

初心者のための熱物性測定

(1) 熱膨張測定

岸 証*

1. はじめに

物質が加熱されると、体積が増加する、長さが伸びるということは古くから知られていたが、この現象に科学的にアプローチする大きな契機となったのは、振り時計による時間測定である。1730年頃にユトレヒト大学の天文学教授P. van Musschenbroekが、より正確な振り時計を作るために、鉄、鋼、銅、真チユウ、スズ、鉛等の膨張率を測定したのが、近代的な膨張測定の始まりであろう。今日では、物質構造の解明の一手段として、また各種工業材料の基本的性質の一つとして、さらには工業製品の成形、熱加工、封着、耐熱衝撃性など製造技術上の諸問題や品質管理と関連して、熱膨張測定が広くおこなわれている。20世紀における物性論の発展によって、一見単純にみえる熱膨張という現象も、より深い理解が可能になった。

本論文では、最初に、熱膨張と他の基本的な物性との関連について述べ、次に熱膨張測定から何がわかるかについてふれる。また代表的な測定方法の概略と、最もポピュラーな押棒式熱膨張計による測定上の諸問題について述べる。最後に、熱膨張について文献調査する必要がある場合の参考文献を紹介する。なお、ここでは、主に固体について話をすすめることを、おことわりしておく。

2. 物質の熱膨張現象の基礎

2.1 定義と用語

ある物体の温度が T_1 から T_2 になった時、その体積が V_1 から V_2 に変化したとすると、平均体膨張係数 β_m は、

$$\beta_m = \frac{V_2 - V_1}{V_1(T_2 - T_1)} \quad (1)$$

となる。また一定圧力下での β_m の極限值 β 、すなわち、瞬時体膨張係数は、次式であらわされる。

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

線膨張または一方向への膨張についても、同様に次の二

つが定義される。

$$\alpha_m = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)} \quad \alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

ここで、 α_m は、平均線膨張係数(mean coefficient of linear thermal expansion)、 α は、瞬時線膨張係数(instantaneous coefficient of linear thermal expansion)である。 α は単に、線膨張係数とよばれたり、expansivityといわれることもある。

等方性物質に対しては、次のような関係がある。

$$\beta = 3\alpha, \quad \beta_m \approx 3\alpha_m \{1 + (T_2 - T_1)\alpha_m\} \quad (4)$$

立方晶以外の単結晶の任意の方向の膨張係数は、

$$\alpha = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \cos^2 \omega_i \quad (5)$$

となる。ここで ω_i は、結晶の主軸と、測定方向とがなす角度である。

線熱膨張率(linear thermal expansion) ϵ は、

$$\epsilon = \frac{L_2 - L_1}{L_1} = \alpha_m (T_2 - T_1) \quad (6)$$

となる。

2.2 物質の熱膨張と、物質構造及び他の物性量との関係

Fig. 1に、各種の固体と若干の液体の室温付近における膨張係数(固体については線膨張係数 α 、液体については体膨張係数 β)を示した。各種の物質、とくに固体の膨張係数の違いは何に起因するのであろうか。イオン結晶においては、二原子または二分子間のポテンシャルエネルギー U は、

$$U = -A/r^n + B/r^m \quad (7)$$

のように、吸引項と反発項の和として表わされるが、その平衡位置を中心とするポテンシャル分布は、左右対称ではない。結晶が加熱されると、振動エネルギー準位が上がり、原子の熱振動の振幅は増大するが、ポテンシャルエネルギー曲線の非対称性のために、平均原子間距離は増大し、膨張がおこる。共有結合性の結晶では、(7)式の n が大きくなるために、曲線の非対称性はイオン結晶より少なくなるため、熱膨張は小さくなる。金属結晶の場合には、逆に、 n が小さくなるため、非対称性がイオン結晶よりも増大し、大きな熱膨張をもつ。

Grüneisenは、等方性結晶では、線熱膨張係数 α は、

* 真空理工(株): 横浜市緑区白山町 300 〒226

Sinku Riko Co., Ltd., 300 Hakusan-cho, Midoriku, Yokohama, 226

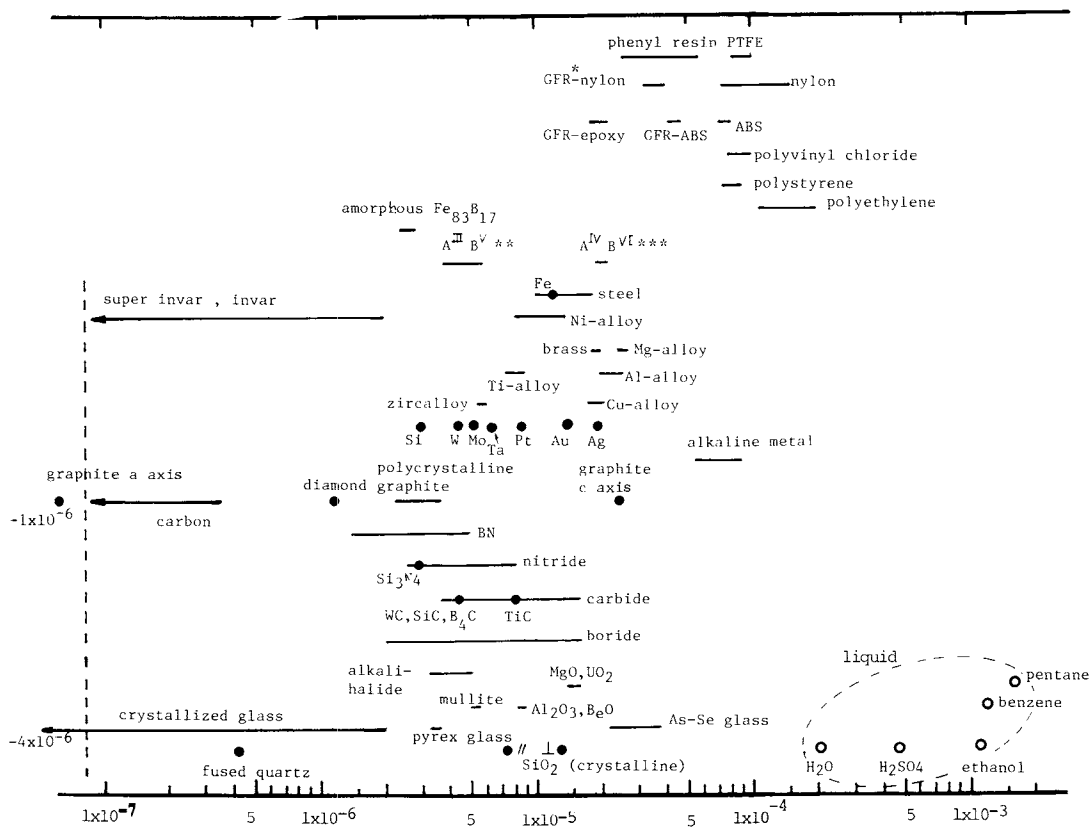


Fig. 1 Thermal expansion coefficient of various materials at room temperature.

- * Glass-fiber reinforced
- ** AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb
- *** GeTe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe

次のようにあらわされることを示した。

$$\alpha = \frac{1}{3} \cdot \frac{\gamma}{KV} \cdot C_V \quad (8)$$

ここで、 V は物質の原子(または分子)容、 K は体積モデュラス(圧縮率の逆数)、 C_V は、定積熱容量である。 γ はGrüneisen定数で、(7)のポテンシャル関数の形状をあらわす定数となる。(8)式は、イオン結晶、金属結晶、分子結晶などの単純な結晶については、よくあてはまり、熱容量-温度曲線と、熱膨張係数-温度曲線は平行になる。

比較的単純な構造の結晶の融点と、熱膨張係数との間の関係は、19世紀末のCarnely¹⁾以来、いろいろ調べられている。最近ではZwiker²⁾、Van Uiter³⁾らが、詳しい総説を書いている。元素の融点 T_m と、室温付近での膨張係数 α との間には、 $\alpha T_m = 0.020$ の関係、すなわち多くの金属では、室温から融点までに約2%膨張することが認められる⁴⁾。いくつかのハロゲン化合物および酸化物についても類似の関係が知られている。

高分子固体については、(8)式はそのままでは成立し

ないが、圧縮率が著しく大きい。すなわち K が小さいために、大きな熱膨張を示すと考えられる。高分子固体では、融点の代りに、ガラス転移点(T_g)をとると、 $T_g \times \alpha^{0.8} = \text{const.}$ の関係が成立することも指摘されている⁵⁾。

これまでは、比較的単純な構造の結晶について述べたが、複雑な結晶構造の物質の熱膨張挙動はどのようになるだろうか。宇田川と井川⁶⁾は、低膨張セラミックスの開発と関連してこの問題をとりあげ、幾種類もの配位多面体から形成された複雑な結晶構造の結晶、例えば、ケイ酸塩結晶では、単なる原子間平均距離の増大以外に、配位多面体の並進、回転、変形などに伴う原子間結合角度の変化も考慮しなければならぬと述べ、熱膨張機構の結晶構造的な解明の重要性を強調している。環状または網目構造ケイ酸塩のように、構造中に開いた空間をもった結晶構造のものでは、ある特定な方向で負の膨張係数をもつことがある。

他の原因で、負の膨張係数を示すこともある。例えば、Geのようないわゆる open-structure 構造では、遠距

離間で作用する力の存在が原因となったり、極低温領域で、熱膨張への電子の寄与が相対的に大きくなるために、In が負の膨張係数を示したり、インバー (Fe-36Ni)、Pt-45Fe、Gd-Dy などの強磁性合金では、磁性の影響が大きい^{7,8)}。

3. 熱膨張測定の目的と用途

熱膨張測定の目的は、大きく次の三つに分類される。

- (1) 熱膨張係数または熱膨張率の値(絶対値)自体を知る必要がある場合。
- (2) 材料製造部門での、製品の品質管理。
- (3) 物性研究の一手段。

3.1 熱膨張係数または熱膨張率の値自体が必要な場合

純金属やよく知られている結晶化合物以外の広範な固体物質及び工業材料の熱膨張率の低温または高温までの正確な値が未知であるケースはかなり多い。従って、自分の必要とする温度範囲と精度を考慮して、測定方法や測定器を決定しなければならない。この場合には、得られた値の絶対値の確かさの吟味を十分おこなわないといけない。

また、新材料の開発過程では、熱膨張係数や熱膨張特性の正確な把握が不可欠なことも多い。安定化ジルコニアの開発はこの好例であろう。純粋な ZrO_2 は、 $1100^{\circ}C$ 付近で単斜晶系→正方晶系の変態のため、大きな体積収縮と破壊がおこる。 ZrO_2 に CaO 、 Y_2O_3 などを数% 添加すると、等軸晶系の ZrO_2 が得られ、高温でも異常膨張・収縮がおこらず、耐火物として使用できるようになった。

3.2 材料製造部門での製品の品質管理

材料製造工程での組成のわずかな違い、熱処理などの工程のわずかな違い等によって、でき上る製品の膨張係数や熱膨張挙動がかなり違ってくる場合が少なくない。この用途では、再現性の良い熱膨張測定ができることが最も重要である。以下にいくつかの分野での典型的な用途を紹介する。

(1) 高分子材料

一般に、ポリマーの温度-熱膨張曲線は、Fig. 2 の A のようになり、ガラス転移点 T_g を求めることができる。電子回路のプリント基板やトランジスタ容器には、エポキシ樹脂が多く用いられているが、材料の選択、熱処理条件により、その熱膨張特性は大きく異なり、性能を左右する。特に、熱硬化処理が不適當で未重合部分が残っているような場合には、Bのような、へっこんだ部分をもった曲線が得られることがある。

(2) ガラス

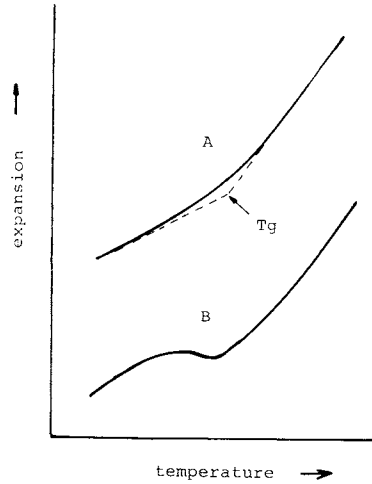


Fig. 2 Thermal expansion of epoxy resin.
A -- normal curve
B -- abnormal curve

ガラスの熱膨張率は、耐熱衝撃特性や封着特性を左右する最も重要な因子であり、その管理は、極めて重要である。しかも、ガラスの場合の熱膨張特性は、ガラスの熱履歴と測定条件に依存するので、大変やっかいである。Fig. 3 に、ガラスの一般的な熱膨張挙動を示す。Aは、きわめて短時間にガラスが安定化した状態になる温度に相当し、熱履歴の違いにより、曲線①~⑥のようになる。Aからかなり早く冷却すると、A→①→C→Bのコースをとって収縮し、それを再加熱すると、加熱速度が比較的大きいと、B→C→②→Aになり、比較的小さいと、B→C→③→Aとなる。点Cよりも、少し高温で徐冷した試料は、C→⑦→Dに従って収縮し、Dから再加熱す

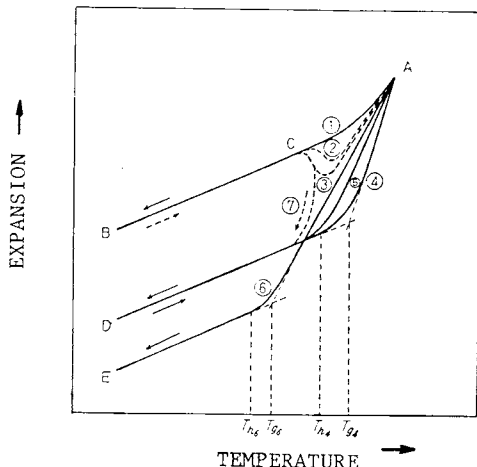


Fig. 3 Thermal expansion of glass.⁷⁾

ると、D→④→A(加熱速度大)または、D→⑤→A(加熱速度小)となる。またAから徐冷すると、A→⑥→Eのようになる。

(3) 封着合金

コパール等の封着合金では、ガラスやセラミックスとのぬれ性が良く、展延性にとも、機械加工性が良いこと、ガス放出が少ないこと等が必要とされるが、特に熱膨張係数が、相手のガラスまたはセラミックスに近いことが特に重要である。

加藤ら¹⁰⁾は、コパール(29Ni-17Co-Fe)の主成分であるNi, Co及び、マイナー成分であるC, Si, Mnの量が、膨張係数にどのように影響するかを調べた。Fig. 4には、Ni量の違いによる平均膨張係数の結果を示す。また、Si, Mnなどのマイナー元素量も、膨張係数にかなり影響する。従って、原料の組成管理には、非常な注意を要することがわかる。

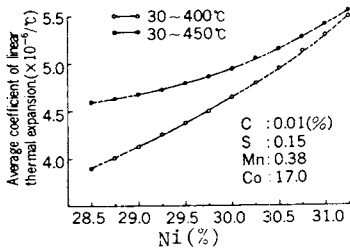


Fig. 4 Influence of nickel on the average linear thermal expansion coefficient of Fe-Ni-Co alloy with 17% of cobalt.

(4) セラミックス

MgTi₂O₅などの焼結体では、構成粒子径や、焼成温度からの冷却過程の違いなどにより、異なった熱膨張、収縮曲線を与える。焼結体では、各構成結晶の熱膨張異方性や、異なった構造の結晶間の熱膨張差などによって、内部に熱応力が発生し、内部での微細き裂発生をもたらすことが多い。微細き裂が発生すると、焼結体の膨張率は、もとの値よりもかなり小さくなるが、機械的強度の低下を招く原因となる。従って、焼結体の膨張測定から、目標とする熱膨張係数と機械的強度とをもった製品が得られているかどうかの判定ができる。

3.3 物性研究の一手段

加熱、冷却の過程で、物質内部に各種の相変化や転移がおこる場合には、それに伴って容積変化がおこるので、熱膨張測定は有力な研究手段となる。相変化や転移の研究手段としては、DSC, DTA, 熱容量, 電気抵抗等の方法もあるが、それらの方法とくらべて、熱膨張測定には次のような特徴がある。

(1) 固体における変態は、一般に熱変化が微少であり、

かつその進行がおそい場合が多い。DSC, DTA等の熱分析では、変態の進行が遅い場合には、加熱、冷却速度を非常に小さくしなければ、過冷却や過熱のため正しい変態温度を測定できない。しかし、加熱、冷却速度が非常に小さいと、DSC, DTAでは測定が難しくなることが多い。しかし、熱膨張の変化は、加熱、冷却速度がどんなに小さくても、はっきりと観察されるという利点がある。

(2) 1000℃以上の高温では、他の方法では現在の所技術的に無理であったり、精度がおちることも多いが、膨張測定では、2500℃位までは可能である。

従って、熱膨張測定を、DSC, DTA, 熱容量, 電気抵抗, 磁化率など他の測定方法と併用しておこなうことが多い。また物性研究用の膨張計としては、感度が高いことが要求される場合が多いので、差動トランスやヒズミゲージを用いた押棒式膨張計や、キャピタを用いた型式のものが適している。

物性研究の一例として、横山と武澤によるFe-Co合金の規則化に伴う体積変化の研究を紹介する¹¹⁾。Fig. 5は、Fe-Co合金の線膨張係数-温度曲線で、図中の矢印T_cは、規則-不規則転位温度を示す。50 at % Co合金の線膨張係数(瞬時値)は、高温から冷却する過程で、徐々に減少するが、規則化による体積収縮のためT_c点で急激な増加がおこることがわかる。次に、各組成の合金を規則化および不規則化処理して、規則状態と不規則状態の合金試料を作り、200~100℃間を0.5℃/minで降温し、その間の平均膨張係数α_mを求めた。規則状態の方が熱力学的に安定で、原子間結合がより強いいため、α_mは、不規則状態のα_mより常に小さくなる。両者の

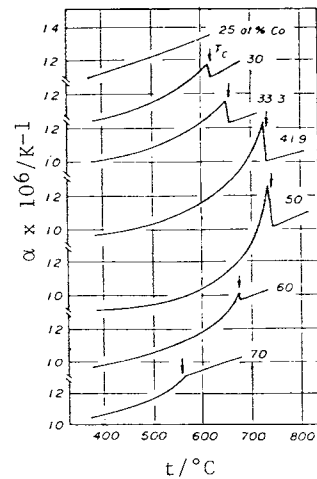


Fig. 5 Linear expansivity curve of Fe-Co alloy.

差と、中性子線回折から得られた長範囲規則度との間にはほぼ比例関係があることも見出された。

熱膨張測定によって変態現象を研究することは、各種の鋼について広く行なわれている。Fig. 6は、共析炭素鋼をオーステナイト化した後、冷却速度をいろいろに変えた場合の熱膨張曲線である。これらの測定は、鋼の焼入その他の熱処理条件の検討に不可欠である。

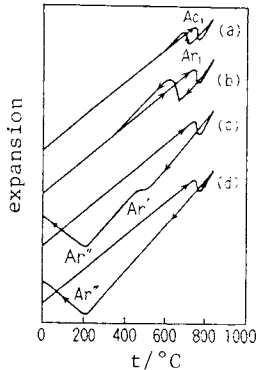


Fig. 6 Expansion behaviour of eutectoid carbon steel.

- (a) slow cooling (b) air cooling
(c) oil quenching (d) water quenching

これまで紹介した例は、いずれも等速昇降温条件下での測定であるが、TGやDSCと同じく、恒温条件下での測定も物性研究上、有用である。例えば、 $MgMn_2O_4$ スピネルのカチオンの再配列の動力学的研究¹²⁾や、鑄鉄の黒鉛化速度の研究¹³⁾が行なわれている。押棒式熱膨張計により粉体の焼結・収縮過程を研究することも広く行なわれている。この場合にも、Quasi-isothermalな条件下でセラミックス粉末のち密化過程を研究したり¹⁴⁾、チタン粉末の変態点の上下温度で急速な昇降温をおこなって、初期焼結過程における焼結促進効果を見出したり¹⁵⁾するなど、新しい応用も報告されている。

4. 熱膨張測定法

固体の熱膨張測定法として用いられている主な方法は次の通りである。

- (1) 押棒式熱膨張計法
- (2) twin-telemicroscope法
- (3) 光干渉法
- (4) 回折法
- (5) キャパシタ法

この他にも超音波法^{16, 17)}や高温での高速測定法^{18, 19)}などが報告されている。液体測定用には、キャピラリー法のものがある²⁰⁾。

主な測定方法の概要は次のようなものである。

- (1) 押棒式熱膨張計法 (Push rod dilatometer method)

Fig. 7にその原理を示す。Push Rod, Reference Rod, Base Plateは、透明石英ガラス、アルミナ、タantal、グラファイト等で作られる。変位検出器としては、ダイヤルゲージ、各種のマイクロメータ、ストレンゲージ、オプティカルレバー、メカニカルレバー、差動変圧器、干渉計等が用いられる。

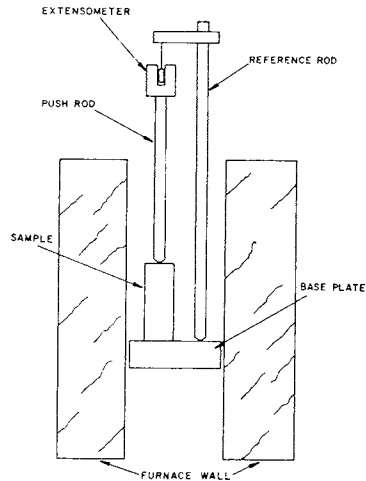


Fig. 7 Schematic diagram for push-rod dilatometer.³⁴⁾

この方法では、長さ1~100mmの棒状、厚板状固体試料を測定し、特徴としては、(i)構造が簡単で信頼性高く、測定の自動化が容易、(ii)各種の変位計が利用できる、(iii)極低温~2600℃と測定温度範囲が広い、(iv)小さな試料でも精度よく測れる、(v)全膨張方式と示差膨張方式があり、目的に応じて使い分けられる、などがあるが、留意点としては、①標準試料、またはPush rod, reference rodなどの熱膨張率の正確な値が既知でなければならない、②Push rod, reference rodには測定温度範囲で機械的、化学的に安定で、よく吟味された材料を使用すること、などが挙げられる。

- (2) twin-telemicroscope法

Fig. 8にその原理を示す。この方法は、二つのカセットメータを低膨張合金のベースに固定することにより、周囲の温度変動の影響を抑えている。高温での熱膨張率を測定する諸方法の中で、絶対値を正確に知る目的で使われることが多く、2000℃以上での金属^{21, 22)}、酸化物²³⁾、炭化物²⁴⁾などの熱膨張率測定がおこなわれている。

試料は、長さ150~250mmの棒状固体で、1500~

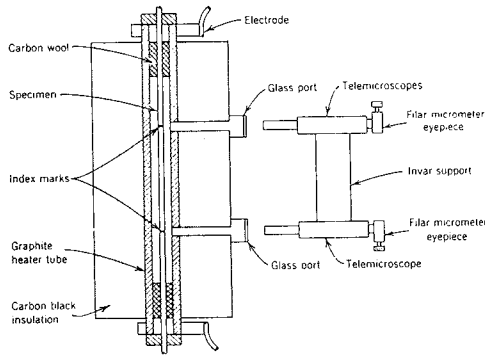


Fig. 8 Illustration of the method of optical micrometry for determination of thermal expansion.³⁴⁾

2500℃の高温でも熱膨張率の絶対値を比較的簡単に求めることができるという特徴がある。留意点としては、①長い試料に適した温度分布の良い奴が必要である、②光学窓等光学系部品の精度や温度安定性が必要である、ことが挙げられる。

(3) 光干渉計法

Fig. 9にその原理を示す。干渉計としては、Fizeau型、Abbe-Pulfrich型、Priest型、Fabry-Perot法などが使われ^{26, 26)}、高精度、高安定性のガスレーザーの普及により多用される傾向にある。ホログラフを利用した例も報告されている²⁷⁾。

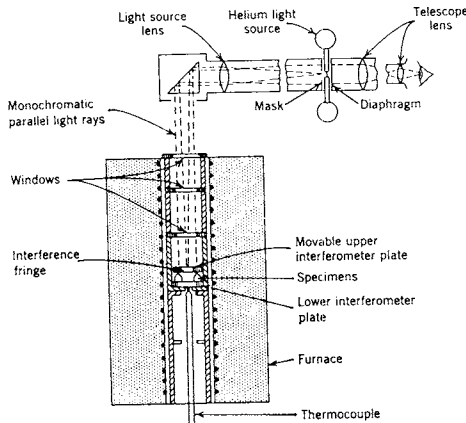


Fig. 9 Optical interferometric method for determining linear thermal expansion.³⁴⁾

試料は長さ5~20mmの固体で、特徴としては、(i)高精度、高分解能である、(ii)低膨張率の試料の測定に最適である、(iii)低温~1600℃の範囲で測定できる、などがあげられる。留意点として、①試料作製に手間がかかる、②振動や周囲温度変動の極めて少ない環境下で測定

する必要がある、等が挙げられる。

(4) 回折法

X線、中性子線²⁸⁾、電子線回折²⁹⁾から格子定数を求める方法で、粉末試料でも測定できる唯一の方法である。大多数は、X線を用いて測定されており、構造変化と関連した研究も多い。試料温度の測定精度をあげるために、ダイヤモンド粉末、Ir粉末など、熱膨張率既知の物質を内部標準として混入するなどの方法がとられている。

この方法の特徴は、(i)非常に小さい試料や粉末での測定が可能である、(ii)加熱、冷却による構造変化の解明が同時にできる、(iii)約2500℃迄の高温で測定できる、などがある反面、試料中に大きな温度勾配がつき、温度測定精度が悪くなりやすいので注意が必要である。

(5) キャパシタ法

Fig. 10にその原理を示す。電極(1)(測定試料)と電極(2)の間のキャパシタンスを測定する。電極(3)は、リード線の影響を除くためのシールド電極で、電極(2)、(3)は基準物質、通常は純銅でつくる。この方法は、押棒式熱膨張計にくらべて、1桁以上高感度である。使用上限温度は、電極(2)、(3)を構成する基準物質で決まり、普通は、極低温~+200℃位の範囲で使用される^{30~33)}。

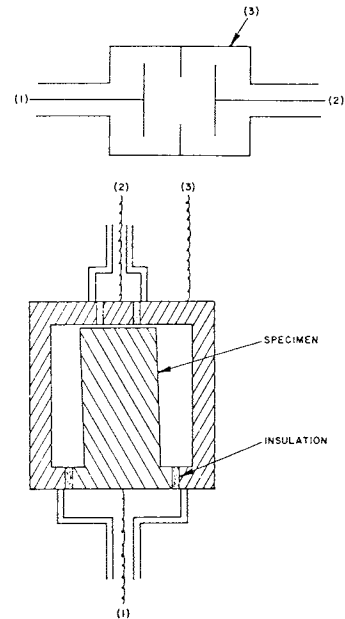


Fig. 10 Schematic diagram for three-terminal parallel plate capacitor technique.³¹⁾

5. 押棒式熱膨張計による測定上の留意点

押棒式熱膨張計には、全膨張式と示差式があるが、いずれの場合にも測定の再現性や精度をあげるには、次の

諸点に注意しなければならない。(i) 試料内部の温度分布, (ii) 試料温度の正確な測定, (iii) 昇温ドリフトと標準試料による装置構成, (iv) 外部振動等の影響の除去。温度 T_0 で長さ L の試料が, 温度 $T_0 + \Delta T$ で長さ $L + \Delta L$ に変化したとすると, その時の平均線熱膨張係数 α_m は, $\alpha = \Delta L/L \times 1/\Delta T$ となるから, その測定誤差は,

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{d(\Delta L)}{\Delta L} + \frac{dL}{L} + \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} \quad (9)$$

(9)式右辺の第2項は, 0.1%以下の誤差しかない。 ΔT は試料内部の温度分布や温度測定方法, 温度検出素子(通常は熱電対)そのものもつ不正確さが加算され, 数度 \sim 10℃の誤差はすぐ入る。

われわれの経験では, 熱電対は, (i) 試料に穴をあげ挿入するか, (ii) 素線を数mm離して試料にスポット溶接するか, (iii) 熱電対の先端をできるだけ試料に沿わせて接触させるかのいずれかの方法をとらないと温度測定の誤差によるバラツキが大きくなるようである。一例として純金試料(6φ×15 l)を測定した結果を示す。

Fig. 11 でたて軸は, 30℃を基準にした平均膨張係数の実測値の文献値からの偏りを示す。Run. No. 1では, 熱電対先端がただ試料に接触しているだけであり, 低温の時の誤差が大きい。Run. No. 2, No. 3では, 先端部10mm位を試料にできるだけ沿わせ, 先端を試料に接触させてある。試料の加熱・冷却速度は, 試料周囲の構造, 炉の種類, 内熱式か外熱式か等で異なるが, 1 \sim 5℃/minが多い。ここで注意すべきことは, 熱伝導度の小さい試料や大きな寸法の試料(例えば20φ×100 lのカーボンやレンガ)では, 昇温速度が小さい場合でも, 試料全体, とくに表面と内部の温度不均一が大きく, 表面温度が一定値に達しても, 膨張又は収縮量が一定値におちつくまで, 数分 \sim 10数分かかることが多いという点である。従って, ある2温度間の平均膨張係数を求め

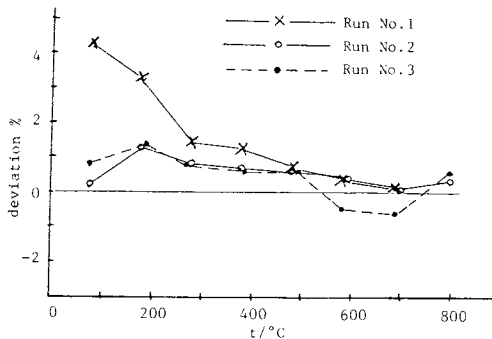


Fig. 11 Deviation of mean coefficient of linear thermal expansion of gold, measured value - literature value. heating rate: 5°C/min in static air

るような場合には, 各温度で一定時間保持し, 長さ変化が一定値に達することを確認しないと, 正確さと再現性に欠ける。また, 測定開始時点で, 試料, 押棒, 支持管等が同一温度になっていないこともあるので, 注意を要する。さらに, 試料や測定雰囲気(例えば水素中)によっては, 熱電対の劣化が早いこともあるので, 後にのべるような標準試料を用いて, 時々熱電対のチェックを行なう必要もある。

記録計チャート上にあらわれる見かけの伸びまたは収縮 $(\Delta L)_{app}$ から, 真の ΔL を求めるには, 装置の昇温ドリフト $(\Delta L)_B$, 支持管の伸び $(\Delta L)_S$ を考慮しなければならない。

$$\begin{aligned} \Delta L &= (\Delta L)_{app} + (\Delta L)_S + (\Delta L)_B \\ &= (\Delta L)_{app} + L_0 \times \epsilon_S + (\Delta L)_B \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, L_0 は試料初期長, ϵ_S は, 支持管の膨張率である。支持管や押棒と同一素材の試料を測定しても, 試料・押棒と支持管の間の温度差や, 材質の微妙な違い, 伸び検出器周辺の不均等膨張等のために, $(\Delta L)_B \neq 0$ となることが多いので, 装置ごとにあらかじめ求めておく必要がある。(10)式から, 試料の真の ΔL を求めるには, (a) 支持管の膨張率が既知であるか, (b) 膨張率既知の標準試料を用いて校正しなければならない。支持管が透明石英製で, 試料の膨張係数が, $5 \times 10^{-6}/K$ より大きい場合には, (a) とみなしてよい。支持管がアルミナ焼結体, カーボン, タンタル等の場合や, 透明石英製でも膨張係数が小さい試料を測定する場合には, (b) になる。この場合, 標準試料及び未知試料の見かけの膨張率(チャート紙上から読みとったままの値)をそれぞれ, $(\epsilon_R)_{app}$, ϵ_{app} , 標準試料の膨張率の最確値を ϵ_R とすると, 未知試料の真の膨張率は,

$$\epsilon = \epsilon_{app} - (\epsilon_R)_{app} + \epsilon_R \quad (11)$$

となる。標準試料としては, NBSから発売されている Cu^{34} (SRM 736: 20 \sim 800 K), 硼硅酸ガラス³⁸⁾ (SRM 731: 80 \sim 680 K), 溶融石英ガラス³⁶⁾ (SRM 739: 80 \sim 1000 K)のほか, 高純度金, 高純度白金^{26, 35)}, 高純度アルミニウム, サファイア³⁷⁾ (c軸又はa軸に平行なもの), タングステン(焼結体)³⁵⁾, AXM-5Q グラファイト³⁵⁾ 等がある。

示差膨張測定の場合には, 参照試料と測定試料の長さをできるだけ同一にし, 両者に温度差のないように測定する必要がある。

6. 参考図書

熱膨張関係の成書及びデータ集としては, 次のようなものがある。

(1) "TPRC Data Series", vol. 12 (金属及び合

金), vol. 13 (非金属) IFI/Plenum, New York and Washington, …データ集であるが熱膨張の基礎的文献リストも付属している。

(2) S. I. Novikova, “Teprovoe Rasshirenie tvyordikh tel” (固体の熱膨張), Izdatelstvo “Nauka” Moscow (1974) …熱膨張の基礎理論, 測定法, 各種の金属及び金属間化合物のデータなどが豊富でよくまとまっている。

(3) American Institute of Physics のコンファレンスの論文集, vol. 3 (1972) 及び vol. 17 (1973) …各種の測定法の比較や標準試料のデータなどの論文が含まれている。

(4) I. D. Peggs 編, “Thermal Expansion” vol. 6, Plenum Press, New York and London (1978) …1977年にかナダで開かれた第6回熱膨張測定会議の論文集, 24の論文が含まれている。

(5) B. Yates, “Thermal Expansion” Plenum Press, New York and London (1972) …Low Temperature Physics のモノグラフの一部として出版されたもので, 低温における熱膨張や熱容量測定と物性との関連を扱っている。

(6) その他に, “Metal Reference Book” 5th Ed. Butterworths, London & Boston (1976) や, “酸化物の熱物理的性質”, “高融点化合物便覧”, “低温度における材料の熱物理的性質”(いずれも, ソ連の出版物の訳本で, ソ通信社から出版されている), 伊藤公正編 “プラスチックスデータハンドブック”, 工業調査会 (1980) に熱膨張のデータが多数収録されている。

熱膨張に関する文献調査を行なう場合には, 科学技術文献速報, Chemical Abstract, Physics Abstract などの抄録誌が便利である。

また, 熱膨張の基礎理論, 物性研究への応用例, 新しい測定法などは, *J. Appl. Phys.* (1970年の vol. 41 No. 13 に特集がある), *Phys. Rev.* 誌に度々掲載されている。

文 献

- 1) T. Carnelley, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 439 (1879).
- 2) C. Zwicker, “Physical Properties of Solid State Materials”, Pergamon, New York (1955).
- 3) L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.*, **50**, 8052 (1979).
- 4) W. D. Kingery, “Property Measurements at High Temperatures”, p. 130, John Wiley & Sons, Inc., New York and London (1959).
- 5) 金丸 競, “材料物性工学”, p. 227, 共立出版 (1970).
- 6) 宇田川重和, 井川博行, *セラミックス*, **14**, 967

(1979).

- 7) G. K. White, *Nature*, **187**, 927 (1960).
- 8) C. Inoue, H. Kadomatsu, H. Fujii, T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Japan.*, **35**, 1322 (1973).
- 9) 日本金属学会, 真空用金属研究委員会編, “電子管用金属材料”, 丸善 (1958).
- 10) 加藤哲男, 関尾 勲, *電気製鋼*, **46**, 98 (1975).
- 11) 横山 亨, 武澤 隆, *日本金属学会誌*, **39**, 863 (1975).
- 12) J. Klerk, V. A. M. Brabers, *Phys. Stat. Sol. (a)* **23**, K107 (1974).
- 13) 安江和夫, 熱分析実験技術入門, p. 79, 科学技術社, (1979).
- 14) O. T. Soerensen, *Proceed. of the 6th ICTA vol. 1*, p. 231, Birkhouser Verlag, Basel-Boston-Stuttgart (1980).
- 15) A. Kishi, A. Maesono, M. Ichihashi, K. Takao, Z. Hara, K. Akechi, *ibid.*, p. 219.
- 16) H. E. Hagy, *Appl. Opt.*, **12**, 1440 (1973).
- 17) H. E. Hagy, W. D. Shirkey, *Appl. Opt.*, **14**, 2099 (1975).
- 18) A. Cezairliyan, *Rev. Sci. Instr.*, **42**, 540 (1971).
- 19) A. Cezairliyan, J. L. McClure, *J. Res. Nat. Bul. Stand.*, **75A**, 283 (1971).
- 20) D. Armitage, F. P. Price, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2735 (1976).
- 21) J. B. Conway, A. C. Losemkamp, *Trans. Met. Soc. AIME* **236**, 702 (1966).
- 22) N. S. Razor, J. P. McClelland, *Phys. Chem. Solids.*, **15**, 17 (1960).
- 23) J. Otto, W. Thomas, *Z. Physik*, **175**, 337 (1963).
- 24) B. R. Miccioli, P. T. B. Shaffer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 351 (1964).
- 25) ASTM E289-70.
- 26) T. A. Hahn, R. K. Kirby, *AIP Conf. Proc.*, No. 3, 87 (1972).
- 27) L. O. Heflinger, *Rev. Sci. Instr.* **44**, 629 (1973).
- 28) A. L. Bowman, N. H. Krikorian, N. G. Neveson, *AIP Conf. Proc.*, No. 3, 119 (1972).
- 29) R. M. Beloded, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **219**, 318 (1974).
- 30) G. K. White, *Cryogenics* **1**, 151 (1961).
- 31) G. K. White, J. G. Collins, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 43 (1972).
- 32) J. F. Kos, J. L. G. Lamarche, *Can. J. Phys.* **47**, 2509 (1969).
- 33) R. Ema, *J. Phys. Soc. Japan.*, **39**, 726 (1975).
- 34) E. Fitzer, S. Weisenburger, *High Temp.-High Pressures*, **4**, 559 (1972).
- 35) E. Fitzer, S. Weisenburger, *AIP Conf. Proc.*, No. 3, 25 (1972).
- 36) T. A. Hahn, *AIP Conf. Proc.*, No. 3, 12 (1972).
- 37) T. A. Hahn, “Thermal expansion”, vol. 6, p. 191, Plenum Press, New York and London, (1978).