

固体の熱膨張

平野 賢一*

(昭和62年9月21日受理)

Thermal Expansion of Solids

Ken-ichi Hirano

In view of increasing interests in thermal expansion of solid materials, various principles or concepts concerning the thermal expansion phenomenon are illustrated.

The contents of this review article are

1. Introduction and definition of the thermal expansion coefficient.
2. Why thermal expansion occurs.
3. Thermodynamical treatment of thermal expansion.
4. Thermoelastic effect in solids.
5. Effects of phase transformation and magnetic transformation on thermal expansion.
6. Materials having peculiar thermal expansion properties.
7. Conclusion.

1. ま え が き

最近、材料科学の種々の分野において、熱膨張 (Thermal Expansion) に対する関心が高まっており、その重要性が認識されている。金属・合金の分野ではパイメタルなどの熱的アクチュエーター、温度センサーなどとして熱膨張係数の大きい材料が注目されている一方、精密機器、計測機器などにおいては熱膨張係数が極めて小さい材料 (理想的には熱膨張係数が0の材料) が要求される。さらに金属とセラミックスとの接合、複合材料などの分野では特定な熱膨張係数をもった金属や合金が必要となる。

また、熱膨張係数は次式で示されるように、熱力学的量の間の偏微分係数のうち実測可能な三つの係数の一つとしても、熱力学におけるMaxwellの関係式と関連して重要である。

$$c_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (1)$$

$$\alpha = (\partial V / \partial T)_p / 3V \quad (2)$$

$$\kappa = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T / V \quad (3)$$

ただし、 c_p は定圧比熱容量、 α は線膨張係数 (ここでは等方性結晶を対象とする)、 κ は圧縮率であり、 H, V, T, P はそれぞれエンタルピー、体積、温度、圧力である。さらに定積比熱容量を c_v とすれば

$$c_p - c_v = \frac{9V\alpha^2 T}{\kappa} \quad (4)$$

であることはよく知られている。(4)式では c_p, c_v がモル熱容量ならば、 V はモル比容、また普通の比熱容量 (1 g 当り) であれば比容をとらなければならない。

なお、線膨張係数は慣用的には 0°C および $T^\circ\text{C}$ における物体の長さそれぞれ L_0 および L とした場合、

$$L = L_0 (1 + \alpha T) \quad (5)$$

で定義し、体膨張係数 α_v は、同様に

$$V = V_0 (1 + \alpha_v T) \quad (6)$$

で定義している。ただし α_v は近似的に 3α に等しい。 α 自身も温度に依存するが、 T が大きくなる場合には α は定数とみなされる。 T が大きい場合には各温度に対す

* 東北大学工学部材料物性学科：仙台市荒巻字青葉
〒980

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980, Japan

る α の平均値 $\bar{\alpha}$ をとり(5)式の一次式をそのまま用いるのが普通である。厳密には(5)式の右辺に T の高次の項をつけ加えなければならない。

熱膨張は重要な現象であるにもかかわらず、これに関する研究はあまり盛んではない。例えば金属分野で1985年に公表された論文数は世界全体で約40,000篇であったが、そのうち熱膨張をキーワードとする論文は約150篇に過ぎなかった。物性定数決定という面ではあまり関心をもたれない研究分野であるかも知れないが、所要の膨張特性を有する新材料の開発という面ではまだまだ未開発な分野であり、過去におけるアンパー合金(インパーとも云う)の発見(Guillaumeはこれによって1920年度のノーベル物理学賞を受賞している)のような可能性が期待される分野と考えられる。

2. 熱膨張はなぜ起こるか

Fig. 1に示すようにすべての物質(少数の例外を除く)はすべての状態(固体、液体、気体)において熱膨張現象を示す。すなわち物質を固体の状態から加熱していくとその体積(比容)が増加し、融点に対すると融解に伴って体積増加を示した後、液体となる。液体をさらに加熱していくと、やはり熱膨張する。固有の形を有す

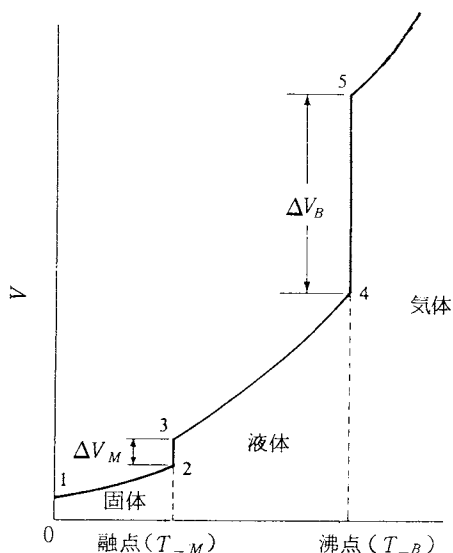


Fig. 1 Specific volume of a material as a function of temperature.

ることができる固体では体積膨張と固体内部の二点間の伸びとして観測される線膨張とが考えられるが、固有の形をもっていない液体では線膨張は考えられず体積膨張

だけが考えられる。一般に液体の膨張係数は固体のそれより100倍～1,000倍位大きい。液体が加熱されて沸点に対すると気化に伴う大きな体積増加を起こした後、気体になる。気体をさらに加熱すると、やはり熱膨張を示すが、気体の体積は圧力による変化が大きいので、気体の熱膨張という場合は定圧体積膨張を意味することに注意しなくてはならない。気体の定圧体積膨張係数はすべての気体において、ほぼ一定であり $\alpha_p = 1/273$ であることはシャルルの法則として知られている。

さて原子またはイオンが規則正しく配列している結晶では、原子やイオンは液体や気体におけるように自由動くことができないのに何故、熱膨張が起こるのであろうか。一般に結晶格子においては原子間にばねのような力が存在して、各原子の調和振動をしているとみなされるので、調和振動子の集合体である結晶格子の体積が濃度上昇によって増加するのは、振動子の振幅が増大するためであると考えがちであるが、実際はそうではない。もしも原子振動が完全に調和振動であるとすれば原子間のポテンシャル・エネルギーは原子間の平均位置を原点とする放物線関数で表わされるはずであり、その場合には振幅がいくら増大しても原子の平均位置は変化しないことになる。すなわち熱膨張は起こらないはずである。実際に熱膨張と原子振動の振幅を比較してみてもこのことは明らかである。一般に、結晶は0 Kからその融点まで加熱すると約1%の熱膨張(線膨張)を起こすのに対して原子振動の振幅の増大はその約10倍の10%程度に達するのである。すなわち実際に起こる熱膨張は振幅増加量の1/10でしかないのである。

結晶中の原子間のポテンシャル・エネルギーは一般に

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (7)$$

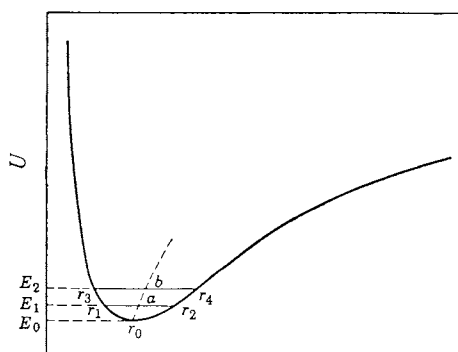


Fig. 2 Energy of crystal as a function of inter-atomic spacing of atoms.

のように引力項と斥力項の和として表わされる。ただし r は原子間の距離, a, b, m, n は結合力の種類や結晶を構成している元素の種類に依存する定数である。すべての結晶において $m < n$ であり, U を r に対してプロットすると Fig. 2 のような非対称曲線 (原子の平衡位置 r_0 に対して) となる。結晶が加熱されると振動エネルギーの準位が $E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2$ のように上がり, 振動の振幅も増大するが, U 曲線の非対称性のため, 原子の平均位置は $r_0 \rightarrow r_1 \rightarrow r_2$ のように変化する。すなわち平均原子間距離の増加, したがって熱膨張が起こる。このようにして, 固体の熱膨張の大小は U 曲線の谷の形によって左右されることになる。共有結合結晶では m が大きい, 谷の右側が急勾配となって対称性がよくなるため熱膨張は小さくなる。同じようにしてイオン結晶の熱膨張が小さいことも説明される。金属結晶では U 曲線の右側がゆるやかになるため熱膨張が大きくなり, さらに分子性結晶ではもっと大きくなる。

Table 1, Table 2 および Table 3 は各種物質の熱膨

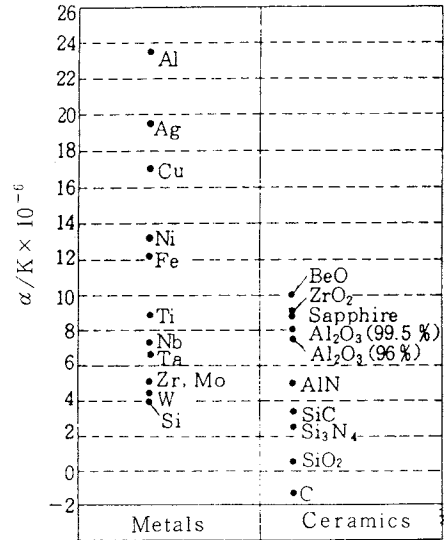
Table 1 Linear Coefficients of Thermal Expansion.

$\alpha \times 10^6$ at 20°C					
Aluminum	25.0	Gold	14.3	Silicon	24.0
Antimony	12.0	Iron	12.1	Sodium	75.0
Bismuth	13.3	Lead	29.1	Tin	26.9
Cadmium	28.8	Magnesium	25.4	Tungsten	4.3
Chromium	6.8	Nickel	12.8	Zinc	26.3
Cobalt	12.4	Platinum	9.0		
Copper	16.8	Potassium	83.0		
Pyrex Glass	3.2	Brick	9.5	Rubber	110.0
Silica	0.5	Ice (0°)	50.7	NaCl	40.5
Concrete	12.0	Paraffin	110.0	SiC	6.6
Alundum	8.7	Diamond	1.1	CaF ₂	19.5
Fire Clay	8.0	Sulfur	64.0	MgO	9.7

Table 2 Thermal Expansion Coefficients of Nonsymmetrical Crystals.

$\alpha \times 10^6$		
Magnesium	27.0	25.0
Cadmium	49.0	17.0
Arsenic	28.0	3.0 [Parallel to (0001)]
Ca(OH) ₂	33.0	10.0 [Parallel to (0001)]
CaCO ₃	25.0	-6.0 [Parallel to (0001)]
ZnO	5.9	6.9
SiO ₂ (quartz)	9.0	14.0
KAlSi ₃ O ₈	19.0	-1.0

Table 3 Comparison of linear thermal expansion coefficients (averaged values between 0°C and 100°C) of metals with those of ceramics (Nakahashi *et al.*)



張係数をまとめて示すものである。

さて原子間ポテンシャル・エネルギーの非調和部分が熱膨張を発生させることは Fig. 2 で示したが, これをさらに詳しく検討してみよう。Fig. 2 のようなポテンシャル・エネルギーは r_0 を原点とする x 座標を用いて書き直すと近似的に

$$U(x) = ax^2 - gx^3 - fx^4 \quad (8)$$

で表わすことができる³⁾。第1項は調和項であり, 第2項および第3項は非調和項である。第2項はポテンシャル・エネルギーの谷の左側を急傾斜にさせ, 右側の傾斜を緩めるもの, すなわち原子間の斥力を強めるものである。第3項は谷の底を平にするもの, すなわち結晶の原子間の力を弱めるものである。

温度 T における x の平均値 $\bar{x}$ はボルツマン分布関数を用いて次のように計算される。

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp \{ -(ax^2 - gx^3 - fx^4) / k_B T \} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ -(ax^2 - gx^3 - fx^4) / k_B T \} dx} \quad (9)$$

ただし k_B はボルツマン定数である。

非調和が小さい場合には,

$$\exp \left[\frac{gx^3 + fx^4}{k_B T} \right] = \left(1 + \frac{gx^3}{k_B T} + \frac{fx^4}{k_B T} \right)$$

と近似できるので、これを(9)式に入れて計算すると、

$$\bar{x} = \frac{3}{4} \frac{g}{a^2} k_B T \quad (10)$$

となる。したがって線膨張係数 α は

$$\alpha = \frac{\partial \bar{x}}{\partial T} = \frac{3 k_B g}{4 a^2} \quad (11)$$

となる。これによれば、 α は温度に依存しないことになり、実験結果を説明することができない。そこで、エネルギーの量子化を考慮した取扱が必要となるが、積分を離散項の和で置き換える計算は簡単ではない。そこで、(10)式を、

$$\bar{x} = -\frac{3 g}{4 a^2} \bar{E} \quad (12)$$

として、この $\bar{E}$ を量子論的に表示すると

$$\bar{x} = \frac{3 g}{4 a^2} \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \quad (13)$$

ただし $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ であり、 h はプランクの定数、 ω は原子振動の振動数である。高温の場合には(13)は(11)となり、低温で $T \rightarrow 0$ となるにつれて

$$\bar{x} = -\frac{3 g}{4 a^2} \hbar \omega \exp(-\hbar \omega / k_B T)$$

となる。したがって、

$$\alpha = \frac{\partial \bar{x}}{\partial T} = \frac{3 g k_B}{4} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \quad (14)$$

となり、 $T \rightarrow 0$ につれて $\alpha \rightarrow 0$ となる実験結果とよく一致する。これは $r \rightarrow 0$ で $c_v \rightarrow 0$ となることに対応する (Fig. 3)。

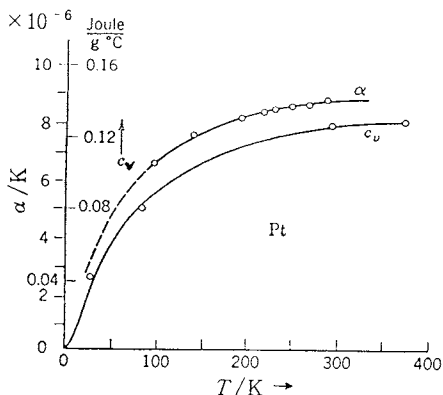


Fig. 3 Similarity of temperature dependence of c_v and α , specific heat and thermal expansion coefficient.

(11)あるいは(14)式によれば熱膨張係数を小さくするためには a を大きくし、 g を小さくすればよいことになるが、これは結晶の熱膨張が共有結合結晶 $\rightarrow$ イオン結晶 $\rightarrow$ 金属結晶 $\rightarrow$ 分子性結晶の順に大きくなることとよく対応する。

以上のように熱膨張は結晶中の原子振動（格子振動）の非調和項に起因するものであるが、これに対して(3)式で与えられる圧縮率 κ は原子間ポテンシャル・エネルギーの谷底の曲率によって定まる（すなわち定数 a によって定まる）。したがって κ は調和項から導くことができるものである。このことは熱膨張と圧縮率とは互に独立な量であることを意味する。

3. 熱膨張の熱力学的考察

熱力学の第1法則により

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (15)$$

ただし E は系の内部エネルギーである。

$$\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

であるから、

$$c_p - c_v = - \frac{T (\partial V / \partial T)^2_p}{(\partial V / \partial P)_T} \quad (16)$$

となるが圧縮率 κ ならびに熱膨張係数 α の定義である(3)式と(2)式を用いれば(16)式は(4)式と同等であることがわかる。

一方、 α と κ および c_v の間はGrüneisen の関係式と呼ばれる式で結ばれ、

$$\frac{\kappa \cdot 3 \alpha \cdot V}{c_v} = r$$

ただし r はGrüneisen の定義と呼ばれ、原子間の結合力の種類によって1から3までの値をとることが示されている。理論的には(7)式と結びつけられ

$$r = \frac{m + n + 3}{b} \quad (18)$$

となる。

(17)式において、 κ が温度に依らない定数であれば $\alpha \propto c_v$ となり、これは多くの固体で中間温度ないし高温で観察されたGrüneisenの法則として知られている。

熱膨張係数はFig.3にみられるように低温で0に近付くが、これは格子振動の振動数分布を考慮してさらに厳

密に取り扱うことができる⁵⁾。

振動数分布関数を $G(\nu)$ とする低振動数領域では、

$$G(\nu) = \alpha_1 \nu^2 + \alpha_2 \nu^4 + \alpha_3 \nu^6 + \dots \quad (19)$$

と近似できることが知られている。これを絶縁性物質に適用すると、電子比熱の寄与がないので比熱容量 c_v は

$$c_v = AT^3 + BT^5 + CT^7 + \dots \quad (20)$$

となる。したがってエントロピー S は

$$S = \frac{A}{3} T^3 + \frac{B}{5} T^5 + \frac{C}{7} T^7 + \dots \quad (21)$$

となる。これを熱力学的関数式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{3\alpha}{\kappa} \quad (22)$$

に代入すると

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\kappa}{3} \left\{ -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T T^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_T T^5 + \dots \right\} \quad (23)$$

となる。Fig. 4 は NaI 結晶の低温における熱膨張係数 α を測定して、 α/T^3 を T^2 に対してプロットしたものであるが、式の関係がよく成り立っていることがわかる。すなわち、

$$\frac{\alpha}{T^3} = A' + B' T^2 \quad (24)$$

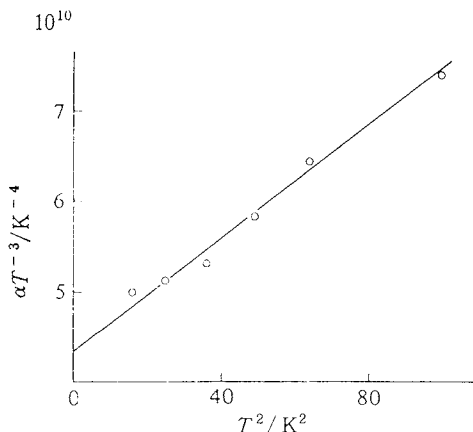


Fig. 4 Thermal expansion coefficient of NaI at Low temperature. αT^3 is plotted as a function of T^2 .

となり、 $A' = 4.3 (\pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ K}^{-4}$

$B' = 3.2 (\pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ K}^{-6}$

である。

これに対して金属の場合には、電子の寄与を考慮すると(20)式の代りに

$$c_v = ZT + AT^3 + BT^5 + \dots \quad (25)$$

となり、

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \left\{ \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T T + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T T^3 + \dots \right\} \quad (26)$$

が得られる。

Fig. 5 は、バナジウムの低温における線膨張係数 α を測定して α/T を T^2 に対してプロットしたものであるが

$$\frac{\alpha}{T} = Z' + A' T^2 \quad (27)$$

の関係がよく成り立っていることがわかる。

ただし、 $Z' = 3.9 (\pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$

$A' = 7 (\pm 1) \times 10^{-12} \text{ K}^{-4}$

である。

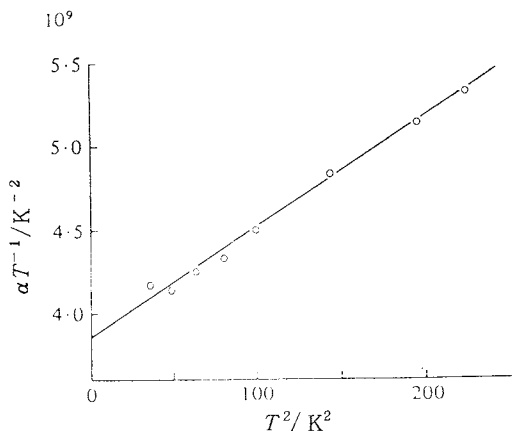


Fig. 5 Thermal expansion coefficient of vanadium at low temperature. α/T is plotted as a function of T^2 .

線膨張係数は結晶の融点 (T_m) や生成熱 (H) とも関数づけられることが示されている。 T_m や H は原子間の結合力と直接的な関係をもっていることからみて当然であろう。 $c_p = c_v = 3R$ (R は気体定数) と近似できるような温度領域 (300 K 近傍) において、 $r = 2$ である場合には

$$\alpha T_m = (2 \sim 2.2) \times 10^{-2} \quad (28)$$

となることが示されている。Fig. 6 は α を T_m に対して

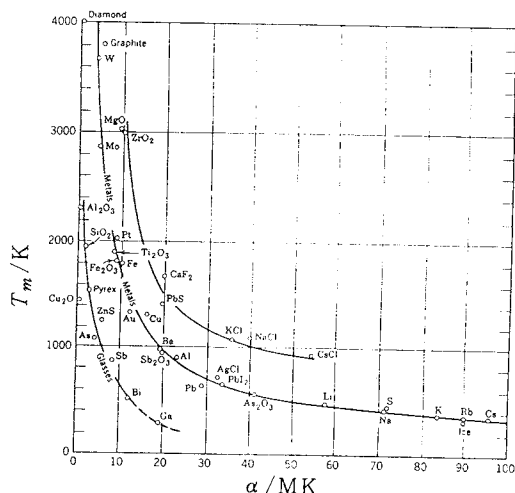


Fig. 6 Interrelationship between melting point and thermal expansion coefficient.
(C. Zwicker: Physical Properties of Solid Materials).

プロットしたものであるが、

$$\alpha T_m = \text{一定} \quad (29)$$

の関係が三つのグループにわかれて成り立っていることがわかる。

(29)式のような関係は異種物質を接合する場合に重要となる。例えば金属をガラスに溶着しようとする場合、適当な温度範囲で両者の熱膨張係数は等しくならなければならないのに対し、ガラスの融点は一般に金属のそれよりずっと低いので

$$(\alpha T_m)_{\text{ガラス}} < (\alpha T_m)_{\text{金属}} \quad (30)$$

であることが必要条件となる。

$$\alpha H = \text{一定} \quad (31)$$

なる関係が存在することが示されている⁶⁾。

4. 熱彈性变化

熱弾性効果 (Thermoeelastic effect) は固体特有の現象で、弾性変形に伴う微小な温度変化を意味するものであるが、熱膨張と関係ある現象であるのでここで述べておく。

固体には静水圧がかかっているので、体積変化があれば仕事が行なわれる。もしも体積変化が等温的に起これば熱力学の第1および第2法則によって

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{\partial E}{\partial V}$$

あるいは

$$dE = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - p dV$$

であるが、

$$dE = dq - pdV$$

したがって

$$dq = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = T \frac{3\alpha}{\kappa} dV \quad (32)$$

となる。ただし dq は物質に与えられる熱量である。

一般に $p dV$ の項は極めて小さいので、たとえ dq と $p dV$ の比が大きくても dq の絶対値は小さく、断熱条件下での温度上昇が 1°C を越すことはほとんどない。しかし(32)式で示されるように、この現象は熱膨張係数と直接関係する現象として興味深いものである。

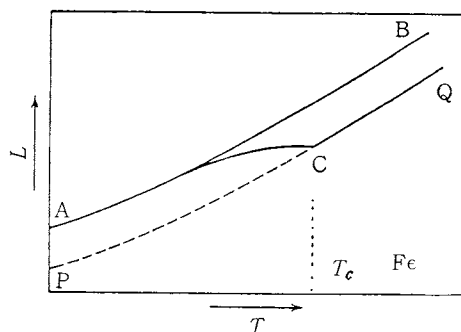
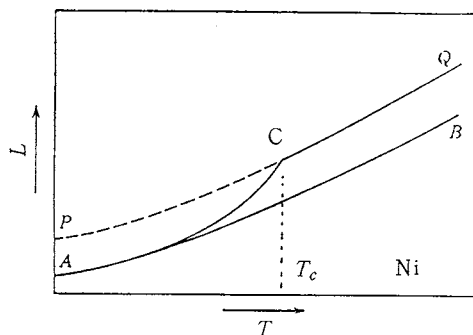


Fig. 7 Thermal expansion characteristics of ferromagnetic materials: Nickel (a) and Iron (b) (Raynor⁶).

5. 熱膨張におよぼす相変態および磁気変態の影響

金属および合金の熱膨張の挙動は一次および二次の相変態によって変化する。

一次相変態の場合には、結晶の格子定数、格子構造、原子間のポテンシャル・エネルギーの変化が熱膨張を変化させる。二次相変態の場合では熱膨張は主として磁性の変化の影響を受ける。熱膨張特性の実用的応用という点で磁性合金が目立った地位を占めているのはこのためである。

磁性体を磁化しない状態で加熱した場合の典型的な膨張曲線は Fig. 7(a) または (b) の曲線 P Q のようになる⁶⁾。

磁化したものを加熱した場合には曲線 A C のようになりキュリー温度 T_c において P Q の曲線の上になり、それより高温では P Q と一致する。この場合、Fig. 7(a) のようになるか、(b) のようになるかは物質によって異なり、Ni は (a) の形を示すのに対して Fe は (b) の形を示す。これは Ni が磁化された場合、非磁化状態にくらべて収縮するのに対して、Fe はその反対の挙動をとるためである。Ni と Fe が何故、このように正反対の膨張特性を示すかは Fig. 8 によって説明することができる⁷⁾。例えば Fe の磁化状態は原子間距離を増した方がより安定になり、Ni はその逆である。この図によれば非磁性金属である Mn も何らかの方法でその原子間距離を増大させれば強磁性体になり得るわけであり、事実 Mn に Al と Cu を添加して合金にすると強磁性合金となることが知られている (Heusler 合金と呼ばれている)。

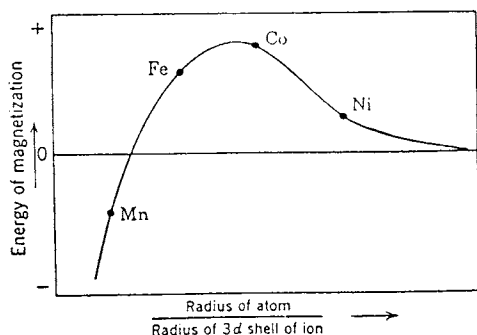


Fig. 8 Energy of magnetization as a function of ratio of atomic radius to ionic radius of ferromagnetic materials and manganese.

さて、Fig. 7 のような熱膨張挙動を熱膨張係数の温度変化として示すと、Fig. 9 のようになり、キュリー温度 T_c 近傍での熱膨張係数の変化は極めて著しい。合金

にするとこのような現象がさらに著しくなる場合があり、ある温度範囲にわたって熱膨張係数が負になることもある。

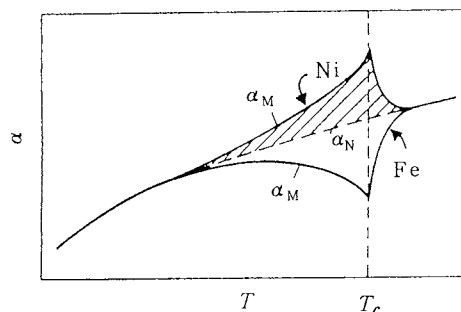


Fig. 9 Changes in thermal expansion coefficient in the vicinity of Curie temperature at a constant magnetic field strength.

強磁性体の寸法は一定温度のもとで磁化させた場合にも変化し、磁歪と呼ばれているが、この現象は熱物性というよりも、磁性そのものに関係するものである。

6. 特殊な熱膨張特性を有する合金

6.1 熱膨張が極めて小さい合金

精密計器や精密部品において温度変動にかかわらず長さを一定に保つ必要のあるものや、長さに関係した機能を動作させる場合に用いられるもので、合金としては二つに大別される。その一つは高融点金属で熱膨張係数が $2 \sim 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ のもの、もう一つはそれよりずっと多用されている低熱膨張 Fe-Ni 合金である。純 Fe と純 Ni はキュリー温度近傍を除けば極めて類似した熱膨張挙動を示すが、Fe-Ni 合金にすると Fig. 10 に示すように 1 桁低い熱膨張係数のものが出てくる。すなわち Ni

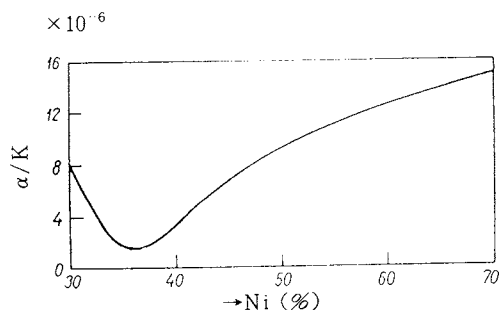


Fig. 10 Composition dependent variation of linear thermal expansion coefficient in Fe-Ni alloy.

含有量36%においてFe-Ni合金の熱膨張係数は最小となる。

Fig.11は種々のFe-Ni基合金の長さの温度変化を示すものであるが、Fe-36%Ni合金は室温近傍では熱膨張を全く起こさないことがわかる。この合金の性能をさらに良くするためMn, Si, Cなどを少量添加したものがInvar（インバー、あるいはアンバーと呼ばれている）である。この合金の熱膨張特性はふつうの熱膨張と、磁気的体積収縮との重ね合わせで現われるものと考えられている。インバー型合金の実際の熱膨張係数は熱処

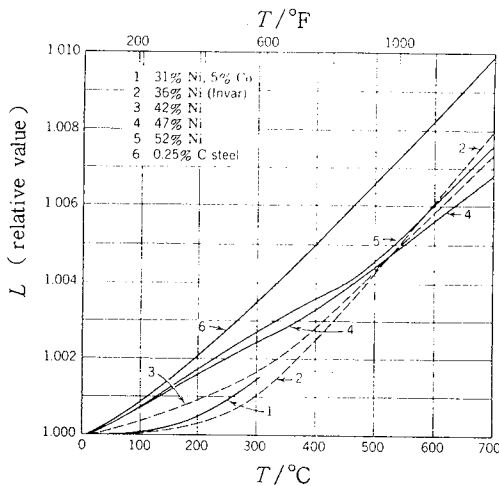


Fig. 11 Length versus temperature curves for various Fe-Ni alloys (from ASM Handbook).

理や冷間加工の影響を著しく受けることが知られている。焼鈍状態のものが最大の膨張係数を示し、焼入れ後、焼きなましした場合に最小となる。冷間加工によって熱膨係数をさらに低くして、負の値にすることも可能である。

アンバー合金と同じNi含有量としながらFeを10%程度のCrで置換した合金は熱膨張係数が小さいばかりか、それがかなり広い温度範囲にわたって一定であり、また弾性率の温度変化も極めて小さいので、時計のひげぜんまいの材料、精密計器用のばね材料として用いられており、エランバー（Elinvar）と呼ばれている。

実用上の要求が厳しくなるにつれて、さらに改良されたエランバー合金も開発されている。現在のエランバーの組成はNi 33～35%, Fe 53～61%, Cr 4～6%, W 1～3%, Mn, Si, Cあわせて0.5～2%とされている。

Fe-42%Ni-6%Cr合金に約4.2%のTiを添加した合金は時効硬化性を有する上、低熱膨張率、定弾性率という優れた特性をもっているが、さらにNiの一部をCoで置換（普通は5%Co）すると、熱膨張係数がアンバーのそれより1桁低くなり、しかも熱処理によって特性があまり影響されないようになる。この合金は超アンバー（Superinvar）とよばれ、精密測尺器、メートル標準器、時計の補正振子、バイメタルの低熱膨張側などに用いられる。

上記のアンバー型合金の短所は低熱膨張係数が出現する温度の領域が一般にせまい上、その上限が限られていることである。Ni含有量が増すことによってこの上限温度を600℃程度まで上げることができるが、熱膨張係数もかなり高くなることを許さなくてはならない(Fig. 11参照)。

なお、Ni含有量46%のFe-Ni合金の熱膨張率は白金のそれと極めて類似しているため、この合金はプラチナイト（platinit）と名付けられている。

0～100℃の温度範囲での熱膨張係数が極めて低く（負の値をとることもできる）、アンバー合金に代るものとして注目される合金としてはFe-Co-Cr合金がある（Fe 36.5～37%, Co 53～54.5%, Cr 9～10%）。また37%Fe-30%Ni-25%Cr-8%Coの組成の合金も同じような特性を有しフェルニクロム（Fernichrome）と呼ばれている。

6.2 熱膨張係数が広い温度で一定な合金

Ptに10%のイリジウムを添加した合金は20℃における熱膨張係数が $8.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるが、0～1000℃の温度範囲にわたる熱膨張係数の温度依存性が極めて僅かであることが知られている。この合金の長さの温度変化式(5)式に対応する)は

$$L = L_0 \times 10^{-6} (1 + 8.841T + 0.2013T^2) \quad (33)$$

で表示され、電気的特性や耐食性も良いので温度較正用あるいは精密計器の部品として広く用いられている。

6.3 熱膨張が極めて大きい合金

長さの変化を温度測定に利用したり、温度による作動装置（炉の温度制御や過熱警報器など）に用いるためには熱膨張の大きい合金が必要となる。しかし熱膨張が大きい上に広い温度範囲にわたって熱膨張係数が一定という合金は見当たらないようである。限定された温度範囲での温度変動を検出するためのセンサーとしてはNi-10%Cr合金がよく用いられている。バイメタルの低熱膨張側材料としてはエランバー合金が適していることは既に述べたが、高熱膨張側材料としてはCu-30%Ni合金、純ニッケル、Fe-20%Ni-6%Mn合金などがよく用いら

れている。

6.4 ガラスとの接合性のよい合金

ガラスを熔融接合するための合金は特別な熱膨張特性をもつ必要がある。一般にはガラスと熱膨張係数が等しく、しかもキュリー点（多くの場合、Fe合金が用いられる）が、ガラスの転移温度（軟化点）に等しいかそれよりも高いような合金が適当とされている。

軟質ガラスの熱膨張係数は $80 \sim 100 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ であり、硬質ガラスのそれは $60 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 程度である。このため硬質ガラスとの接合にはタングステン、モリブデン、コバル合金（Kovar）などが適しているが、価格や取り扱い易さからコバル合金が多用されている。コバル合金の標準的組成はFe-28.5%Ni-18%Coである。この合金系にCuを添加して、さらに面心立方格子相（ γ 相）を安定化させたものはセラミックスとの接合に適した特性を示す。

硬質ガラスとの接合には48～60%Niを含有するFe-Ni合金あるいは18～25%Crを含有するFe-Cr合金が適している。

7. あとがき

式(1)～(3)で示されるように熱膨張は弾性および比熱容量と共に物質の測定可能物理現象として熱力学的にも極めて重要なものである一方、実用材料工学においても多くの場合に問題となるものであるが、基礎的研究はあま

り十分になされているとは云えないようである。金属、合金の分野でも、転位、結晶粒界、不純物原子などの格子欠陥や析出相など第二相の存在が熱膨張にどのように影響しているのかもはっきり説明されていない状態である。また最近注目を浴びるようになってきた金属間化合物についても熱膨張のデータは極めて不十分であり、今後の研究にまつべきものが多い。

なお熱膨張に関してはThermal Expansionと題する国際会議が年次的に開催され、プロシーディングスが出版（Plenum社、現在Vol.8まで）されているので、この分野の最近の研究状況に関心の向きには一読をおすすめしたい。

文 献

- 1) M.J. Sinott, *The Solid State for Engineers*, John Wiley and Sons, Inc. New York (1958).
- 2) 中村昌子, 白兼 誠, 竹田博光, 表面 **24**, 595 (1986).
- 3) R.A. Levy, *Principles of Solid State Physics*, Academic Press, New York (1968).
- 4) C. Zwikker, *Physical Properties of Solid Materials*, Pergaman Press, London (1954).
- 5) F.A. Henglein, *Z. Phys. Chem.* **115**, 91 (1925), *ibid.*, **117**, 285 (1925).
- 6) G.V. Raynor, *An Introduction to the Electron Theoeoy of Metals*, Institute of Metals, London (1949).
- 7) J.C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).