材料の熱膨張の評価と制御

橋 本 拓 也^a

^a 日本大学 文理学部 物理学科 (〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40)

Evaluation and Control of Thermal Expansion of Materials

Takuya HASHIMOTO^a

^a Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University(3-25-40 Sakurajousui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550)

Keywords : Thermal Expansion, Thermodynamics, Reduction Expansion, Measurement Method, Control of Thermal Expansion, Phase Transition

1. はじめに

材料を複合化して素子化するには、界面で発生する材料間の機械的な相互作用の考慮が必要である。特に素子の作製あるいは運転の際に温度変化があると、材料の熱膨張挙動差に起因するねじれ・割れなどが発生、素子の特性に大きく影響することがある¹⁾。従って材料の熱膨張挙動の評価および制御技術は、素子の作製あるいは安定性向上のため重要となる。

本稿では熱膨張の起源と熱力学の関係、熱膨張挙動の実験の評価方法を紹介する。またこれまでに実施されている熱膨張挙動制御の試行例も紹介する。

2. 熱膨張あるいは熱収縮と熱力学

物質の熱膨張挙動は、基本的には体積あるいは長さの温度依存性のデータが得られれば評価可能である。評価に用いられる熱膨張係数は圧力を P 、温度を T 、物質の体積・長さを各々 V 、 L とすると、偏微分を用いた以下の式で表される。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots\dots (2)$$

α を体積熱膨張係数、 β を線熱膨張係数と呼ぶ。これらの値は理科年表を初め様々な文献で報告されているが、使用にあたっては以下の注意が必要である。

①立方晶のように等方的な結晶構造をとる材料の場合は、 $V = L^3$ より (1) および (2) を用いると $\alpha = 3\beta$ が導出できる。しかしながら正方晶や斜方晶など異方性を持つ結晶構造をとる材料の場合、線熱膨張係数は方向によって異なる、いわゆるテンソル量となり、必ずしも $\alpha = 3\beta$ は成立しない。また 3.2 で紹介する線熱膨張計で、異方性のある物質の線熱膨張係数を測定した場合は、複数のテンソル量を平均した「ような」値 – もちろん試料の配向性によって得られる値が影響される – が得られることとなり、単結晶薄膜や配向薄膜と基板材料との相互作用のように結晶成長方向まで問題となる場合、この値を用いるのは問題となる場合もある。

②熱膨張係数は温度に依存する。金属銅の例を図 1²⁾ に示す。高温側で α が温度上昇に伴って漸増している。これは本物質の熱膨張は、温度上昇による格子振動の振幅の増大を起源とするものであるが、高温領域では振幅の増大が温度に対して線形に増大しなくなるためと説明できる。また低温では α が急減し 0 に近づいている。これは熱力学第 3 法則に因るものと説明可能であるが、詳細は文献²⁾を参照されたい。これら α の変化する温度や α の温度依存性は物質によって異なる。従って理科年表を初めとするデータベースには各種物質の熱膨張係数が記載されているが、その値が適用可能な温度範囲には十分注意する必要がある。場合によっては文献値があっても、合成・使用温度範囲によっては自分で熱膨張係数を測定する必要がある。

③熱膨張の起源の一つとして温度による格子振動の活性化が挙げられるが、高温かつ特に低酸素分圧下では、その他に酸素不定比性の発生による膨張も知られている。これを「化学膨張」あるいは「還元膨張」と呼ぶ。例として高温電気炉のヒーター材料あるいは固体酸化物形燃料電池のインターコネクター材料として使用されていた $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 \sim 0.3$) の場合³⁾を紹介する。

図 1 金属銅の体積熱膨張率の温度依存性²⁾

本物質は絶縁体である LaCrO_3 の La^{3+} サイトに Ca^{2+} を部分置換してホールによる電気伝導を持たせたものである。空気中の熱処理で合成した場合には、酸素不定比量 δ が 0.00 の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ が得られる。また酸素ガスあるいは空気中では室温から 1000 °C まで δ が発生せず、温度に対してほぼ線形の熱膨張挙動が得られる。しかしながら本物質を固体酸化物形燃料電池のインターコネクターとして使用する場合には、 H_2 ガス下のような低酸素分圧下・還元性の燃料ガス下での物性の情報が必要である。図 2 に 700 ~ 900 °C での $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ の格子定数・モル体積の酸素分圧依存性を示す。本データは 3.1 で説明するガス雰囲気制御装置付き高温 X 線回折測定により得られたものである。酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ が 10^{-10} atm 以上では、格子定数・モル体積の両者ともに温度のみによって一定値に決まる。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いて $P(\text{O}_2)$ を 10^{-17} atm 以下に低下させると、同一温度でも $P(\text{O}_2)$ の低下に伴う格子定数・モル体積の増大が観測される。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸素不定比量 δ の温度・ $P(\text{O}_2)$ 依存性は平衡熱天秤により測定されており⁴⁾、図 2 のデータと組み合わせると、「化学膨張」あるいは「還元膨張」を反映して、 δ とモル体積にはほぼ比例関係が成立することがわかった。

「化学膨張」あるいは「還元膨張」の発生の起源としては、酸素不定比量 δ の発生に伴う陽イオンの価数変化が挙げられる。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ の場合、 $\delta = 0.00$ なら La^{3+} サイトへの Ca^{2+} の部分置換によりホールが注入されて Cr の平均価数が 3.3 + となっている。 δ が発生すると Cr の価数が低下し、イオン半径が増大したものと説明できる。最近、筆者らは「化学膨張」を評価する指標として化学膨張係数 $\varepsilon_{\text{chem}}$ を

$$\varepsilon_{\text{chem}} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \delta} \right)_{T,P} \quad \dots\dots\dots (3)$$

図 2 700 ~ 900 °C における $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ の格子定数・モル体積の酸素分圧依存性³⁾

と定義し、固体酸化物形燃料電池材料について平衡熱天秤や高温 X 線回折、熱膨張計での測定により算出した。詳細は文献を参照されたい⁵⁾。

④温度・圧力などにより物質の状態が不連続に変化することを「相転移」と呼ぶ。身近な例では水、水、水蒸気の変化のように固・液・気相の変化が挙げられる。また斜方イオウ⇌単斜イオウなどの物質の結晶構造の温度変化あるいは温度による鉄の強磁性⇌常磁性の変化、常伝導⇌超伝導転移なども相転移の一つである。

相転移の起源は、物質のギブスエネルギー、 G が最小をとる形態が温度・圧力などにより変化することであり、これが起こると G の微分係数が不連続になる。この内、1 次微分が不連続になるものを「1 次相転移」、1 次微分は連続に変化するが、2 次微分が不連続になるものを「2 次相転移」と呼ぶ。ギブスエネルギーの圧力および温度による微分で、熱膨張に関連するものは、熱力学を用いた考察より以下ようになる⁶⁾。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \alpha V \quad \dots\dots\dots (5)$$

従って 1 次相転移では体積あるいは $V = L^3$ より長さ、2 次相転移では熱膨張係数が不連続に変化する。

図 3 に熱膨張計により 1 次相転移および 2 次相転移が観測された例⁷⁾を示す。 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ は約 910 °C で斜方晶ブラウンミラライトから歪んだペロブスカイト構造への構造相転移を示す。本温度で観測される急激な収縮、および熱膨張係数のピーク状の変化は本相転移の次数が 1 次であることを示す。また本物質は約 1070 °C で熱膨張係数がシフトしているが、これは対称性の高いペロブスカイト構造への 2 次相転移に対応することが高温 X 線回折の測定より解った。

以上のように相転移は材料の熱膨張挙動に大きく影響するため、用途によっては問題となる場合がある。また相転移の次数によって挙動が大きく異なるため、次数の解析まで必要となる場合もある。場合によっては相転移温度の制御を行う必要が発生する場合もあり、後述のカチオン部分置換はその方法の一例である。この場合、カチオン分布が均一な試料が合成できれば、相律の要請によって定圧下では相転移の温度

図 3 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の熱膨張挙動。910 °C で一次構造相転移に伴う熱膨張の不連続、1070 °C で二次構造相転移に伴う熱膨張の傾きの変化および熱膨張係数の不連続変化が観測される。⁷⁾

がユニークに決まる。しかしながらカチオン分布が不均一な試料では相転移温度がブロードとなるため、現象論的には相転移の温度付近で負や極めて低い熱膨張が観測されることがある。このブロードな相転移により観測される負または低い熱膨張を、後述の純粋な格子定数の収縮あるいは変化が微小であることによる熱収縮・ゼロ膨張と同様に扱ってよろしいか否かは議論が分かれるところである。

3. 熱膨張挙動の測定方法

材料の熱膨張挙動の測定は、基本的には体積あるいは長さの温度依存性を測定するだけである。測定の様式として回折を用いる方法または直接長さを測定する方法に分かれる。

3.1 回折分光による熱膨張挙動の評価

結晶質の物質では、結晶系が判明していればX線回折により格子定数の測定が可能である。試料の温度を制御しながら回折測定を実施すれば、温度変化による回折シグナルのシフトから格子定数の温度変化、つまり熱膨張挙動を測定することが出来る。高温あるいは低温に試料温度を制御してX線回折測定が出来る装置は既に市販されており、最近では光軸調整も簡単になってきたので、本手法による熱膨張評価の汎用性が増してきている。本手法の利点を以下に記す。

- ①試料が多結晶体であっても格子定数を個別に測定することが可能であるため、熱膨張係数を方向性まで考慮したテンソル量として測定することが可能である。また基本的には粉末測定であるため、試料の焼結特性や試料内の気泡の影響を受けない、物性値としての熱膨張挙動を評価することが可能である。
- ②後述の熱膨張計による測定と比較して、試料の量が少なくて済む。
- ③測定時のガス種を制御、酸素分圧などをモニターしながらX線回折を測定することも可能となっており、前述の「化学膨張」の測定がやりやすい。
- ④結晶構造の変化を伴う相転移を直接測定することが可能であるため、急激な体積変化や熱膨張挙動の不連続があった場合、原因を特定できる場合が多い。
- ⑤リートベルト解析等で結晶学的パラメータの温度依存性まで評価できれば、化学物中のどの結合の結合長変化が熱膨張の起源か？という学術的な考察まで実施することが可能である^{8),9)}。

しかしながら本手法には以下の欠点もある。

- ①結晶性のない、ガラスのような物質では回折シグナルが出現しないため、本手法は適用不可である。
- ②回折装置自体が高価である。特に温度可変やガス雰囲気制御下で回折測定をするためには、さらに高価なオプションが必要となる。
- ③シグナルの回折角(ブラッグ角)の測定にはある程度の時間を要する場合が多いため、温度を連続的に変化させる測定には不向きであることが多い。従って熱膨張係数を高精度で測定することは難しい。最近、二次元検出器などを用いて高速で回折角を測定することが可能となっており、本問題点を克服できる可能性が出てきている。
- ④化合物中の化学結合長の温度変化を測定したい場合、軽

元素と重元素間の結合距離、特に酸化物中での酸化物イオンとカチオンの距離、の精密な解析にはX線回折ではなく、中性子回折が必要となる。必然的に測定に汎用性はなくなってしまう。これは電子数の少ない軽元素の原子パラメータは、X線回折では精密に測定出来ないことに因る。

3.2 長さを直接測定する方法

本手法は温度を変化させながら試料の長さを直接測定する方法である。一般的な押棒式熱膨張計の概念図を図4に示す。自立可能(円筒形では底面の直径が5 mm, 直方体状では4 mm角程度)な長さ10~20 mmの試料をアルミナあるいはシリカ製のホルダーに設置し、アルミナあるいはシリカ製の棒を反対側から荷重をかけてセットする。荷重は低すぎれば測定値が安定せず、高すぎれば測定中に試料にめり込むことがあるので、適切な値にセットすることになる。この値は試料および測定温度範囲によって異なるので、場合によっては測定を複数回実施して最適化しなくてはならない。

固体試料の場合、線熱膨張係数は高くても 10^{-5} K^{-1} のオーダーである。従って 10°C 温度変化させた場合、10 mmの試料では膨張は長くて $1 \mu\text{m}$ となる。この程度の値を直接測定するのは難しいので、多くの場合は図4のように試料と同程度の長さの標準物質を試料近くにセットし、試料と標準試料の長さの差分を検出し、電気回路で増幅してモニターするようにしている。真の熱膨張は、差分より測定された「見かけの熱膨張」から標準物質の熱膨張挙動を差し引いて算出している。従ってアルミナを標準物質・押棒・ホルダー材料に用いた場合は 1400°C までの高温測定が可能であるが、アルミナ自身の熱膨張係数が高いため、熱膨張係数の測定値の精度は落ちてしまう。それに対してシリカはアルミナより熱膨張係数が低いため、測定材料に用いた場合、高精度な測定が可能となる。しかしながらシリカは 1000°C を越えると変質するため、アルミナを用いた場合よりも温度範囲が低温に限られる。本手法の利点を次に記す。

- ①測定装置が回折測定に比べて安価である。
- ②ガラスなど非晶質材料の熱膨張挙動も測定可能である。

図4 押棒式熱膨張計の概念図

③温度を連続的に変化させて測定することが可能であり、熱膨張係数の測定精度が高い。

④ガスフローさせながら測定することが可能であるので、前述の「化学膨張」「還元膨張」の評価も出来る⁵⁾。

欠点としては

①試料としては例えば直径5 mmφで高さ10 mm程度のものが必要であり、回折測定より大量の試料が必要である。また粉末状では測定不可であり、焼結などで塊状にする必要がある。

②焼結体などでは内部の気泡、密度等により測定値が影響される可能性がある。得られた値が物性値であるか否かの判定には慎重な検討が必要である。

③柔らかい試料では、押棒の荷重が高すぎると測定中に試料に食い込み、信頼できるデータが得られないばかりでなく、試料あるいは装置を壊す可能性がある。

④高温での測定の場合、押棒・ホルダーと試料が化学反応してしまう場合がある。これは装置を壊す原因となることもある。防止のためには反応しない薄板状物質を試料と押棒・ホルダーに挿入するのが効果的である。

⑤測定試料の殆どが多結晶体であるため、体積熱膨張係数は測定不能である。等方的な物質なら、測定した線熱膨張係数から $\alpha = 3\beta$ を用いて類推することは可能であるが、異方性のある物質ならば類推は不可能な場合もある。

⑥主に多結晶物質の測定であるため、熱膨張率をテンソル量として評価するのは本手法では不可能である。単結晶を用いて結晶方向に沿って線熱膨張挙動を測定すればテンソル量としての評価は原理的には可能であるが、本手法が適用可能な大きさを持つ単結晶を合成するのは至難の技である。

⑦標準物質との熱膨張差を測定することになるため、標準試料より熱膨張の小さい物質の測定を高精度で実施するのは難しい。

が挙げられる。①、⑥および⑦の欠点を克服するには、短い試料でも熱膨張が測定できるように、試料長を高精度で測定すれば良い。レーザー熱膨張計は、レーザー光の干渉を用いて試料長を直接測定するものであり、公称分解能がnmオーダーであるため、小形試料の熱膨張測定や高精度熱膨張測定が可能と期待されている¹⁰⁾。筆者らも核融合材料 Li_2TiO_3 が450℃を境に熱膨張係数が微少変化することをレーザー熱膨張計により明らかにすることに成功した¹¹⁾。しかしながら本装置は高価であること、レーザー光の干渉をクリアに観測する必要があるため、測定がHeガス中に限られること、温度範囲が500℃以下に制限されることなどの欠点もある。

4. 熱膨張挙動の制御方法

熱膨張挙動を制御する技術としては①負の熱膨張を持つ物質との複合化による低熱膨張材料の開発や②相転移温度を制御し、使用温度範囲から相転移を解消することが挙げられる。以下にこれらを紹介する。

4. 1 材料の複合化による熱膨張挙動の制御

材料の熱膨張を低減化したい場合、考えられるのが負の熱

膨張を示す材料との複合化である。負の熱膨張を幅広い温度範囲(0.9 K ~ 1050 K)で示す物質として ZrW_2O_8 ^{12), 13)}が挙げられる。本物質は ZrO_6 八面体と WO_4 四面体の連結から構成され、螢石(CaF_2)型構造と類似した結晶構造をとる。螢石の Ca^{2+} の位置を ZrO_6 八面体、 F^- の位置を WO_4 八面体が占め、傾きながら頂点連結をしている。回折測定の結果、昇温に伴って八面体および四面体は膨張するものの、傾きの解消も同時に起こり、隙間を狭くしていくため、全体の結晶格子の大きさは小さくなるのが解っている。線熱膨張係数は $-8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に達するため、本物質と複合化できれば様々な物質の熱膨張係数を低減化できることが期待される。

筆者のグループでは光ファイバーのフェルル材料として使用されている ZrO_2 の熱膨張の低減化を目指して ZrW_2O_8 との共焼結を試みた。 ZrW_2O_8 の融点が約1250℃であるため焼結温度が上げられず、焼結密度および強度には問題が残ったものの、 ZrW_2O_8 量の増大に伴って熱膨張率が低下、 $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ の重量比が2/1の試料でほぼゼロ膨張を示す¹⁴⁾ことを明らかにした。この共焼結体の合成および熱膨張制御はBuysse¹⁵⁾によっても同様に報告されている。

またTani¹⁶⁾はレジンに ZrW_2O_8 粉末をフィラーとして混合したところ、図5のようにフィラーの量の増大に伴い、熱膨張が低減されることを報告している。

材料を複合化した場合、熱膨張係数がどのようになるかについては様々なモデルが提案されている。最も単純なものが熱膨張によって発生する応力が至るところで一定であることを仮定しているROM (Rule of mixture)モデルであり、以下の式で複合材料の熱膨張 α_c が表される。

$$\alpha_c = \alpha_f \phi + \alpha_m (1 - \phi) \dots\dots\dots (6)$$

ここで α_f 、 α_m は各々フィラー、マトリックスの熱膨張係数、 ϕ はフィラーの体積分率である。このモデルが成立すれば各々の熱膨張係数が判明していれば体積分率のみで複合材料の熱膨張係数を制御することは可能であるが、全ての複合材料についてこのモデルが成立するわけではない。熱応力に代わって、熱歪みが複合材料中で均一と仮定するTurnerのモデル¹⁷⁾では以下の式が成立する。

$$\alpha_c = \frac{\alpha_f E_f \phi + \alpha_m E_m (1 - \phi)}{E_f \phi + E_m (1 - \phi)} \dots\dots\dots (7)$$

ここで E_f 、 E_m は各々フィラー、マトリックスのヤング率である。このモデルが適用可能か否かの検討のためには、各々のヤング率のデータが必要となる。

複合体の熱膨張の制御には、まずROMモデルあるいはTurnerモデルが検討されるが、これらは熱応力あるいは熱歪みが均質という極端な仮定をしているので、実際には中間的なものであるShiのモデル¹⁸⁾、やSchaperyのモデル¹⁹⁾が検討されることも多い。各々の詳細は文献に譲る。図6はTaniらが図5のデータからレジンと ZrW_2O_8 の複合材料の熱膨張を算出し、上記のモデルで説明可能か否かを検討したものである。¹⁶⁾実測された熱膨張係数の体積分率依存性は、ROMモデルとTurnerモデルの中間の挙動をとり、Schaperyのモデルを用いると説明可能と結論している。

4. 2 部分固溶による使用温度範囲からの相転移の解消

$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ は AlO_6 八面体と WO_4 四面体の連結により構成

され、室温では斜方晶をとる物質である。本物質の多結晶焼結体を作製し熱膨張計により線熱膨張特性を測定したところ、図7の下の方のデータが得られた²⁰⁾。-11℃から300℃の平均の熱膨張係数は $-3.7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ とゼロ膨張に極めて近いことが判明、本物質が光ファイバーのフェルルなどゼロ膨張が必要な用途に応用可能なことが期待された。しかしながら本用途のためには-50℃から200℃までゼロ膨張であることが要求される。改めて熱膨張計の結果を見ると、-130℃から-22℃の範囲では $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と正の熱膨張を示すこと、-22℃から-11℃では急膨張することが観測されていた。回折測定^{21), 22)}の結果、本物質は-22℃以下では単斜晶に歪んでおり温度上昇に伴ってモル体積が増大すること、-22℃から-11℃で観測された急膨張は斜方晶への1次構造相転移のためであること、斜方晶では温度上昇に伴うモル体積の変化が極めて小さいことが解った。本相転移の次数が1次であることは図7の上に掲載したDSC(走査型熱量測定)

図5 レジンに ZrW_2O_8 をフィラーとして加えた複合体の熱膨張挙動。¹⁶⁾

図6 レジンに ZrW_2O_8 をフィラーとして加えた複合体の熱膨張係数の実測値、およびROMモデル、Turnerモデル、Schaperyのモデルでのシミュレーション¹⁶⁾

の結果で、同温度で約390 J/molの吸熱に対応するピークが観測されたことから確認された。この相転移は、本物質を例えば光ファイバーのフェルル材料として使用する場合、大きな障害となる可能性があるため、応用のためには-50℃以下に相転移温度を変化させ、-50～200℃ではゼロ膨張となるようにすることが必要である。

材料の構造相転移温度の制御方法としてはカチオンの部分置換が知られている。例えば LaCrO_3 は260℃付近で斜方晶ペロブスカイトから菱面体晶ペロブスカイトに構造相転移し、急激な体積減少を示す。本物質のLaサイトにCaイオンあるいはSrイオンを部分置換して $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ あるいは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0 \sim 0.3$)を合成すると、導電特性・焼結特性ばかりでなく構造相転移温度も変化する。Ca置換した試料では相転移温度は上昇、Sr置換した試料では下降する。またCaとSrを二重置換した $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$ の構造相転移温度はCa組成 x とSr組成 y を用いて線形近似した式から求められる値とほぼ一致する²³⁾。

$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ でも同様にカチオンの部分置換により相転移温度が制御可能か否かの検証²⁰⁾を実施した。置換イオンとしては Al^{3+} と同じ価数をとるY, Ga, Scを試した。まずYの部分置換を試みたところ、Alがrichな $\text{Al}_{2-x}\text{Y}_x(\text{WO}_4)_3$ 相とYがrichな $\text{Y}_{2-x}\text{Al}_x(\text{WO}_4)_3$ 相に2相分離し、部分置換はできなかった。熱膨張挙動も相分離に対応して、相転移に伴う急膨張が2箇所の温度で観測された。

$\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x(\text{WO}_4)_3$ はGa量0.0～0.4まで単相合成可能であったが、 x が0.2以上の試料では室温で単斜晶であった。これは単斜晶から斜方晶への相転移温度がGa置換によって高温となったためと結論でき、熱膨張測定の結果とも対応、-50～200℃の温度範囲から相転移を解消することはできなかった。

$\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{WO}_4)_3$ は全率固溶体を形成、つまり全ての x で斜方晶単相の固溶体合成が可能であった。熱膨張測定の結果を図8に示す。 $x = 0.0 \sim 0.3$ では単斜晶から斜方晶への結晶構造相転移に伴う急膨張が観測されたが、その温度はSc組成の増大に伴って低下し $x = 0.2$ では-50℃以下となった。また斜方晶の平均線熱膨張係数を100～400℃、-50～

図7 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ の熱膨張挙動(下)および走査型熱量測定の結果(上)²⁰⁾

100℃の範囲で算出した結果を図9に示す。データは相転移フリーの温度領域で算出した。高温領域ではゼロ膨張が $x = 0.1$ および $x = 1.3 \sim 1.5$ で観測された。また $x = 1.5$ で低温領域でゼロ膨張が観測され、新たなゼロ膨張材料の探索に成功したものと筆者は考えている。しかしながらScは非常に高価であるため、実用化のためにはさらなる探索が必要と考えられる。

5. 結言にかえて

本稿では熱膨張係数の定義、データベースを用いる場合の注意点、酸素不定比量や相転移による影響など熱力学との関連を述べた。また自身で熱膨張係数を測定できるようになるために、測定方法の詳細・注意点を紹介した。さらに負の熱膨張を示す材料を用いた熱膨張制御の試み、相転移温度制御によるゼロ膨張材料の探索などを紹介した。もちろん負の熱膨張材料や低熱膨張材料、またそれらの探索指針には、本稿

では紹介しきれなかったものも多くある。また熱膨張と界面の安定性の定量的な関連は非常に重要ではあるが、筆者の力不足で本稿では紹介することができない。本特集号では適材適所な執筆者が上記の事項を紹介されるのとことであり、本稿がその一部となれば幸いである。

なお本稿で使用したデータは筆者との共同研究者である丹羽 栄貴 博士(現東工大助教)、杉本 隆之 博士(現日大助手)を中心とする日本大学文理学部物理学科のメンバー、および現U-VIX 株式会社代表取締役社長・森戸 祐幸 博士との共同研究によるものである。特に森戸博士には熱膨張測定装置の入手など研究費の面でもサポートをいただいた。謹んで感謝申し上げます。

(Received December 25, 2015)

文 献

- 1) T. Hashimoto, K. Fueki, A. Kishi, T. Azumi, H. Koinuma; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L214 (1988).
- 2) 原島 鮮; 熱力学・統計力学, p.154 (倍風館, 2011).
- 3) N. Ohba, E. Oikawa, T. Hashimoto; *Defect and Diffusion Forum*, **242-244**, 9 (2005).
- 4) S. Onuma, K. Yashiro, S. Miyoshi, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, N. Sakai, H. Yokokawa; *Solid State Ionics*, **174**, 287 (2004).
- 5) E. Niwa, T. Hashimoto; *Solid State Ionics*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.019> (2015).
- 6) R. A. Swalin; 固体の熱力学, p. 77 (コロナ社, 1992).
- 7) T. Hashimoto, Y. Ueda, M. Yoshinaga, K. Komazaki, K. Asaoka, S. Wang; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1381 (2002).
- 8) K. Omoto, M. Yashima; *Appl. Phys. Express*, **7**, 037301 (2014).
- 9) K. Omoto, M. Yashima, J. R. Hester; *Chem. Lett.*, **43**, 515 (2014).
- 10) 前田幸男; *Ulvac Technical Journal*, **64**, 5 (2006).
- 11) T. Hoshino, K. Tanaka, J. Makita, T. Hashimoto; *J. Nucl. Mater.*, **367-370**, 1052 (2007).
- 12) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight; *Science*, **272**, 90 (1996).
- 13) J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. W. Sleight; *Chem. Mater.*, **8**, 2809 (1996).
- 14) E. Niwa, S. Wakamiko, T. Ichikawa, S. Wang, T. Hashimoto, K. Takahashi, Y. Morito; *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 271 (2004).
- 15) K. D. Buysse, P. Lommmons, C. D. Meyer, E. Bruneel, S. Hoste, I. Van Driessche; *Ceramics-Silikaty*, **48**, 139 (2004).
- 16) J. Tani, H. Kimura, K. Hirota, H. Kido; *J. Appl. Polymer Sci.*, **106**, 3343 (2007).
- 17) P. S. Turner; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **37**, 239 (1946).
- 18) J. D. Shi, Z. J. Pu, K. -H. Wu, G. Larkins; *Mater. Res. Soc. Symp.*, **445**, 229 (1997).
- 19) R. A. Schapery; *J. Comput. Mater.*, **2**, 380 (1968).
- 20) T. Sugimoto, Y. Aoki, E. Niwa, T. Hashimoto, Y. Morito; *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 176 (2007).
- 21) Y. Ogata, K. Tsuda, T. Hashimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4664 (2008).
- 22) T. Hashimoto, T. Sugimoto, K. Omoto, N. Kineri, Y. Ogata, K. Tsuda; *Phys. Stat. Sol.(B)*, **245**, 2504 (2008).
- 23) A. Mitsui, K. Homma, Y. Kumekawa, F. Nakamura, N. Ohba, Y. Hoshino, T. Hashimoto; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A395 (2008).

図8 $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{WO}_4)_3$ の熱膨張挙動²⁰⁾

図9 $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{WO}_4)_3$ の平均熱膨張係数²⁰⁾