃	0.55	0.77	0.74	0.79
<i>Phosphate</i>				
50Li ₂ O-50P ₂ O ₅	0.90	0.88	0.87	0.95
50CaO-50P ₂ O ₅	0.64	0.74	0.67	0.83
50SrO-50P ₂ O ₅	0.62	0.64	0.64	0.74
50BaO-50P ₂ O ₅	0.47	0.59	0.54	0.68
<i>Tellurite</i>				
20Li ₂ O-80TeO ₂	0.47	0.47	0.81	0.68
10BaO-90TeO ₂	0.36	0.39	0.81	0.63
20BaO-80TeO ₂	0.35	0.38	0.70	0.60

C_p , measured specific heat; $C_{p \text{ cal}}$, calculated specific heat; κ , measured thermal conductivity; κ_{cal} , calculated thermal conductivity.

Fig. 3 Compositional dependence of specific heat.

Fig. 4 Temperature dependence of specific heat.

$$\therefore C_{p\theta} = 2.3 \cdot \frac{R}{M_a} \quad (19)$$

ここで, R は気体定数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), M_a は平均原子量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)である.

以上より, 式(16)の右辺を $F(T/\theta)$ と置けば, 比熱推定式として次式を得る.

$$C_p = 2.3 \cdot \frac{R}{M_a} \cdot F\left(\frac{T}{\theta}\right) \quad (20)$$

上式を用いて 300 K の比熱を推定した結果を Fig. 7 に示

Fig. 5 Reduced plot of $C_p/C_{p\theta}$ vs. T/θ for various oxide glasses. The vertical scale is the ratio of the measured specific heat of oxide glass divided by that at the Debye temperature. The asymptotic value for $C_p/C_{p\theta}$ at high values of T/θ is nearly equal to 1.3.

Fig. 7 Relationship between measured and calculated values of specific heat.

Fig. 6 Relationship between measured and calculated values of Debye temperature.

す。 $C_{p\theta}$ に対する近似を考慮すれば、計算値と実測値の間に良い相関性が得られている。また、 $T=300\text{ K}$ においてデバイ温度 θ が小さくなれば、関数 $F(T/\theta)$ の値は大きくなる。したがって、式(20)より、デバイ温度 θ が小さく、平均原子量 M_a が小さいほど酸化ガラスの比熱 C_p は大きい値を示すことが分かる。

3.3 熱伝導率

Table 3 に 300 K における熱伝導率 $\kappa(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ を示

Fig. 8 Relationship between measured and calculated values of thermal conductivity.

す。式(15)の熱拡散率推定式と式(20)の比熱推定式を用いれば、式(6)より熱伝導率推定式として次式を得る。

$$\kappa = 0.77 \cdot \frac{R}{M_a} \cdot \lambda_{\min} \cdot \sqrt{\rho \cdot V_P \cdot G_t} \cdot F\left(\frac{T}{\theta}\right) \quad (21)$$

Fig. 8 は上式を用いて推定した結果である。なお、他の測定法で実測された文献値²³⁻²⁷⁾に対する推定結果も合わせて記した。熱伝導率が $1.0\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以下のガラスでは、計算値と実測値は直線的な相関性を示し、誤差およそ $\pm 30\%$ 以内で絶対値を組成より推定することができた。測定法の違いや熱拡散率、比熱推定式導出の際の仮定を考慮すれば、計

算値と実測値は良い一致を示していると言える. 一方, $1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上のガラスでは, 計算値はほぼ一定の値を示したのに対し, 実測値は組成に依存して大きく変化する結果であった.

式(6)に示したように, 熱伝導率は密度, 熱拡散率および比熱の積で表される. このうち, 密度と比熱の積より求まる体積熱容量は, 組成に依存せず類似した値を示したため, 熱伝導率の組成依存性は, 主に熱拡散率に支配されると言える. これは, Fig. 3 と Fig. 8 の傾向が類似していることから分かる. したがって, 計算値と実測値が一致しなかった $1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上のガラスに対しては, 熱拡散率の場合と同様に, 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づけて検討する必要がある.

このように, 平均自由行程を最短波長で評価できないガラスに対しては, 本研究で提案した熱伝導率推定式を適用することはできない. しかし, その他のガラスであれば, 計算値と実測値の間に良い相関性が得られており, 推定式を構成する因子と組成の関係を考慮することで, 熱伝導率と組成の関係を評価することができる. とりわけ Table 2 に与えた V_i と G_i は, 熱伝導率をはじめ, 本研究で取り扱った全ての熱物性を統一して取り扱うことのできる組成パラメータであり, これらの序列を考慮することが, 熱物性と組成の関係を評価する際の指針の1つと言える.

4. 結 論

本研究では, 熱的特性として重要な熱拡散率, 比熱および熱伝導率を実測し, これら物性と組成の関係を評価できる組成-物性推定式について検討した. 本研究で得られた結論は以下の通りである.

(1) 気体自由運動論より熱拡散率を支配する因子を平均音速と平均自由行程とし, 組成との関係をそれぞれ検討した. 平均音速に関しては, ヤング率に基づいた推定式を提案した. 平均自由行程に関しては, デバイモデルより求めたフォノンの最短波長に等しいと仮定して評価した. 両因子からなる熱拡散率推定式を提案し, 熱拡散率と組成の関係を明らかにした.

(2) Inaba *et al.* の報告⁶⁾に基づき, 酸化物ガラスの比熱を支配する因子をデバイ温度とデバイ温度における比熱とし, 組成との関係をそれぞれ検討した. デバイ温度に関しては, 平均音速推定式とフォノンの最短波長からなる推定式を提案した. デバイ温度における比熱と組成の関係については, 確定的な結論は得られず, 今回はデュロンプティの法則を利用した関係式を求めた. 両因子からなる比熱推定式を提案し, 比熱と組成の関係を明らかにした.

(3) 熱拡散率および比熱の両推定式を組み合わせた熱伝導率推定式を提案した. SiO_2 ガラスや一部のケイ酸塩系ガラスなど平均自由行程を最短波長で評価できないガラスに対しては, 本研究で提案した熱伝導率推定式を適用することはできなかった. しかし, その他のガラスでは, 計算値と実測値は直線的な相関性を示し, この式を用いれば, 組成との関係を評価できることを明らかにした.

終わりに, 熱拡散率および比熱測定に当たり終始ご指導頂いた東洋鋼板株式会社の田代博文氏に感謝いたします. また, 本研究の一部は平成 11 年度日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究 A(2)No. 11305055)によるものであることを附記し感謝の意を表します.

文 献

- 1) A. Miyashita: *Practical Manual for Amorphous Siliceous Materials*, (Realize Inc., 1999) pp. 417-432.
- 2) *New Glass Handbook*, (Maruzen Co. Ltd., 1991) pp. 463-493.
- 3) H. Masuda, H. Nishida and K. Morinaga: *J. Japan Inst. Metals* **62** (1998) 444-448.
- 4) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., (John Wiley & Sons, New York, 1986) pp. 100-113.
- 5) I. Hatta and A. J. Ikushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 1995-2011.
- 6) S. Inaba, S. Oda and K. Morinaga: *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 7) *Glass Handbook* **E** (1993) pp. 141.
- 8) T. Nakamura: *Ceramic Science Series 6, Ceramics and Heat*, (Gihoudou Publishing Co. Ltd., 1984) pp. 67-75.
- 9) K. Oki and T. Eguchi: *Kinzoku Buseigaku no Kiso*, (Utidarou-kakuho Publishing Co. Ltd., 1999) pp. 72.
- 10) A. Makishima and J. D. Mackenzie: *J. Non-Cryst. Solids* **12** (1973) 35-45.
- 11) S. Inaba, S. Fujino and K. Morinaga: *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3501-3507.
- 12) S. Inaba, S. Todaka, Y. Ohta and K. Morinaga: *J. Japan Inst. Metals* **64** (2000) 177-183.
- 13) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., (John Wiley & Sons, New York, 1986) pp. 508-510.
- 14) C. Kittel: *Phys. Rev.* **75** (1949) 972-974.
- 15) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: *Acta Cryst. (Internat.) B* **25** (1969) 925-946.
- 16) W. D. Kingery: *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 251-255.
- 17) M. C. Roufosse and P. G. Klemens: *J. Geophys. Res.* **79** (1974) 703-705.
- 18) J. J. Freeman and A. C. Anderson: *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5684-5690.
- 19) A. K. Raychaudhuri: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1927-1931.
- 20) D. G. Cahill and R. O. Pohl: *Solid State Commun.* **70** (1989) 927-930.
- 21) Y. S. Touloukian: *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, (Macmillan, New York, 1967) pp. 1655-1656.
- 22) H. Scholze: *Glass*, (Springer-Verlag, 1991) pp. 355-360.
- 23) S. N. Salama: *J. Non-Cryst. Solids* **93** (1987) 203-214.
- 24) P. F. van Velden: *Glass Technology* **6** (1965) 166-169.
- 25) S. Jiang and Y. Jiang: *Glastech. Ber.* **64** (1991) 291-295.
- 26) E. H. Ratcliffe: *Soviet J. Glass Phys. Chem.* **17** (1991) 45-48.
- 27) A. R. Hilton and D. J. Hayes: *J. Non-Cryst. Solids* **17** (1975) 339-348.