

SPring-8 NEWS

84

2016.1

研究成果トピックス

..... 温めると縮む“負の熱膨張材料”をつくる



温めると・・・

縮む!?



SPring-8 NEWS アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

登録施設利用促進機関

公益財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

国立研究開発法人 理化学研究所 (RIKEN)

SPring-8


研究・成果・トピック

温めると縮む“負の熱膨張材料”をつくる

物質は温めると膨張する

自然界に存在する物質のほとんどは、「温度が上がると体積が増える」という性質をもっています。パンも焼くときに中の炭酸ガスが膨張（体積が増加）して膨らみますし、金属の身近な例だと、台所のシンクにお湯を捨てたときに“ポコッ”と音がしますよね？ あれはステンレスやアルミニウムがシンクの材質となっている場合、お湯の当たった部分が瞬時に温められて膨張し、反り上がることにより音がするのです。

金属や樹脂、セラミックス、ガラス・・・こうした身の回りにあるあらゆる材料は、私たちの目には動きがないものに見えますが、ミクロのレベルで材料の中を見てみると、物質を構成する原子や分子はつねに動いて振動しています。温度が上がると原子や分子の振動の幅が大きくなり、これによって物質全体の体積が増えるのです。このような現象を「熱膨張」と呼びます。例えば、長さ10センチメートルの鉄の棒の場合、温度が1℃上がると1.2マイクロメートル（1マイクロメートルは100万分の1メートル）伸びます。髪の毛の直径がだいたい80マイクロメートルですから、人の目ではほとんど分からない変化です。「そんな小さな変化で何か問題になるの？」と思うかもしれませんが、半導体デバイスの製造などでは、マイクロより小さな単位であるナノ（1ナノメートルは10億分の1メートル）レベルの精密さが求められ、数マイクロメートルという変化でも製品としては致命的になります。現在、精密部品の製造現場では、熱膨張の影響を防ぐために、厳密な空調管理のもとに製造が行われています。もし温度変化に対して体積が左右されない“ゼロ熱膨張

材料”が登場すれば、そうした管理は必要なくなり、また製品の設計条件が簡単になるなど、精密部品の製造に革命がおこるかもしれません。こうしたことから、ナノテクノロジー産業を中心に、“ゼロ熱膨張材料”の実現への期待が寄せられているのです。

負の熱膨張物質を見つける

では、いったいどのようにして“ゼロ熱膨張材料”をつくるのでしょうか？ 20年ほど前から、温めると縮む、つまり“負の熱膨張”を示す物質が発見されています。この“負の熱膨張物質”を基盤となる材料に混ぜ合わせれば、材料の“プラスの熱膨張”が、添加した物質の“負の熱膨張”で打ち消され“ゼロ熱膨張”が可能になるはずです。

実は、こうした発想のもとで“結晶化ガラス”という材料が、すでに商品化されています。これは、“負の熱膨張”を示すβ-ユークリプタイト（ LiAlSiO_4 ）と呼ばれる物質をガラス中に析出させたもので、身近なものではIHクッキングヒーターのトップパネルや電子レンジのターンテーブルなどに使われています。ただし、β-ユークリプタイトの“負の熱膨張”の度合いはそれほど大きくありません。熱膨張の度合いは、専門的には「線熱膨張係数^{*1}」という数値で表わされ、物質によって線熱膨張係数は異なります。ガラスにくらべて、金属や樹脂は線熱膨張係数が大きく、鉄はガラス（ホウケイ酸塩ガラスの場合）の約4倍、樹脂はガラスの約20～30倍という大きな線熱膨張係数を持ちます。金属や樹脂の熱膨張を打ち消すには、これまでにない非常に大きな“負の熱膨張”をもつ物質が必要なのです。

この記事は、東京工業大学 応用セラミックス研究所/大学院 総合理工学研究科 物質科学創造専攻 東正樹教授にインタビューして構成しました。

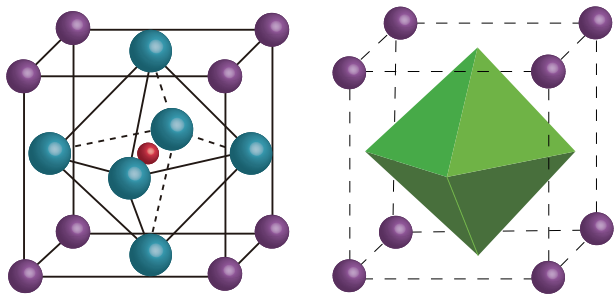


図1 一般的なペロブスカイト構造（左）。
（右）はポリヘドラル表記にて表したものの。

温めると縮むのはなぜ？

2015年3月、東京工業大学応用セラミックス研究所教授の東正樹さんは、既存材料の約6倍もの“負の熱膨張”を示す $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ （BNFO：ビスマスニッケル鉄酸化物）という物質を見つけました。なぜBNFOは温めると縮むのでしょうか？それを教えてくれるのがSPring-8の放射光です。東さんは、粉末試料のX線回折が可能なビームラインBL02B2を使い、BNFOを構成する原子の並び方や原子間の距離を調べて、その結晶構造を明らかにしました。BNFOは「ペロブスカイト」という構造をしています（図1）。これはニッケルを中心に酸素が八面体をつくり、さらにそのまわりをビスマスが立方体を形成するように配置しています。これを基本骨格として、八面体が頂点を共有して三次元的に無数に連なって存在しています（図2）。

「X線回折実験によって原子間の距離がわかると、原子の価数^{*2}を推測することができます。その結果BNFOは、低温でビスマスは3価と5価が半々と

いう状態をとっていますが、温度が上がると、ニッケルの電子1つが5価のビスマスに移り、ニッケルの価数が2価から3価になることがわかりました。電子を失うことを『酸化』といい、これは高校化学で習いますよね。つまり、ニッケルは電子を失うことで酸素をより強く引きつけるようになり、酸素とニッケルの距離が縮まったのです。これによって、全体として3%の体積収縮がおこることもわかりました」と東さんは説明します。原子間で電子が移動して八面体がギュッと縮まることで体積が小さくなるわけですね。“温めると縮まる”という現象の裏に、こんな巧妙なメカニズムが隠れていたとは驚きです。

「私たちのやっている研究は、SPring-8でしかできないことばかりです。特に、ビスマスは重たい元素なので、このような元素を含んでいる化合物の結晶構造を調べるには、普通のX線の装置では難しく、SPring-8の非常に強く高いエネルギーのX線が必要です。また、測定時間が短いのもありがたいですね。一度にたくさんの試料を持ち込んで一気に測定することができるので、効率よく研究を進めることができます。圧力下での振る舞いを研究したり、分光でイオンの価数を直接調べるのにもSPring-8を利用しています」。

ゼロ熱膨張が実現！

実は、東さんたちは最初に $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ （ビスマスランタンニッケル酸化物）という“負の熱膨張材料”を2011年にみつけており、これをもとに改良を重ねてきました。これまでの“負の熱膨張材料”は、加熱時の収縮と、冷却時の膨張がおこる温度が異なる「温度履歴」という問題がありましたが、今回のBNFOは、ニッケルの一部を鉄に置換したことで、この温度履歴を抑制することが可能となりました。また、置換する鉄の割合を変化させることで、“負の熱膨張”がおこる温度域をコントロールできることもわかりました。

「エポキシ樹脂にBNFOを体積で18%分散させた複合材料をつくったところ、27℃から57℃という温度範囲で“ゼロ熱膨張”を実現することに成功しました（図3）。18%という少ない添加量でいいので、エポキシ樹脂の特性を損なうこともありません」と東さんは言いま

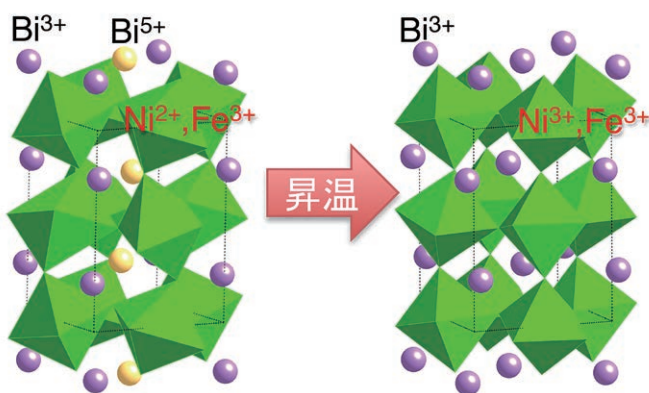


図2 BNFOの昇温による構造変化。低温（左）のときは、3価（ Bi^{3+} ）のビスマスと5価（ Bi^{5+} ）のビスマスが半々で存在するが、高温（右）では、ニッケルの電子が1つ5価のビスマスに移り、ニッケルは2価（ Ni^{2+} ）から3価（ Ni^{3+} ）になり、酸素をより強く引き付けるようになるため、ニッケル-酸素間の距離が縮まる。

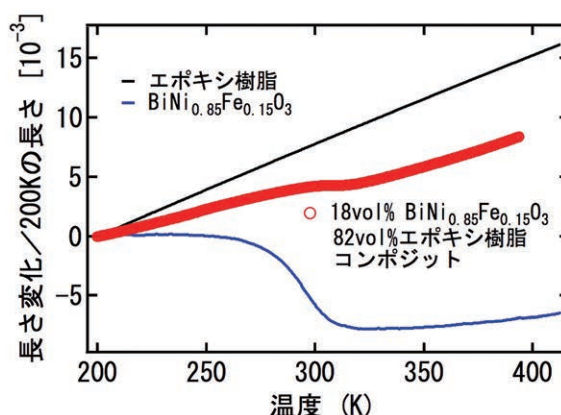


図3 左は、エポキシ樹脂にBNFOを分散させた複合材料（コンポジット）の写真。右は、エポキシ樹脂（黒）とBNFO（青）、これらの複合材料（赤）の温度変化による長さの変化を表わしたグラフ。300～330K（27～57℃）の範囲でゼロ熱膨張が実現していることがわかる。

す。BNFOを用いた“ゼロ熱膨張材料”には、すでにさまざまな企業が興味を示しているそうです。「ただ、BNFOを合成するには、6万気圧という人工ダイヤモンドをつくるくらいの圧力が必要になり、製造コストが高くなります。いま、原料を工夫することで、もっと低い圧力で合成できる方法を探してい

るところです。また、BNFOよりもっと広い温度範囲で、大きな体積収縮を示す物質もみつかりつつあります」と自信を見せる東さん。近いうちに熱膨張をコントロールできる材料が一般的になるかもしれませんね。

用語解説

*1 線熱膨張係数

温度を1℃上げたときに長さが変化する割合。例えば、鉄の線熱膨張係数は $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ なので、10センチメートルの鉄の棒は1℃上がると、 $10 \times 12 \times 10^{-6} = 0.00012$ センチメートル=1.2マイクロメートル伸びる。

*2 価数

その原子が作れる結合の数を示しており、イオンの場合は、プラスの電荷を持つ原子と、マイナスの電荷を持つ原子がペアとなり1つの結合を作る。多くの金属原子は、電子の出入りによって複数の価数をとることができる。

column コラム 阪神タイガースへの熱い思いが出发点

“負の熱膨張材料”の分野を牽引している東さんですが、その経緯を遡ると意外なところに行きつきました。「僕が高3のとき、昭和61年はタイガースが日本一をとった年でした。本当はロボットの研究をするために東京工業大学に行こうと思っていたのですが、タイガースが日本一になるのを見て、甲子園の雰囲気を目撃したいと思い、京都大学の理学部に志望を変えました。でも、京都大学に入ったらあっという間にタイガースは暗黒時代に入ってしまった、あまりいい思い出はありません」と残念そうに振り返る東さん。もし阪神ファンではなかったら全く違う分野に進んでいたのかもしれないね。



研究に使う高圧合成装置の前に、東さん。

文：サイテック・コミュニケーションズ 秦 千里

SPring-8の利用を

検討中の皆様へ

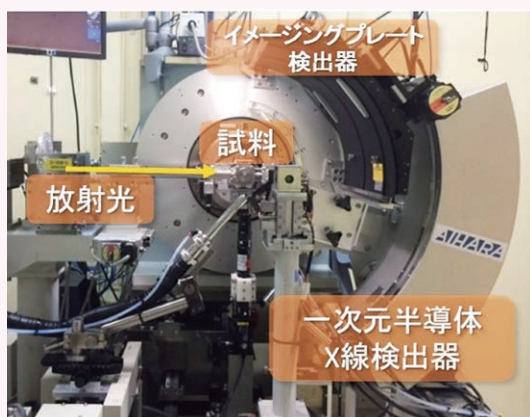


図1 粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2の二軸粉末回折計

得られます。また、その回折データを用いることにより、原子の周期構造を明らかにするだけでなく、機能の発現に関わる電子の密度分布を直接観察する研究も行われています。さらに本装置は、自動試料交換口ボットが搭載されており（図2）、多試料・複数温度条件下での迅速な構造評価によって系統的な物質開発研究の効率化が可能です。

SPring-8の利用事例や相談窓口 <http://www.spring8.or.jp/ja/science>

粉末X線回折による精密結晶構造解析

「研究・トピックス」で紹介された研究は、BL02B2ビームラインで実施されました。結晶性の粉末材料は、X線を照射することにより、その結晶構造に対応した回折X線を観測することができます。その回折データをリートベルト法などの解析手法を用いることにより、粉末材料の結晶構造を明らかにすることができます。

粉末回折ビームラインBL02B2には、一次元半導体検出器とイメージングプレート検出器を搭載した二軸粉末回折計が設置されています（図1）。この装置とSPring-8の強力な高エネルギー（短波長）かつ平行性の高いX線を用いることにより、鉛のようなX線が透過しにくい物質や、数mg程度の微小試料からでも、優れた角度分解能と高い空間分解能の粉末回折データが



図2 自動試料交換口ボット 一度に36試料のマウントが可能。

SPring-8を支える技術

第17回：電子銃

電子銃はSPring-8蓄積リングへの電子ビームの出発点です。今では少なくなったブラウン管テレビの電子銃と同じ原理で、電子ビームを発生します。図1が電子銃で、メッシュ状のグリッドの奥にある直径8 mmのタングステン金属のカソード（電極）を約1000度まで熱します。この熱によりカソードから飛び出した熱電子はグリッドによって押さえ込まれていますが、蓄積リングからの“電子ビーム入射”という信号を受け、時間にして1 ns（10億分の1秒）のパルス電圧でゲートを開き、熱電子を放出します。

その時に電子銃に加えられている-200 kVのパルス高電圧で、このゲート時間分の熱電子のみグリッドを通過させ、“電子ビーム”として加速させます。カソードは常に加熱されているために、常に電子が飛び出しています。グリッドで押さえ込めず通過した熱電子は“暗電流”として加速されます。この電子銃からの暗電流を加速させないように、電子銃直後に暗電流のみを取り除くビームディフレクターを開発し、設置しています。そして図2のように電子銃や高圧電源を2セットにし、故障時にはもう一方のセットに切り換えて、安定に電子ビーム加速が出来るようにしています。また現在の電子銃は輸入品ですが、均一な製品を目指して国産の電子銃をメーカーと共に開発しています。（加速器部門 小林 利明）

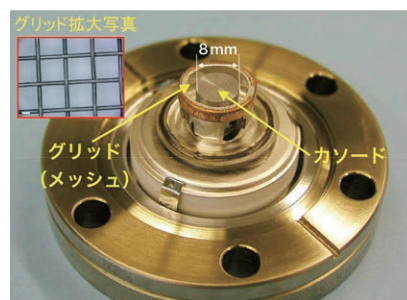


図1 電子銃



図2 電子銃のセッティングの様子

行 事 報 告

第1回SPring-8文化財分析技術ワークショップ2015

2015年11月6日に東京の国立科学博物館において、「第1回SPring-8文化財分析技術ワークショップ2015」が開催されました。

本ワークショップは学会や専門分野にとらわれない研究者相互の

情報交換の場として、文化財を分析的手法で研究をされている方や、文化財研究分野においてSPring-8の利用に関心を持つ方々を対象に参加者を募集しました。その結果、文化財研究機関、大学、博物館・美術館関係者を含む56名の方が参加されました。

プログラムは、「蛍光X線分析」、「赤外分光分析」、「イメージング」、「X線回折」、「XAFS」、「SPring-8の利用制度について」の6つのセッションで構成され、それぞれJASRI研究員による研究手法の紹介、ユーザーによる研究事例が紹介されました。

次回は2016年1月30日（土）、奈良春日野国際フォーラム 薨〜I・RA・KA〜において、第2回SPring-8文化財分析技術ワークショップ2016を開催予定です。



発表の様子

第8回SPring-8萌芽的研究アワード／萌芽的研究支援ワークショップ



最前列左から3番目が櫻木さん、4番目が津久井さん

2015年11月9日にキャンパス・イノベーション東京にて、「第8回SPring-8萌芽的研究アワード／萌芽的研究支援ワークショップ」が開催されました。

SPring-8では、将来の放射光科学研究の発展を担う若い人材の育成を目的として、2005年度から、「萌芽的研究支援プログラム」を実施しています。本プログラムの最大の特徴は、大学院生が実験責任者としてSPring-8を利用した研究を主体的に行うことで、開始以来10年にわたり、約500課題が実施されています。

本アワードは、これら研究課題の中で特に優れたものを表彰することにより、研究者としてのさらなる発展を奨励することを目的としています。当日は第一次審査を通過した6名よりSPring-8の多彩な研究手法を用いた研究成果が発表され、審査員による審議の結果、第8回SPring-8萌芽的研究アワード受賞者は次のとおり2名に決まりました。

櫻木 俊輔 慶應義塾大学 大学院理工学研究科
「Pd (100) 超薄膜中に量子井戸状態に起因して生じた自発歪みと強磁性」

津久井 秀 京都大学 大学院農学研究科
「三次元磁場配向による生体高分子微結晶の結晶構造解析」

