

「物性なんでも Q&A」第 15 回  
熱物性いろいろ

科学技術振興機構(JST) 佐藤勝昭

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 15 回として、企業の方を中心に質問が多い熱物性に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
熱膨張	36	熱膨張係数について	企業
熱膨張	91	金属の熱膨張係数	企業
熱膨張	450	シリコンと同等の熱膨張をもつ金属	企業
熱伝導	96	高熱伝導率材料	企業
熱伝導	783	熱伝導性のよいポリエステル糸	企業
熱伝導	855	熱伝導と誘電率	大学院生
熱伝導	1110	黄銅の熱伝導率の温度係数	企業

36. 熱膨張係数について

(Date: Mon, 9 Apr 2001 15:14:21 +0900)

Q:佐藤勝昭教官 殿

はじめまして。私は S 社の S と言います。固体物性の知識に乏しく、インターネットで検索していたら、佐藤先生の HP に辿り着けました。私の固体（特にセラミック）の物性に関する疑問にお答えしていただければ幸いです。

固体の熱膨張特性は、何によって決定されるのでしょうか？

⇒私の認識では、以下のように理解していましたが正しいでしょうか？

「各結晶の、格子振動に対する温度依存性により個々の物性が決定する。」

上記の認識が正しい場合、格子振動の温度依存性に何らかの傾向はありますか？

⇒例えば、酸化物の方が窒化物よりも格子振動の温度依存感度が高い とか... 格子振動の温度依存性に傾向が無い場合は、熱膨張特性の推定は困難で、測定してみなければ解らないのでしょうか？

⇒ここで言う推定とは、あるベースの材料（例えばアルミナ）の熱膨張率を下げたい場合、「何を添加したら良いか？」等の狙いを絞ることは困難なのか？ という意味です。

お忙しいところ申し訳ありませんが、ご指導を宜しくお願いします。

Date: Mon, 09 Apr 2001 18:09:34 +0900

A: S 様、佐藤勝昭です。

メールありがとうございました。私は熱膨張の専門家でないので正しいお答えができるか心配ですが、固体物理の一般論でお答えします。

- 1) 「固体の熱膨張特性は、何によって決定されるのでしょうか？」というご質問ですが、線熱膨張係数を  $\alpha$  とすると、 $\alpha = \gamma Cv/3B$  と表されます。ここに  $\gamma$  はグリユナイゼン定数、 $Cv$  は定積比熱、 $B$  は体積弾性率です。すなわち、熱膨張係数は、系の振動モードについてグリユナイゼン定数の平均をとったものです。 $\gamma$  は、全エネルギーのボンドの長さに対する 3 階微分で、調和振動子からのずれ(非調和)の項です。従って体積弾性率から評価できます。一方、 $\gamma$  は振動モードの周波数  $\omega$  を系の体積  $\Omega$  で対数微分したもので表され、

$$\gamma = - \partial \ln(\omega) / \partial \ln(\Omega)$$

で与えられます。従って、フォノンのスペクトルから決めることが出来ます。

- 2) 「格子振動の温度依存性に何らかの傾向はありますか？」ですが、一般にイオン結合と共有結合さらには金属結合を比較すると  $\gamma$  がどうなるかは、簡単ではありません。物質のバンド構造と関係させて論じたのは、フィリップスが最初ではないかと思えます。J.C.Phillips の *Bonds and Bands in Semiconductors*(邦訳「半導体結合論」、吉岡書店)の第 4 章 p.114 を読んで下さい。最近では、第 1 原理バンド計算が進んだので、 $\gamma$  を理論的に評価できると思えます。共有結合のイオン化およびメタル化により  $\gamma$  がどう変わるかは W. A. Harrison の *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 1999) をご参照下さい。Harrison の Table 2-6(p.90)によりますと、TO フォノンの周波数の体積変化から見積もった  $\gamma$  はダイヤモンド 1.19、シリコン 0.98、ゲルマニウム 1.12、ガリウム砒素 1.39、セレン化亜鉛 1.45 とイオン性が強くなるに従って大きくなる傾向があります。理論的にもほぼこの傾向が示されています。
- 3) 「熱膨張特性の推定は困難で、測定してみなければ解らないのでしょうか？」ですが、上の質問とも関連しますが、今後は理論によって予測することが可能になるのではないかと期待しています。第 1 原理バンド計算というのは、何らの経験的パラメータを用いずにエネルギーバンドを計算する方法で、通常局所密度汎関数法という方法が使われます。シュレーディンガー方程式の代わりに電子密度に関する微分方程式をとく問題になります。バンド計算を専門とする理論家に伺ったところ、熱膨張係数は原理的には断熱ポテンシャルの非調和項を計算すればいいのでバンド計算から求めることは可能であるが、物質を系統的に調べてその物理的起源を特定するような泥臭い仕事をするバンド計算屋はいまのところ見あたらないのではないかということでした。

-----  
Date: Mon, 09 Apr 2001 18:09:34 +0900

AA: S 社の S です。早速の返信、ありがとうございました。大変参考になりました。佐藤先生より紹介していただいた文献を参考に、更に知識を深めていきたいと思えます。お忙しい中、時間を割いて頂きありがとうございました。

-----

## 91. 金属の熱膨張係数

Date: Thu, 16 May 2002 18:33:43 +0900

Q: こんにちは。B社でプロジェクターの研究・開発をしておりますYと申します。

先生のHPを興味深く拝見させていただきました。とても分かり易く書かれていてHPの維持にもかなりの時間と労力が使われていることに敬服いたしております。今後ともこのような物性の啓蒙活動をされていかれることを切に希望いたします。

今回お尋ねしたいのは、金属の熱膨張係数と線膨張係数の違いです。ガラスと同じくらいの熱膨張係数を持つ材料をHPより探していたところ、この2つの表記にあたり、よく分からなくなっていました。熱膨張係数は単位(°C)として書かれているのに対し、線膨張係数については(at 22°C)と書かれていて単位が見当たりません。熱膨張係数というからにはその金属に熱を加えた場合に体積の膨張する度合いを示すものと考えられますが、線膨張係数というのはいったい何を示すのでしょうか？また具体的には直径10mm長さ30mmのニッケルに100°Cの熱を均一に加えたとすると、その長さの変化はどのように計算すればよろしいのでしょうか？ちなみに某HPではニッケルの熱膨張係数は0°C~100°Cで $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  線膨張係数は( $\times 10^{-5}$ ) @22°Cということです。お忙しいこととは存じますがよろしく願いいたします。

Date: Thu, 16 May 2002 20:00:54 +0900

A: Y様、佐藤勝昭です。

メール有り難うございます。膨張率(膨張係数)についてのご質問ですが、理化学辞典(岩波)によれば、「圧力一定のもとで物体が膨張するとき、その比率の温度変化に対する割合を表す量。普通は体積変化に関する体膨張率 $\alpha=(dV/d\theta)/V_0$ 、(Vは体積、 $\theta$ は温度、 $V_0$ は0°Cにおける体積)を意味するが、固体の場合は、長さの変化に対する線膨張率 $\beta=(dl/d\theta)/l_0$ (lは長さ、 $l_0$ は0°Cにおける長さ)を用いることもある。・・・(中略)・・・膨張率の定義としては、標準にとる体積や長さを上のように $V_0$ 、 $l_0$ としないで、 $\alpha=(dV/d\theta)/V$ のように各温度での体積や長さに対する相対的な比を用いることもある。」と書かれています。

新版「物理定数表」(朝倉書店、1969)では、固体の線膨張率として、 $\beta=1/l(dl/dT)$ とする定義を採用し、Niについて293K(20°C)での $\beta$ として、 $12.8 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ と記されています。ご質問の熱膨張係数(単位 $\text{deg}^{-1}$ )は、長さに対する膨張率である「線熱膨張率」を表しています。長さ30mmのNiに100°Cだけ温度上昇させたときの伸び $dl=\beta \times l \times \Delta T=12.8 \times 10^{-6}(\text{deg}^{-1}) \times 30(\text{mm}) \times 100(\text{deg})=12.8 \times 3 \times 10^{-3}(\text{mm})=3.84 \times 10^{-2}(\text{mm})$ となります。直径の方は無視して下さい。

一方、各温度における $dl/l_0$ (長さの伸びを0°Cにおける長さで割ったもの:無名数)は「線熱膨張」と定義されています。さきほどの線熱膨張率を用いて、22°Cの「線熱膨張」を計算すると、 $dl/l_0=\beta \times \Delta T=12.8 \times 10^{-6}(\text{deg}^{-1}) \times 22(\text{deg})=28.2 \times 10^{-5}$ となります。

ホームページは便利ですが、きちんとしたことは、ご面倒でも図書館まで足を運んで、きちんとした書店から出ている書物で調べられた方が、安全だと思います。

Date: Fri, 17 May 2002 11:05:55 +0900

AA:佐藤勝昭教授殿、Y@Bです。丁寧なご回答ありがとうございました。

やはり図書館に自分の足を運んで調べてみることは基本ですね。ありがとうございました。今後ともよろしくお願いたします。

450. シリコンと同等の熱膨張をもつ金属

Date: Fri, 22 Oct 2004 16:37:35 +0900

Q: P社のKと申します。弊社はプローブカードの開発している会社です。その開発で首記のシリコンウエハと同等の熱膨張率を有する金属材料を探しております。教えていただくとありがたいのですが。よろしくお願致します。

Date: Fri, 22 Oct 2004 17:26:16 +0900

A: K様、佐藤勝昭です。

シリコンは共有結合性なので非常に線膨張率が小さい固体として知られています。一方、一般金属は自由電子による金属結合をしているので、線膨張係数がシリコンより1桁程度大きくなっています。金属の中でも遷移金属は比較的膨張率が小さいですが、最低でもシリコンの2倍はあります。合金の中にインバーというFe-Ni合金がありますが、これはほとんど熱膨張しないことで有名な物質です。

下に表を示しておきますので、参考にして下さい。文献は新版「物理定数表」(朝倉書店1984)です。

元素記号	物質名	線膨張率 ( $10^{-6}/\text{deg}$ )	元素記号	物質名	線膨張率 ( $10^{-6}/\text{deg}$ )
C	ダイヤモンド	1.00	Pt	白金	8.9
Si	シリコン	2.5	Pd	パラジウム	11.6
特殊合金			Fe	鉄	11.8
Fe-Ni	インバー	-1.0~2.0	Ni	ニッケル	12.8
W-C	炭化タングステン	3.7	Co	コバルト	13.7
遷移金属			貴金属		
Pr	プラセオジウム	4.4	Ag	銀	19.0
W	タングステン	4.5	Au	金	14.2
Zr	ジルコン	4.7( $\perp c$ )	Cu	銅	16.7
Os	オスミウム	4.7	通常金属		
Mo	モリブデン	5.0	Al	アルミニウム	23.0
Ta	タンタル	6.5	In	インジウム	-9.6( $//c$ )
Ir	イリジウム	6.5			52.9( $\perp c$ )
V	バナジウム	7.8	Mg	マグネシウム	27.0( $//c$ )
Rh	ロジウム	8.2			25.3( $\perp c$ )

Date: Tue, 26 Oct 2004 10:53:20 +0900

AA: 佐藤勝昭様、P社のKです。このたびは勝手なお願いを聞いていただき有難うございました。大変参考になります。利用させていただきます。

## 96. 高熱伝導率材料

Date: Fri, 24 May 2002 09:54:50 -0700

Q: 佐藤勝昭先生、はじめまして。私は、U社のIと申します。先生のHPの「物性なんでもQ&A」を拝見させていただきました。

連続的にハイパワーで動作するデバイスの場合、廃熱が重要な問題になります。高い熱伝導率を持つ絶縁体材料として、BeO、c-BN、ダイヤモンド、グラファイト（C軸に垂直な方向）、SiC、AlN等がありますが、室温付近で、これらの材料がなぜ高い熱伝導性を示すのかがわかりません。Kittelの「固体物理学入門」によると、フォノンによる熱伝導率Kとして

$$K = (1/3) C v l \quad (C:比熱、v:フォノンの速度、l:フォノンの平均自由行程)$$

を導いています。サファイアのように、低温における熱伝導率は高くても、高温（室温）では、フォノン散乱が増加するため、熱伝導率が急激に低下するのは理解できます。なぜ、上記のような材料は、熱伝導率の低下が少ないのか、不思議です。（CuやAgのように、熱伝導に電子輸送の寄与が大きいものは納得できるのですが。）

室温付近で、高い熱伝導率を持った絶縁体材料は一般的にどのようなものなのか、その材料の作製できる可能性について、ご教授いただければ幸いです。

Date: Sat, 25 May 2002 01:13:25 +0900

A: 池内様、佐藤勝昭です。

絶縁体材料の熱伝導はフォノンによるものです。一般的には、

$$\kappa = T^4 / v_s \int_0^\Theta \tau(\omega) x^4 / (e^x - 1)^2 dx$$

ただし、 $x = \hbar\omega/kT$ です。 $k$ はボルツマン定数です。

ここに  $T$ : 温度、 $v_s$ : 音速、 $\Theta$ : デバイ温度、 $\omega$ : フォノン周波数、 $\tau$ : 散乱時間です。(Callaway: Phys. Rev. B (1954) 1046) デバイ温度は、関与するフォノンの周波数の上限を  $v_m$  とすると  $\Theta = \hbar v_m / k$  で与えられます。フォノンの周波数は元素の質量のルートに反比例しますから軽い元素ほど  $v_m$  は大きいので  $\Theta$  は高くなります。

散乱の緩和時間  $\tau$  の逆数は散乱の確率を表しますが、これは、欠陥による散乱、ウムクラップ散乱、粒界散乱の和になっています。従ってこれらの散乱が小さいほど緩和時間  $\tau$  は長くなります。BeO、c-BN、ダイヤモンド、グラファイト（C>軸に垂直な方向）、SiC、AlN等はいずれも比較的軽い元素から構成され、デバイ温度が高いという点は共通でしょう。その他には、粒界散乱の少ない単結晶がよいとか、欠陥の少ないものがよいとか、挙げることができます。

Date: Sat, 25 May 2002 07:59:14 -0700

AA: 佐藤勝昭先生、

Iです。早速、丁寧な御返事、ありがとうございました。高熱伝導材料を探すための、考え方の取っ掛かりがわかりました。「デバイ温度が高く、不純物や欠陥の少ない単結晶の材料」という方向で調べてみます。今後とも、ご指導のほど、よろしく申し上げます。

783. 熱伝導性のよいポリエステル糸

Date: Thu, 11 May 2006 11:45:54 +0900

Q: 佐藤様、はじめまして、D社のSと申します。

ポリエステル糸で構成された（織物）のコンベアを取扱っております。現在の製品も高温多湿下で使用できるものですが、ポリエステルで且つ熱伝達性の良い素材があれば教えて頂きたいと考えた次第です。質問が曖昧で申し訳ございませんが、おわかりになる範囲で宜しくお願い致します。

Date: Thu, 11 May 2006 12:22:57 +0900

A: S様、佐藤勝昭です。

ポリエステル糸自体では、製品によってそれほど熱特性の違いはないと思います。カーボンや金属との複合材料で、熱伝導率が大幅に改善されるという記事を読んだ覚えがあります。複合材料の熱伝導率については West Virginia 大の学位論文を参照して見てください。 [http://kitkat.wvu.edu:8080/files/4468/Mutnuri\\_B\\_thesis.pdf](http://kitkat.wvu.edu:8080/files/4468/Mutnuri_B_thesis.pdf)

なお、私は、有機材料の専門家ではないので、今、本学の有機材料化学科の教授に問い合わせているところです。

Date: Thu, 11 May 2006 13:41:47 +0900

Q2: 佐藤様、どうも有難うございました。もし、情報がございましたらば教えていただけますと大変助かります。どうぞ宜しくお願い申し上げます。

Date: Thu, 11 May 2006 13:59:27 +0900

A2: S様、佐藤勝昭です。本学有機材料化学科の豊田教授に問い合わせましたら、下記の回答を得ました。参考にしてください。

佐藤勝昭 先生、豊田です。先生もご指摘されていますように、一般に、ポリマーの熱伝導率は低く、金属やカーボンブラックをはじめとする各種フィラーを大量に添加する方法により熱伝導率の向上が試みられています。ただし、糸へのフィラーの添加は難しいと思います。（参考文献：F. Rodriguez, et al., Principles of Polymer Systems Fifth Ed. P417-418, Taylor & Francis, New York/London (2003)）

Date: Thu, 11 May 2006 18:03:10 +0900

AA: 佐藤先生、度々のご教授につきまして誠に有難うございました。ポリエステルモノフィラメントレベルで考えるのは難しいということがよくわかりました。重ねて御礼申し上げます。

855. 熱伝導と誘電率

Date: Wed, 11 Oct 2006 12:53:25 +0900

Q: はじめまして、いつも拝見させていただいております。H 大学工学研究科修士 2 年の T です。熱伝導性の物質について勉強しているのですが、一般に絶縁性が高く誘電率が低

い物質は熱伝導率が低いと記されていたのですが、これは何が影響しているのでしょうか。熱伝導率と誘電率の関係を教えていただきたければ嬉しいです。あと抵抗率も影響するのでしょうか？ よろしくお祈いします。

-----  
Date: Wed, 11 Oct 2006 14:48:02 +0900

A: T君、佐藤勝昭です。「一般に絶縁性が高く誘電率が低い物質は熱伝導率が低い」とはどのような書物に記されていたのでしょうか？ 物質中の熱伝導はフォノンによるものと電子移動によるものがあります。金属の熱伝導は電子によるもので、電子熱伝導率  $K_e$  と導電率  $\sigma$  の間には有名な Wiedemann-Franz 則が成り立ちます。すなわち、

$$K_e/\sigma=LT$$

ここに  $L$  は Lorenz 数と呼ばれる定数で

$$L=(\pi k_B/3e)^2=2.45\times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

で与えられます。アルミの熱伝導率は  $2.37 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$  です。

一方、絶縁物の熱伝導は、フォノン（格子振動の波）によって起きます。ダイヤモンドは絶縁物ですが、 $1.29 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$  という高い値をもちます。フォノン熱伝導  $K_p$  は、単位体積あたりのフォノン熱容量  $C$ 、フォノンの平均速度  $v$ 、ウムクラップ過程によるフォノンの平均自由距離  $l$  に比例します。このため、デバイ温度の高いダイヤモンドは、フォノンの速度も大きく、熱伝導が大きいと考えられます。ダイヤモンドの比誘電率は  $5.68$  です。誘電体にも高い熱伝導を示すものがあります。サファイアの熱伝導率は室温で  $0.42 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$  です。サファイアの比誘電率は  $9.4$  ですから比較的高いといえますが、誘電率と熱伝導率を結びつける物理的根拠はないように思います。

結論ですが、「一般に絶縁性が高く誘電率が低い物質は熱伝導率が低い」ということの物理的な根拠はありません。一方、金属においては、「導電率の大きい（すなわち抵抗率の小さい）ものほど、高い熱伝導率を示す」という法則があります。

-----  
Date: Thu, 12 Oct 2006 09:37:44 +0900

AA: 佐藤勝昭様

早速のお返事ありがとうございます。H 大学工学研究科修士 2 年の T です。「一般に絶縁性が高く誘電率が低い物質は熱伝導率が低い」と記されていたという件ですが、これは某企業のテクニカルレポートに書かれていたものです。非常にためになりました、勉強していく上で参考にさせていただきます。ありがとうございました。

#### 1110. 黄銅の熱伝導率の温度係数

Date: Thu, 28 Aug 2008 18:55:41 +0900

Q: はじまして。

私は伸銅品メーカー S 社に勤務しております K です。突然ですが質問させて下さい。伸銅品というのは温度によって、熱伝導率・電気伝導率は変わってくるのでしょうか？ 一般的に純銅は温度が高くなるにつれて熱、電気伝導率は下がるので、伸銅品も同様だとは思いますが、具体的に常温と  $115^\circ\text{C}$  における数字の違いというのはお分かりになります

でしょうか?※C3604(快削黄銅) フラットバー4X12 及び 6X16 です。突然の質問で大変もうしわけございません。

-----  
Date: Thu, 28 Aug 2008 19:30:19 +0900

A: K様、佐藤勝昭です。

ちょっと調べてみましたが、黄銅の熱伝導率の温度係数までは載っている書物が見つかりませんでした。JISは調べていません。ひょっとしたら、あるかも。

金属の熱伝導は、格子振動による寄与は少なく、ほとんどが電子によって担われています。電子による熱伝導率  $K$  と電気伝導率  $\sigma$  の間には、Wiedeman-Franz の法則が成り立ち、 $K/\sigma = LT$  と表されます。従って、電気伝導度の温度依存性がわかれば熱伝導率の温度依存性も推測できます。

金属の電気伝導率の表によりますと、銅の電気抵抗の温度係数は  $4.3 \times 10^{-4}/(K)$  に対し、黄銅のそれは  $10 \times 10^{-4}/(K)$  となっています。従って、銅の2倍ちょっと温度変化するようです。ところが、熱伝導率の表によれば、銅の熱伝導率は

25°C	125°C	225°C
401	400	398(W/m K)

となっており、25°Cから125°Cに加熱したとき、温度係数は  $-1/400/100 = -2.5 \times 10^{-5}$  という電気伝導の温度係数より小さな値です。黄銅の熱伝導率の温度係数はわかりませんが、せいぜいその倍程度と考えてはいかがでしょうか。

-----  
Date: Mon, 1 Sep 2008 09:55:35 +0900

AA: 佐藤勝昭様、Kです。

詳しく教えていただき大変ありがとうございます。非常に助かりました。

---

(独)科学技術振興機構 さきがけ「次世代デバイス」研究総括  
〒102-0076 千代田区五番町7 K's 五番町  
(2012年4月13日受理)