


 解説

## 熱収縮性酸化物の大量合成と材料の熱膨張制御への展開

橋本拓也, 森戸祐幸

(受取日: 2006年2月3日, 受理日: 2006年2月23日)

**Synthesis of Large Amount of Negative Thermal Expansion Oxide and Application to Controlling the Thermal Expansion of Materials**

Takuya Hashimoto and Yuhko Morito

(Received February 3, 2006; Accepted February 23, 2006)

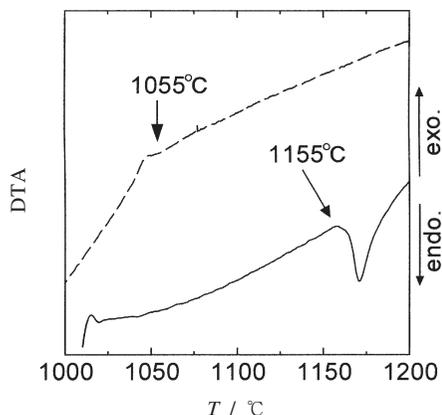
Preparation method for large amount of negative thermal expansion oxide,  $ZrW_2O_8$ , with high purity has been developed. From TG-DTA data of  $ZrO_2$  and  $WO_3$  mixture, it was revealed that heat-treatment at  $1200^\circ\text{C}$  and successive rapid quenching to room temperature is necessary for preparation of  $ZrW_2O_8$  by solid state reaction of  $ZrO_2$  and  $WO_3$ . Employing Pt crucible covered with Pt plate, large  $ZrW_2O_8$  ceramic with high density could be synthesized although press process using mold was not employed. Using quenching process of melt prepared with heating  $ZrW_2O_8$  powder above melting point determined by TG-DTA measurement, the specimen with high density and negative thermal expansion could be prepared. The specimen was composed of  $ZrW_2O_8$  grains with  $10\sim 25\ \mu\text{m}$  diameter and  $ZrO_2$  or  $WO_3$  ones with  $\sim 1\ \mu\text{m}$  diameter, to which smaller negative thermal expansion of the specimen than that of  $ZrW_2O_8$  ceramic could be ascribed. Materials with tailored thermal expansion coefficient have been prepared by intentional hybridization at optimum ratio of  $ZrO_2$  and  $ZrW_2O_8$  with cosintering. Using  $Al_2O_3$  as sintering aid, density of the cosintered specimen increased due to generation of liquid phase of  $Al_2(WO_4)_3$  during sintering.

## 1. はじめに

材料の熱膨張制御は電子材料パッケージ, 固体酸化物型燃料電池の機械的安定性の向上などに望まれている技術である。特に温度変化によって熱膨張を示さないゼロ膨張材料が実用化されれば, 回折格子など光学部品の高信頼化, 光ファイバーの安定な固定など広範な用途が考えられる。ゼロ膨張材料の合成方法として考えられるのが熱膨張を示す材料と加熱によって収縮する, 熱収縮性材料との複合化である。

現在までに cordierite,  $\beta$ -eucryptite,  $NaZr_2(PO_4)_3$ ,

$ZrV_{1-x}P_xO_7$ ,  $ZrW_2O_8$  などの酸化物は熱収縮挙動を示すことが知られている。<sup>1-6)</sup> 我々はこの内,  $ZrW_2O_8$  が最も実用化に近い材料として注目し研究を重ねた。これは本物質が  $0.9\ \text{K}$  から  $1050\ \text{K}$  の広い温度範囲で負の熱膨張を示すこと, 結晶構造が立方晶であり等方的な熱収縮を示すこと, 固相反応法で比較的簡単に作製できること, P や Li など化学的な活性の高い元素を含まないため高温での他の材料との化学反応や元素の揮発などの懸念が小さいこと, 熱収縮係数が  $-9.4 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  ( $0.9\sim 350\ \text{K}$ ) と大きく, 他の材料との複合化による幅広い熱膨張制御を実施できる可能性があることによる。その結果, 本物質と  $ZrO_2$  との複合化により



**Fig.1** DTA curves of  $ZrO_2$  and  $WO_3$  powdery mixture with molar ratio of 1/2. Solid and dashed curves represent measurement with heating rate of  $10\text{ K min}^{-1}$  and cooling rate of  $5\text{ K min}^{-1}$ , respectively.

熱膨張を制御しゼロ膨張材料を実現した。本解説ではこれに至るまでの研究経過を、熱分析による研究が非常に有用であったことを記述しつつ、紹介する。

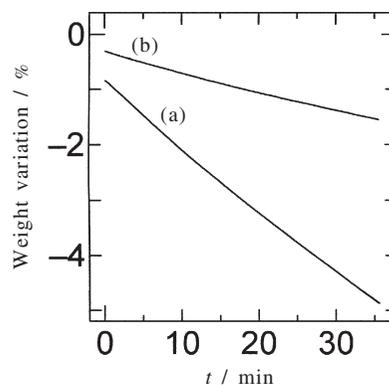
## 2. $ZrW_2O_8$ の大量合成方法の確立

$ZrW_2O_8$  の実用化のためには大量合成方法の確立が必要となる。これまでに  $ZrW_2O_8$  合成法として共沈法<sup>7)</sup>と  $ZrO_2$  と  $WO_3$  を原料とする固相反応法<sup>8-10)</sup>が報告されている。我々は後者が大量の試料を低いコストで作製するのに向いていると考え、検討を開始した。<sup>11,12)</sup> まず合成温度の決定のため、 $ZrO_2$  と  $WO_3$  をモル比 1:2 で混合した粉の TG-DTA を測定した。DTA の結果を **Fig.1** に示す。サンプルパンは白金製、昇温速度は  $10\text{ K min}^{-1}$ 、降温速度は  $5\text{ K min}^{-1}$  である。昇温測定において  $1155^\circ\text{C}$  で吸熱ピークが観測され、



で示される固相反応が起こっていることが推定された。しかしながら降温測定では  $1055^\circ\text{C}$  で発熱ピークが観測され、(1)の逆反応が起こっていることが示唆された。後に示す Chang らによる  $ZrO_2$ - $WO_3$  系の相図 (**Fig.10**)<sup>13)</sup>によれば、 $ZrW_2O_8$  は  $1105^\circ\text{C}$  以上で平衡論的に安定であり、それ以下では  $ZrO_2$  と  $WO_3$  に分解した方が安定である。これは **Fig.1** の降温測定での発熱ピークと定性的に一致している。また本 DTA 測定でのピーク温度が相図の示す温度よりも約  $50^\circ\text{C}$  ずれているのは、(1)の正反応および逆反応速度が昇降温速度と比較して小さいためと推定された。

**Fig.1** は  $ZrO_2$  と  $WO_3$  から  $ZrW_2O_8$  を得るには  $1155^\circ\text{C}$  以上で混合粉を熱処理することは勿論、熱処理に続いての急



**Fig.2** Weight variation of mixture of  $ZrO_2$  and  $WO_3$  by time at  $1200^\circ\text{C}$ . The measurements were carried out with (a) sample exposed to air and (b) sample sealed in Pt cell.

冷が必要であることを示している。実際に  $ZrO_2$  と  $WO_3$  の混合粉を白金坩堝に入れて熱処理を行ったところ、 $1150^\circ\text{C}$  の熱処理では  $ZrW_2O_8$  が生成しなかった。また熱処理温度を  $1200^\circ\text{C}$  に上昇しても、 $5\text{ K min}^{-1}$  で炉中冷却したのもでは同様に  $ZrO_2$  と  $WO_3$  のみが観測された。 $1200^\circ\text{C}$  の熱処理後、炉外に取り出して室温にて急冷すると、20分程度で安全に取り出し可能となり  $ZrW_2O_8$  の生成が確認された。

また坩堝の素材として、白金が最適であることも明らかとなった。アルミナは  $1100^\circ\text{C}$  で W と化学反応を起こす、シリカも Zr および W との反応性は低いものの熱歪みに弱く、急冷すると割れてしまうため不適であった。さらに **Fig.2** に示すように  $ZrO_2$  と  $WO_3$  の混合粉を  $1200^\circ\text{C}$  に保持すると  $WO_3$  の揮発が避けられないが、蓋をする事により揮発が抑制できることも解った。

以上の知見を考慮して直径  $50\text{ mm}$ 、高さ  $35\text{ mm}$  の蓋付き白金坩堝を作製し、 $ZrO_2$  と  $WO_3$  の混合粉を入れて  $1200^\circ\text{C}$ 、 $72\text{ h}$  熱処理し急冷して大型試料を作製した。<sup>12)</sup> 試料外観を **Fig.3**、試料の X 線回折パターンを **Fig.4** に示す。プレス成型を経ていないにもかかわらず、焼結密度  $80\%$  程度で、上面直径が約  $40\text{ mm}$ 、下面直径が約  $45\text{ mm}$ 、高さ約  $25\text{ mm}$  の円錐台状の固い試料が得られた。得られた試料は格子定数  $a = 0.9155\text{ nm}$  の立方晶  $ZrW_2O_8$  単相であることが X 線回折測定により示された。本物質の合成においては  $WO_3$  の揮発による  $ZrO_2$  の残留が問題となっていた<sup>8,9)</sup>が、我々の開発したモルド不要の反応性焼結を利用したローコストプロセスでは、大型・高密度であるばかりでなく高純度の  $ZrW_2O_8$  焼結体が作製可能であることがわかった。さらに我々は  $Zr_{1-x}Y_xW_2O_8$  のように微量の Y で Zr サイトを部分的に置換すると焼結密度を向上させられること、本反応性焼結を

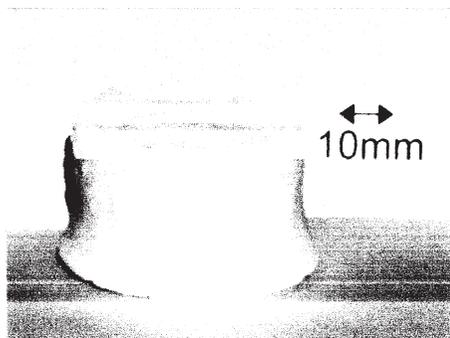


Fig.3 Appearance of  $ZrW_2O_8$  ceramic specimen prepared by using press-free process.

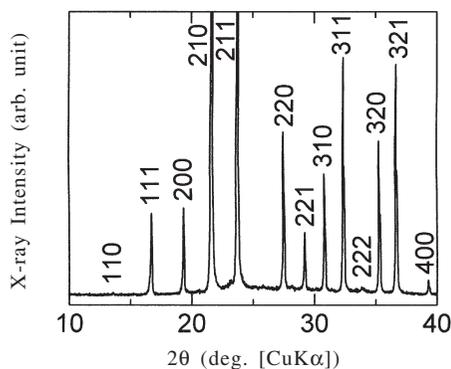


Fig.4 X-ray diffraction pattern of the specimen depicted in Fig.3. All peaks are indexed as cubic symmetry, indicating  $ZrW_2O_8$  single phase.

利用した合成プロセスでは混合する  $ZrO_2$  と  $WO_3$  の粒径制御が試料の高密度化のために重要であることも明らかにしたが詳細は原著論文<sup>12)</sup>を参照されたい。

### 3. 熔融急冷法による高密度熱収縮材料の作製 —自己組織化による $ZrO_2$ , $WO_3$ との複合化—

$ZrW_2O_8$  の大量生産が前項で紹介した合成方法の開発により可能となったため、本物質の成型・加工方法の検討を多岐にわたって実施することが可能となった。その一つがガラス作製において利用される熔融急冷法の適用である。<sup>14)</sup> 本方法では一旦試料を熔融、融液を鋳型に流し込み急冷することによって設計通りの形態に成型するものであり、 $ZrW_2O_8$  に適用可能か否かを判定するには融点測定が必要である。

Fig.5 に空気中で測定した  $ZrW_2O_8$  の TG-DTA 曲線を示す。試料セルは白金製のものを用い、昇温速度は  $10\text{ K min}^{-1}$  で

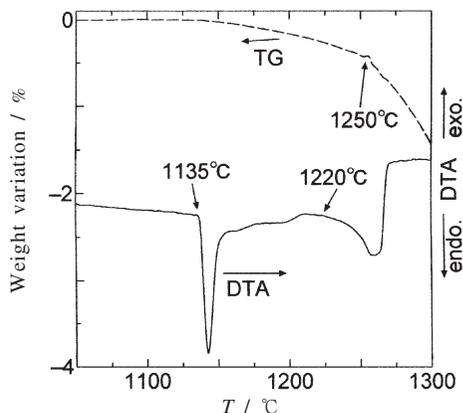


Fig.5 TG-DTA curves of  $ZrW_2O_8$  measured under static air at heating rate of  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

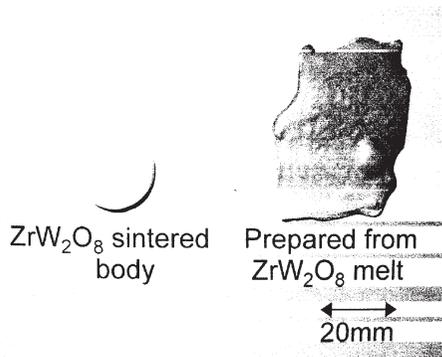
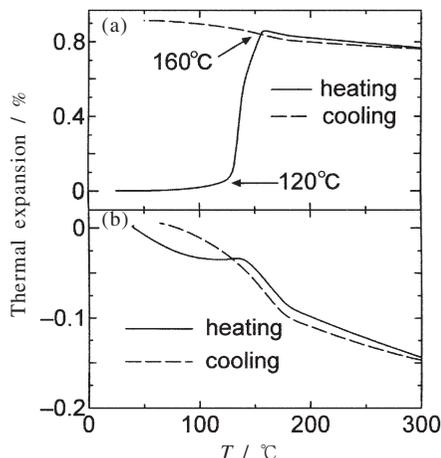


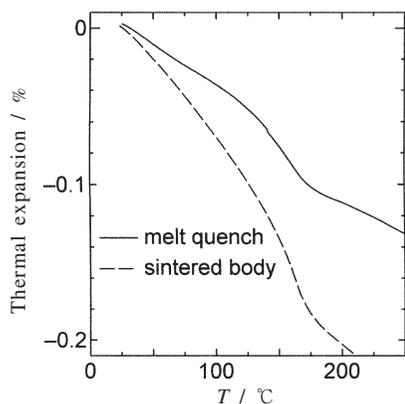
Fig.6 Appearance of the specimen prepared by rapid quenching of  $ZrW_2O_8$  melt. Sintered body of  $ZrW_2O_8$  is also shown for comparison.

ある。まず  $1135\text{ °C}$  に重量変化を伴わない吸熱ピークが観測されたが、この同定については後述する。 $1150\text{ °C}$  以上で重量減少が観測されたがこれは試料中の  $W$  の揮発によるものと同定された。また  $1220\text{ °C}$  に吸熱ピークおよび  $1250\text{ °C}$  で TG カーブに異常が観測されるが、本測定では水平設置型の TG-DTA を用いているため、試料が融解し始める温度が  $1220\text{ °C}$ 、 $1250\text{ °C}$  では試料が完全に液相となってパン内を移動したことによるモーメントの変化を、TG カーブの異常として検出したものと推測した。従って熔融急冷法での加熱温度は  $1300\text{ °C}$  と決定した。

Fig.6 に固相反応法で作製した  $ZrW_2O_8$  多結晶焼結体および熔融急冷法で作製した試料の外観を示す。熔融急冷法では予め  $1300\text{ °C}$  に加熱した電気炉に白金坩堝にセットした  $ZrW_2O_8$  粉末を投入し、 $5\sim 10$  分程度熔融させてから素早く

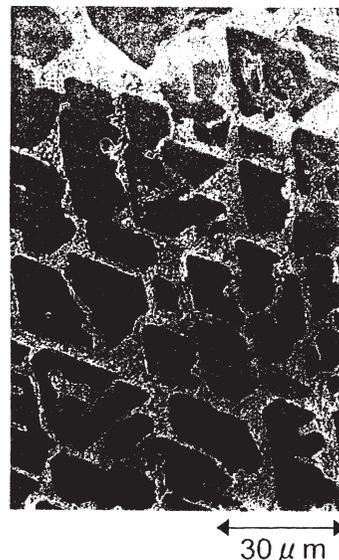


**Fig.7** (a) Thermal expansion behavior of the specimen as-prepared from  $ZrW_2O_8$  melt. Solid and dashed curves represent results obtained in heating and cooling, respectively. (b) Result of dilatometry succeeding to measurement depicted in (a). Solid and dashed curves represent results obtained in heating and cooling, respectively.



**Fig.8** Thermal expansion behavior of the specimen prepared by melt quenching method followed by annealing at  $200^\circ\text{C}$  for 6 h in air. (solid curve) Thermal expansion of sintered  $ZrW_2O_8$  is represented by dashed curve for comparison.

取り出し、融液を室温にしたステンレスバットに流し込んで作製した。18 g の  $ZrW_2O_8$  から Fig.6 に示す大きさと厚み 2 ~ 3 mm の試料が作製できた。また焼結体が白色であったのに対し、溶融急冷法で作製した試料は緑色であった。密度は焼結体が  $3.639\text{ g cm}^{-3}$  であったのに対し、溶融急冷法

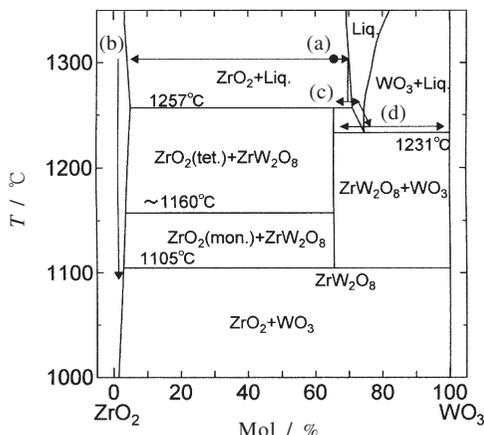


**Fig.9** SEM image of polished fracture surface of the specimen prepared by rapid quenching of  $ZrW_2O_8$  melt followed by annealing at  $200^\circ\text{C}$  for 6 h in air. Two kinds of grains, one with  $10\sim 15\ \mu\text{m}$  and the other  $\sim 1\ \mu\text{m}$  at boundary of former grain, were observed.

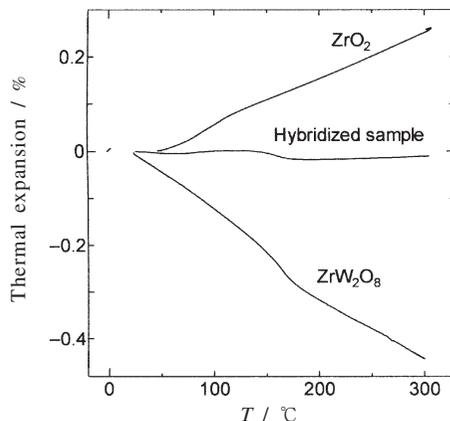
で作製した試料は  $4.563\text{ g cm}^{-3}$  であった。SEM の結果からもポアが少ないことが示され、本手法が高密度・高強度の試料合成に有効であることが明らかとなった。

Fig.7 に溶融急冷法で作製した試料の熱膨張測定結果を示す。作製したばかりの試料の昇温測定では  $120^\circ\text{C}$  で急膨張が観測されたが、続いての冷却時や再度の昇温・降温測定ではこの急膨張が観測されず、室温  $\sim 300^\circ\text{C}$  において負の熱膨張が観測された。Fig.8 に  $ZrW_2O_8$  焼結体および溶融急冷法で作製した試料を  $200^\circ\text{C}$ 、6 h アニールした試料の熱膨張測定結果を示す。両者ともに負の熱膨張を示すが溶融急冷法で作製した試料の熱収縮率は焼結体の半分以下である。これは溶融急冷法で作製した試料を構成する成分として  $ZrW_2O_8$  以外の熱膨張する物質が入っているため、X線回折測定では  $ZrO_2$  および  $WO_3$  の混在が認められた。 $ZrO_2$ 、 $WO_3$  ともに  $120^\circ\text{C}$  に相転移は存在しないため、 $120^\circ\text{C}$  での急膨張は融液から急冷したときの内部と外部の温度差により発生した歪み<sup>15)</sup>の開放によるものと考えられる。またこの歪みの開放のためには  $160^\circ\text{C}$  以上でのアニールが必要であると結論された。

Fig.9 に溶融急冷法で作製した試料の破断面を示す。10 ~ 25 μm の粒径を持つ grain、およびそれらが構成する粒界に存在する  $\sim 1\ \mu\text{m}$  の粒径の grain が観測された。前者が  $ZrW_2O_8$ 、後者が  $ZrO_2$  および  $WO_3$  と推定され、EDX の結



**Fig.10** Phase diagram of ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system proposed by Chang *et al.*<sup>13)</sup> Arrows represent process for the melt quenching method.



**Fig.11** Thermal expansion behavior of ZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hybridized specimen. The weight ratio of ZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> is 2/1. Thermal expansions of ZrO<sub>2</sub> and ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> are shown for comparison.

果もそれを支持した。したがって、本熔融急冷法では単純に溶解したZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>が固化したものではなく、ZrO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>およびZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>が自己組織的に複合化したものとみなすことが出来る。では自己組織化の機構はどのようなものであろうか？

**Fig.10**にChangらにより提案されているZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>の相図<sup>13)</sup>および本相図をベースにして我々が提案する自己組織化の機構モデルを示す。本相図によればZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は1105℃以下ではZrO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>に分解した方が安定である。急冷により室温で準安定相として作製できたZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は750～900℃で一旦ZrO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>に分解し、<sup>16)</sup>1105℃以上でZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>が再生される。**Fig.5**の1130℃の吸熱ピークはこのZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の再生を示すと考えられる。1300℃の熔融は**Fig.10**の(a)であり、微量のZrO<sub>2</sub>固相とW/Zr比が2以上の液相の混相となっている。微小のZrO<sub>2</sub>相は室温への急冷では矢印(b)に従って室温まで保持される。1257℃まで降温すると矢印(c)のようにZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固相が液相中に析出し、さらに1231℃では(d)に示すように液相からZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>とWO<sub>3</sub>が同時に析出する。このとき析出するZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>は既に存在したZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>粒子を核として成長し10～25 μmの大きな粒子を形成するが、WO<sub>3</sub>は微小粒子となると考えられ、**Fig.9**のような自己組織的に複合化した試料になったものと説明できる。

#### 4. 共焼結によるZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の複合化 —熱膨張挙動の制御—

前章の自己組織化による複合材料合成は、学術的には非常に興味深いものであり、正の熱膨張を持つ物質とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

の複合化により熱膨張制御が実現できる可能性を示唆しているものである。しかしながらこの方法では融液からの元素揮発の防止が難しい、原料のZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>比を制御して組成制御を試みた場合、融液の粘度が上がり成型が難しくなるなどの問題がありZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>量の制御、ひいては熱膨張挙動の意図的な制御が難しい。したがって我々は複合化の方法として共焼結を試みた。<sup>17)</sup>

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>と共焼結させる材料として、まずZrO<sub>2</sub>を候補材料として検討した。これは温度変化による位置ズレの解決が課題となっている光ファイバー接続用フェルルにZrO<sub>2</sub>が使用されていることと、ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の焼結温度である1200℃では**Fig.10**よれば化学反応をおこさないことによる。

共焼結体はZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>粉末を各種重量比で混合、円柱状にプレス成型し1200℃で熱処理、続いての急冷により合成した。**Fig.11**にZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の重量比が1:2の共焼結体の熱膨張挙動を示す。本図にはZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の熱膨張挙動も併せて示した。共焼結体はZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の中間の熱膨張挙動、30～100℃で0.3×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>とほぼゼロ膨張を示した。共焼結体のX線回折測定を実施したところ、ZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>のシグナルのみが観測され、**Fig.10**で示されているZrO<sub>2</sub>へのWO<sub>3</sub>の微量固溶の可能性は残っているものの、基本的には両者間で固相反応が起こっていないことが確認された。

**Fig.11**のデータは熱膨張率の制御された材料がZrO<sub>2</sub>とZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の共焼結により作製できることを示している。ZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>共焼結体の合成および熱膨張制御は我々の報告の後Lommensら、<sup>18)</sup>DeBuysserら<sup>19)</sup>によっても同様に確

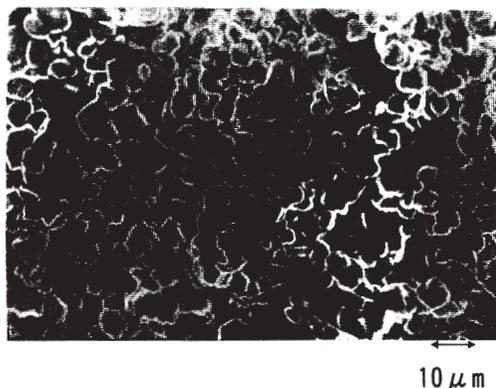


Fig.12 SEM image of the hybridized sample depicted in Fig.11.

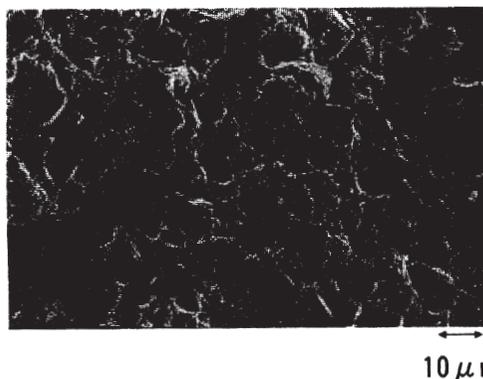


Fig.14 SEM image of the  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  cosintered specimen with addition of trace amount of  $Al_2O_3$ . Larger grains and fewer pores than those of specimen without addition of  $Al_2O_3$  were observed.

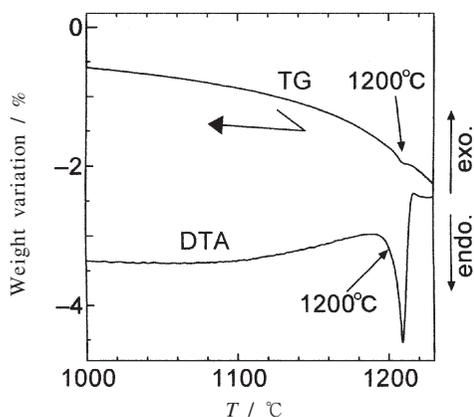


Fig.13 TG-DTA curves of the mixture of  $Al_2O_3$  and  $WO_3$ . The ratio of Al/W is 2/3. DTA peak and TG anomaly was observed at 1200°C.

認されている。しかしながら共焼結体は非常に脆いことが問題となった。Fig.12に共焼結体断面のSEM像を示す。10  $\mu m$  以下の粒径の粒子の集合体であり多くのポアも観測され、明らかに焼結不足により強度が低下していることが予想される。DeBuysserらは強度試験も行い、共焼結体は $ZrO_2$ と比較して非常に低い強度しかないと確認している。<sup>19)</sup>強度を上げるための一手法として焼結温度の高温化が考えられるが、Fig.5に示すように $ZrW_2O_8$ の融点が1230 ~ 1250°Cに存在するので、焼結温度は1200°C以上には上げられない。他の方法としては適当な焼結助剤の微量添加が考えられる。

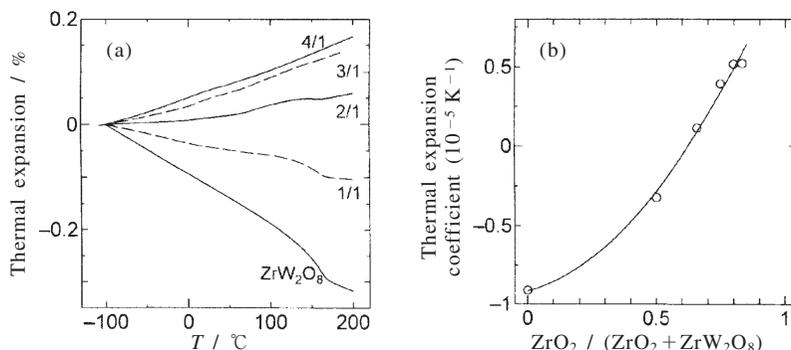
焼結助剤の効果の一つに液相焼結の実現がある。これは焼結助剤、若しくは焼結助剤との反応生成物が焼結温度で液相を生成、イオンの拡散引いては粒成長を促進し、高密

度化するものである。熱処理中の液相の揮発を最小限にするためには、生ずる液相の融点が熱処理温度とほぼ等しいことが望ましい。Fig.13に $Al_2O_3$ と $WO_3$ をモル比で1:3に混合した粉のTG-DTA曲線を示す。本混合粉を1100°Cに加熱すると $Al_2(WO_4)_3$ が生成する。1200°CでDTA曲線に吸熱ピークおよびTG曲線に異常が観測され、これは $Al_2(WO_4)_3$ の融点と同定できる。この温度は $ZrO_2$ と $ZrW_2O_8$ の共焼結体の熱処理温度と一致しており、本混合粉に $Al_2O_3$ を微量添加すると熱処理時に $Al_2(WO_4)_3$ が生成、液相となり焼結を促進することが予想された。Fig.14に $ZrO_2$ 粉末を4.0 g、 $ZrW_2O_8$ 粉末を2.0 gに上述の予測に従って $Al_2O_3$ 粉末を15.0 mg添加して混合・プレス成型の後、1200°C、48 h 空气中で熱処理し急冷して作製した試料の断面SEM像を示す。 $Al_2O_3$ 無添加で合成された試料に比べて粒径の増大およびポアの減少が観測され、これを反映して試料の強度が向上していることが観測された。

Fig.15に $ZrO_2$ と $ZrW_2O_8$ を合計6 g、様々な重量比で混合した粉に $Al_2O_3$ 粉末を15.0 mg添加してプレス成型、熱処理、急冷を経て作製した試料の熱膨張挙動、共焼結体の熱膨張係数と $ZrO_2/(ZrO_2 + ZrW_2O_8)$ 比の関係を示す。 $ZrO_2$ 量によって熱膨張係数が制御できること、特に $ZrO_2$ と $ZrW_2O_8$ の重量比が2:1の混合比で作製するとゼロ膨張材料が得られることが解った。今後の課題としては、さらに強度を上げる手法の確立が挙げられる。

## 5. おわりに

負の熱膨張を示す $ZrW_2O_8$ については収縮メカニズムの解明、<sup>4,5,20)</sup> 約120°Cにおける相転移の熱力学的性質の



**Fig.15** (a) Thermal expansion behaviors of  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  cosintered specimens prepared with trace amount of  $Al_2O_3$  addition.  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  ratios are shown as parameters. (b) Variation of thermal expansion coefficients of the composites on  $ZrO_2/(ZrO_2 + ZrW_2O_8)$  ratios.

解明<sup>21-24</sup>) 相転移が熱伝導など物性に与える影響の解明<sup>25</sup>) など基礎科学の方面から熱分析が実施されていた。我々は本物質系について、熱分析が応用および新物質合成の視点からも大きな貢献をすることを示した。現在、 $ZrO_2$ ばかりでなく他の酸化物についても $ZrW_2O_8$ との共焼結による熱膨張特性制御の可能性を、熱分析を用いながら検討中である。なお本研究の詳細は我々の原著論文<sup>11,12,14,17</sup>)および森戸の学位論文<sup>26</sup>)に掲載されているので、そちらも参照していただければ幸いである。

### 謝 辞

本研究は(株)モリテックスと日本大学文理学部の共同研究の成果である。実験に協力いただいた(株)モリテックス矢板事業所の高橋宏滋氏、日本大学の学生諸君に感謝する。また本研究実施にあたり援助を受けた(財)科学技術振興会に感謝する。

### 文 献

- 1) A. W. Sleight, *Endeavour* **19**, 64 (1995).
- 2) C. Martinek and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 227 (1968).
- 3) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, and A. W. Sleight, *Science* **272**, 90 (1996).
- 4) J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. Subramanian, and A. W. Sleight, *Chem. Mater.* **8**, 2809 (1996).
- 5) J. S. O. Evans, W. I. F. David, and A. W. Sleight, *Acta Cryst.* **B55**, 333 (1999).
- 6) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **37**, 2854 (1998).
- 7) C. Closmann, A. W. Sleight, and J. C. Haygarth, *J. Solid State Chem.* **139**, 424 (1998).
- 8) M. Auray, M. Quarton, and M. Lebranc, *Acta Cryst.* **C51**, 2210 (1995).
- 9) C. A. Perottoni and J. A. H. da Jornada, *Science* **280**, 886 (1998).
- 10) J. D. Shi, Z. J. Pu, K. -H. Wu, and G. Larkins, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **445**, 229 (1997).
- 11) T. Hashimoto, T. Waki, and Y. Morito, *Proceedings of the Institute of Natural Sciences, Nihon University* **36**, 121 (2001).
- 12) Y. Morito, K. Takahashi, S. Wang, H. Abe, A. Katoh, and T. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 807 (2002).
- 13) L. L. Y. Chang, M. G. Scrober, and B. Phillips, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 211 (1967).
- 14) Y. Morito, S. Wang, Y. Ohshima, T. Uehara, and T. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 544 (2002).
- 15) 山根正之, はじめてガラスを作る人のために, セラミックス基礎講座4 第5刷, 内田老鶴圃 (1999).
- 16) 橋本拓也, 丹羽栄貴, 高橋秀太, 脇友博, 高橋宏滋, 森戸祐幸, 日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム講演予稿集, 東京, p.140 (2001).
- 17) E. Niwa, S. Wakamiko, T. Ichikawa, S. Wang, T. Hashimoto, K. Takahashi, and Y. Morito, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **112**, 271 (2004).
- 18) P. Lommens, C. De Meyer, E. Bruneel, K. De Buysser, I. Van Driessche, and S. Hoste, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3605 (2005).
- 19) K. De Buysser, P. Lemmens, C. De Meyer, E. Bruneel, S. Hoste, and I. Van Driessche, *J. Ceramics-Silikaty* **48**, 139 (2004).
- 20) For example, D. Cao, F. Bridges, G. R. Kowach, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 215902 (2002).
- 21) T. Hashimoto and Y. Morito, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 823 (2002).

- 22) Y. Yamamura, N. Nakajima, and T. Tsuji, *Solid State Commun.* **114**, 453 (2000).
- 23) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, M. Koyano, Y. Iwasa, S. Katayama, K. Saito, and M. Sorai, *Phys. Rev. B* **66**, 14301 (2002).
- 24) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, A. Kojima, Y. Kuroiwa, A. Sawada, S. Aoyagi, and H. Kasatani, *Phys. Rev. B* **70**, 104107 (2004).
- 25) T. Hashimoto, J. Kuwahara, T. Yoshida, M. Nashimoto, Y. Takahashi, K. Takahashi, and Y. Morito, *Solid State Commun.* **131**, 217 (2004).
- 26) 森戸祐幸, "Study on Preparation Process, Phase Transition and Application of Negative Thermal Expansion Ceramics,  $ZrW_2O_8$ ." 博士論文, 東京理科大学, (2003).

### 要 旨

負の熱膨張を示す  $ZrW_2O_8$  を大量かつ高純度で合成する方法を開発した。  $ZrO_2$  と  $WO_3$  の固相反応法では、1200℃での熱処理および室温への急冷が必要であることを明らかにした。白金製の坩堝および蓋を用いて合成を試みた結果、プレス工程を経ないに関わらず、高密度かつ大型の  $ZrW_2O_8$  セラミックスが作製できた。また  $ZrW_2O_8$  を1300℃に加熱すると熔融し、これを急冷・固化することにより高密度試料が得られた。本試料を200℃でアニールしたものは負の熱膨張を示すが、収縮率は  $ZrW_2O_8$  多結晶体より小さい。これは  $ZrO_2$  や  $WO_3$  が  $ZrW_2O_8$  と複合化したためと

考えられる。  $ZrO_2$  と  $ZrW_2O_8$  の共焼結による複合化も試みたところ、  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  比により熱膨張係数の制御ができたこと、微量の  $Al_2O_3$  を焼結助剤として添加すると密度・強度ともに増大することを明らかにした。これは焼結過程で生成した  $Al_2(WO_4)_3$  が液相化し、いわゆる液相焼結が起こったためと考えられる。

橋本拓也 Takuya Hashimoto

日本大学文理学部物理生命システム科学科教授, Dept. of Integrated Sciences in Physics and Biology, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ., TEL. 03-3329-1151 ext. 5516, FAX. 03-5317-9432, e-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp

研究テーマ：機能性酸化物の材料科学

趣味：サッカー、合気道

森戸祐幸 Yuhko Morito

(株)モリテックス会長 & 玉の博物館館長, Moritex Corp. & Sphere Museum, TEL. 03-3401-9711, FAX. 03-3401-9791, e-mail: y.morito@moritex.co.jp

研究テーマ：球体の研究, テクノアート

趣味：球体の収集と研究