セラミックス材料の室温付近における熱膨張

宫崎英敏^{*1}、橋本 忍^{*2}、安達信泰、太田敏孝

*1 島根大学総合理工学部物質科学科
 〒 690-8504 島根県松江市西川津町 1060
 *2 名古屋工業大学環境材料工学科
 〒 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町
 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
 〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Thermal expansion of ceramics around room temperature

Hidetoshi Miyazaki^{*1}, Shinobu Hashimoto^{*2}, Nobuyasu Adachi and Toshitaka Ota

 *¹Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University 1060, Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504 JAPAN
 *²Department of Environmental and Materials Science, Nagoya Institute of Technology Gokiso-cho, Showa-ku, Aichi 466-8555 JAPAN
 Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Abstract

Thermal expansion of some ceramics, polymers and metals was measured by dilatometer around room temperature (from -140° C to $+200^{\circ}$ C), and compared with thermal expansion in the high temperature region. The CTE (coefficient of thermal expansion) of almost ceramics changed drastically between room temperature and high temperature region. On the other hand, the CTE of metals did not change between room temperature and high temperature region. The difference on thermal expansion between ceramics and metals was discussed from the point of the Debye temperature.

1. 緒 言

熱膨張は基本的な材料物性の一つであり、構造材料、 電子材料、光学材料、生体材料等の材料設計時に、熱膨 張特性を直接利用しない場合においても必要な物性であ り、これまでに多くの報告がある。セラミックスの熱膨 張は、一般に図 1(a) に示されるように温度の増加ととも により大きくなることが知られ、2次曲線で近似される ことが多い。そして、その微分としての熱膨張係数は温 度の一次関数で表され、高温ほど熱膨張係数は高い値と なる。しかし、実際にはある一定の温度になると、図2 に示されるように、熱膨張係数は一定値に近づくことが 知られている¹⁾。これと似た挙動として、比熱の温度変 化が知られている。図3に示されるように、比熱はある 温度(デバイ温度 $\theta_{\rm D}$)以下では温度(T)の3乗に比例し、 デバイ温度以上では、一定値に近づく¹⁾。

セラミックス材料は、一般に高温で焼結することによ り作製されるため、室温から比較的高温までの熱膨張が 測定され、使用温度に関らず、その値がそのまま使われ



Fig. 1 Thermal expansion curve expressed by a quadratic equation.



Fig. 2 Thermal expansion coefficient versus temperature for some ceramic oxides.¹⁾



Fig. 3 Specific heat capacity change with temperature.

ることが普通である。しかし、図2からもわかるように、 室温付近と高温における熱膨張係数は、大きく異なるこ とが多く、使用温度範囲に対応する値を使うべきである。 すなわち、耐火物のように高温で使用する場合を除いて、 通常のセラミックス材料は室温付近で使用されることが 多く、また、耐火物についてもその施工は室温において 行われるので、室温付近における値を用いることが適当 と考えられる。しかし、セラミックス材料の室温付近に おける熱膨張についてはあまり報告されていない。そこ で、本稿では、これまで著者らが作製したいくつかのセ ラミックスおよび市販品等で比較的手に入りやすいセラ ミックスを含む一般的な材料について、室温付近の熱膨 張を測定し、高温域の値と比較した。なお、これまでの 熱膨張測定の経験から、外部加熱する通常の熱膨張計で は、室温からの温度の立ち上がり時のデータが不正確で あることがわかっているため、試料部を液体窒素により 冷却できる装置を用いて、低温から測定を開始し、室温 をはさんで液体窒素温度から200℃の温度範囲において 一定速度で昇降温させ、測定を行った。

試料は、長さ5~15mm、1辺約5mm あるいは直径 約5mmの直方体あるいは円柱に加工した。試料の出所、 合成方法等の詳細については省略する。

熱膨張は、図4に示す液体窒素自動冷却装置を取り付 けたシリカガラス製押し棒式熱膨張計(島津製作所 TMA-50)を用いて、-140°C~+200°まで、昇降温 速度5°C/min、到達温度で5~10分保った後、昇降温を 2回繰り返して測定した。荷重は1.0g、測定は10秒に 1点の割合で検出した。また、試料部の結露・着霜を防ぐ ため、窒素ガスを流量20cc/minで流して測定した。な お、ポリマーなど一部の試料については、測定温度範囲 は異なっている。



Fig. 4 Dilatometer (Shimadzu TMA-50).

線熱膨張係数の計算には、昇降温が切り替わる最低温 度(-140℃)と最高温度(約200℃)における前後10 ℃のデータを除いて、-130℃~+190℃の範囲を用い た。また、シリカガラスを標準試料として測定し、文献 値と一致する0.3×10⁻⁶/℃の熱膨張係数の値をえたため、 補正は行わなかった。

結果及び考察

図5~図16は、各種材料の室温付近の熱膨張曲線を示 す²⁾。図5は一般的な高温構造セラミックス^{3),4)}、図6は 高熱膨張性セラミックス⁵⁾、図7は低熱膨張性セラミッ クスの結果を示す。縦軸のスケールから分かるように、 それぞれの特徴的な熱膨張を示していた。図8および図 9は、新しい低熱膨張性セラミックスとして開発された 一連のNZP系化合物について、圧粉体と焼結体の熱膨 張曲線を示す⁶⁾⁻⁸⁾。この化合物のいくつかは、結晶軸の 異方性が大きいため、ある大きさ以上に粒成長した試料 ではマイクロクラックが発生し、結晶軸の熱膨張の平均 から予想される値より低い値を示すことが知られている。 低温域の測定においても同様の挙動が観察され、圧粉体 の結果と比べ、焼結体の熱膨張は低かった。図10は近 年発見された立方晶系であるにもかかわらず、昇温とと



Fig. 5 Thermal expansion curves of some ceramics.



Fig. 6 Thermal expansion curves of high-CTE ceramics.



Fig. 7 Thermal expansion curves of low-CTE ceramics.

もに収縮するZrW₂O₈の熱膨張を示す⁹⁾。150℃付近の転移による傾きの変化を含め、報告値と一致した。図11 はYBC 高温超電導体とペロブスカイト系電子セラミッ クスの熱膨張曲線で、チタン酸バリウムでは相転移に応



Fig. 8 Thermal expansion curves of compact samples of NZP-compounds.



Fig. 9 Thermal expansion curves of sintered samples of NZPcompounds.



Fig. 10 Thermal expansion curve of ZrW_2O_8 .

じた体積変化が検出された。図 12 はアパタイトと TCP の熱膨張結果で、ほぼ同等な挙動であった¹⁰⁾。図 13 は実 験室で使用している通常のガラス器具の熱膨張曲線を示 す。パイレックスのビーカーについては、種類により多



Fig. 11 Thermal expansion curves of some electro-ceramics.



Fig. 12 Thermal expansion curve of apatite and TCP.



Fig. 13 Thermal expansion curves of some glasses.



Fig. 14 Thermal expansion curves of some polymers.



Fig. 15 Thermal expansion curves of silicone rubber.



Fig. 16 Thermal expansion curves of some metals.

少の違いが検出された。図14および図15はいくつかの ポリマーの熱膨張曲線を示す。ポリマーは重合度等によ り物性が変化すると思われるので、この測定結果が一般 的な物性を表しているかどうかは不明であるが、ポリエ チレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂は、測定温度範 囲ではいずれも一定の熱膨張変化を示した。一方、シリ



Fig. 17 CTE vs temperature of some ceramics.

Fig. 18 CTE vs temperature of some metals.

Table 1. Thermal expansion coefficients of some ceramics, polymers and metals. (各材料の低温域と高温域における熱膨張係数)

$dlabs$ (=130°C ~ +190°C) $\ddot{m}labs$ (r.t. ~ +100°C) $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ (r.t. ~ +100°C) $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ (solve) 5.3 8.8 $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ $\dot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$ $\ddot{m}labs$	sample	CTE (×10%C)		
<高温構造セラミックス> アルミナ (AbO) 5.3 8.8 次化ナネ (SiC) 2.5 4.3 サイアロン (Sialon) 1.4 2.5 ジルコニア (ZrO) 9.2 10.0 リン酸ジルコニル (ZrO)PO7) 0.9 1.0 < リューサイト (KAISiO) 13.2 25 カルシライト (KAISiO) 9.8 14.5 < <	低温域	$(-130^\circ\mathrm{C}\sim$	+190°C)	高温域 (r.t. ~ +1000°C
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
炭化ケイ素 (SiC) 2.5 4.3 チッ化ケイ素 (SiN) 1.4 2.5 ゲノヤロン (Salon) 1.2 2.5 ジルコニア (ZrO ₂) 9.2 10.0 リン酸ジルコニル (ZrO)PO) 0.9 1.0 マ高秋勝環性セラミックス> 7 25 カルシライト (KAISEO) 13.2 25 カルシライト (KAISEO) 13.5 20 オフェリン (NaAISIO) 9.8 14.5 2.6 5.3 コーデイホライト (SMgO · 2ALO ₃ · 4SiO) 0.0 0.5 $\beta \cdot \pi - \gamma \cup J \cup 7 \wedge f (LigO · ALO3 · 4SiO)$ 0.9 0.7 <nzp klaźwa<="" td=""> 0.4 0.5 $\beta \cdot \pi - \gamma \cup J \cup 7 \wedge f (LigO · ALO3 · 2SiO)$ 0.9 0.7 <nzp klaźwa<="" td=""> 0.4 0.6 Cazz (PO₄) 3.8 0.4 RbZP (RbZr_4PO₄) 4.0 2.3 SZZP (SrZ₄PO₄) 1.4 1.6 SZZP (SrZ₄PO₄) 1.2 2.3 BaZP (BaZr_4PO₄) 1.1 1.6 SZZ (SrZ₄PO₄) 1.1 1.6</nzp></nzp>	アルミナ (Al ₂ O ₃)	5.3		8.8
デッ化ケイ素 (SisNa) 1.4 2.5 サイアロン (Sialon) 1.2 2.5 ジルコニア (Zrob) 9.2 10.0 リン酸ジルコニル ((Zrob)PaOr) 0.9 1.0 <គឺនៅឆាំឆ្លាំ性セラミックス> 13.2 25 リューサイト (KAISiQo) 13.5 20 ネフェリン (NaAISiO) 9.8 14.5 <(Time Signal	炭化ケイ素 (SiC)	2.5		4.3
サイアロン (Sialon) 1.2 2.5 ジルコア (ZrO) 9.2 10.0 リン電ジルコア (ZrO) 0.9 1.0 <高熟聴現性セラミックス> 13.2 25 カルシライト (KAISiO) 13.5 20 オフェリン (NaAISiO) 9.8 14.5 <低熱膨脹性セラミックス> ムライト (SALgo, *2SiO) 0.3 1.4 デニークリプタイト (LáO · ALO) * 4SiO) 2.0 0.5 β・エークリプタイト (LáO · ALO) * 4SiO) 2.0 0.5 Szza (POL) 2.5 4.5 KZP (KaZe,POL) 2.5 4.5 KZP (KZe,POL) 1.1 1.6 Szz (Szza,POL) 1.2 2.3 BaZP (BaZe,POL) 1.2 2.3 BaZP (BaZe,POL) 7.7 12.0 F9ン酸ベリウム (BaTio,) 7.7 12.0	チッ化ケイ素 (Si ₃ N ₄)	1.4		2.5
ジルコニア (2_{AO}) 9.2 10.0 リン酸ジルコニル (C_{AO})シPo(γ) 0.9 1.0 25 カルシライト ($KAIS_{EO}$) 13.2 25 カルシライト ($KAIS_{EO}$) 13.5 20 オフェリン ($NaAISO$) 9.8 14.5 く低熱膨脹性セラミックス> 2.6 5.3 コーディエライト (LaO · $ALO_3 · 4SiO$) 0.3 1.4 β · $ \gamma$ / T_{LaO} · $ALO_3 · 4SiO$) 0.9 0.7 <nzp (<math="">KLZ_{a}(PO)) 2.5 4.5 KZP ($KZ_{a}(PO)$) 2.5 4.5 KZP ($KZ_{a}(PO)$) 3.8 0.4 REZP ($RZ_{a}(PO)$) 4.0 C CsZP ($CsZ_{a}(PO)$) 1.2 2.3 BaZ/P ($RZ_{a}(PO)$) 1.2 2.3 BaZ/P ($RZ_{a}(PO)$) 3.5 <電子 セラミックス> 7.7 12.0 $f > y$ ン酸(γ) ロ ($RaTio_1 = Ta_{10} Ta_{10}$</nzp>	サイアロン (Sialon)	1.2		2.5
リン酸シルコニル (\mathbb{Z} Ob:P:Or) -0.9 1.0 13.2 25 $\mu \nu = \neg \tau + \mathbb{K}$ (KAISio.0) 13.5 20 $\lambda - \nu = \gamma t + \mathbb{K}$ (KAISio.0) 9.8 14.5 < (Ckabsio.4)	ジルコニア (ZrO2)	9.2		10.0
(本務部項目にでラミックス> リューサイト (KAISio) 13.2 25 カルシライト (KAISio) 13.5 20 ネフェリン (NaAISio) 9.8 14.5 <低熱膨張性セラミックス> 2.6 5.3 ニーディエライト (2MgO・2AIsO3・4SiO2) 2.0 0.5 β-エークリプタイト (LigO・AIsO3・4SiO2) 2.0 0.5 β-エークリプタイト (LigO・AIsO3・2SiO2) 0.9 0.7 NAZP (NaZra(PO)3) 2.5 4.5 KZP (KZra(PO)3) 2.5 4.5 KZP (KZra(PO)3) -1.4 1.6 SzZP (SzZra(PO)3) -1.4 1.6 SzZP (SzZra(PO)3) -1.2 2.3 BaZP (BaZra(PO)3) -1.4 1.6 SzZP (SzZra(PO)3) 1.2 2.3 BaZP (BaZra(PO)3) -1.4 1.6 SzZP (SzZra(PO)3) 1.2 2.3 BaZP (BaZra(PO)3) -1.4 1.6 SzZP (SzZra(PO)3) 1.2 2.3 BaZP (BaZra(PO)3) -7.7 12.0 f タン酸ストロンテウム (SrTiO3) 7.7 12.0 f タン酸シトロンテウム (SrTiO3) 7.7 12.0 f タン酸シトロンテウス> - - アパタイト (Cau(PO)4(OH)3) 11.1*1) 1.4 リン酸ニカルシウム (TCP) (Cas(PO)3) 11.9*1) - ジーズタストロン 2.6	リン酸ジルコニル ((ZrO)2P2O7)	-0.9		1.0
$y = -y + v$ (KAISEO) 13.2 25 カルシライト (KAISEO) 13.5 20 オフェリン (NaAISEO) 9.8 14.5 <	<高烈膨脹性セフミックス>	10.0		27
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$J_{2} - \forall 7 \land (KAIS_{12}O_{6})$	13.2		25
オンテリン (NaAlSOJ) 9.8 14.5 く低熟瞭現性セラミックス> ムライト (3AbO ₃ ・2SiO ₂) 2.6 5.3 コーディエライト (2MgO・2Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂) 0.3 1.4 β -ユークリプタイト (Li ₂ O・Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂) 0.9 0.7 \langle NZP 系に合物> NaZP (NaZrs(PO) ₂) 2.5 4.5 KZP (KZrs(PO) ₂) 2.5 4.5 KZP (KZrs(PO) ₂) -4.0 0.6 CaZP (CaZrs(PO) ₂) -1.4 1.6 SrZP (Szrs(PO) ₂) 1.2 2.3 BaZP (BaZrs(PO) ₂) 1.2 2.3 Vastrice (Sars(PO) ₂) 1.1 1.0 YB = Call (BaTio ₁ Szros) 7.7 12.0	ガルジライト (KAISiO4)	13.5		20
(七次期時項任セフミックス> ムライト (3ALO3・2SiO2) 2.6 5.3 コーディエライト (2MgO・2ALO3・4SiO2) 0.3 1.4 β ・コークリプタイト (Li2O・AL2O3・4SiO2) -2.0 -0.5 β ・スポジューメン (Li2O・AL2O3・4SiO2) -2.5 4.5 KZP (KZra(PO4)) -2.5 4.5 KZP (KZra(PO4)) -4.0 -2.3 Response -2.5 -2.5 -2.5 -2.5 -2.5 -2.5 -2.5 -2.5	ネフェリン (NaAlSiO4)	9.8		14.5
ムフイト (3Alg03, 2St09) 2.6 5.3 $\neg \neg \tau x \neg 7 + 02Mg0 \cdot 2Alg03 \cdot 4St09$ 2.0 0.5 $\beta \cdot \neg x \neg y \neg 7 \rho 4 \land (Lig0 \cdot Alg03 \cdot 2St09)$ 0.9 0.7 $\langle NZP \ ALc0w \rangle$ 2.5 4.5 $KZP (KZr_2(PO_4)_3)$ 2.5 4.5 $KZP (KZr_2(PO_4)_3)$ -0.6	<低熱膨張性セフミックス>			
コーティエフィト (2MgO・2AlgOa・4SiOg) 0.3 1.4 β ・ユークリブタイト (Li ₂ O・AlgOa・4SiOg) -2.0 -0.5 β ・スポジューメン (Li ₂ O・AlgOa・2SiOg) -0.9 0.7	$\Delta 77 \vdash (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$	2.6		5.3
$\beta - 2 - \phi \cup \mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I} + h (L_2O + Al_2O_3 + 4SiO_2)$ -2.0 -0.5 $\beta - \lambda \pi \mathcal{I} \mathcal{I} \omega - \lambda \mathcal{I} (L_2O + Al_2O_3 + 2SiO_2)$ -0.9 0.7 $(NZP \mathcal{I} \mathcal{K} Lchy)$ 2.5 4.5 NaZP (NaZr ₂ (PO) ₄) -3.8 -0.4 RbZP (RbZr ₂ (PO) ₄) -0.6 -0.6 CaZP (CsZr ₂ (PO) ₄) -1.4 1.6 SxZP (Sr2r ₂ (PO) ₄) 1.2 2.3 BaZP (BaZr ₂ (PO) ₄) 3.5 - <\screet{attrace} attrace	$\exists -\overline{\tau} \uparrow \overline{\tau} \neg \overline{\tau} \land + (2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2)$	0.3		1.4
β -スポジューメン (止む・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂) -0.9 0.7 $<$ NZP 系化合物>	$\beta \cdot \underline{\neg} - \overline{\rho} \overline{j} \overline{\gamma} \gamma$	-2.0		-0.5
< NZP %LCampo NaZP (NaZrs(PO)s) NaZP (NaZrs(PO)s) NaZP (NaZrs(PO)s) (SZP (CsZrs(PO)s) (CaZP (CaZrs(PO)s) (CaZP (CaZrs(PO)s) (CaZr (CaZrs(CaZrs(PO)s) (CaZr (CaZrs(PO)s) (CaZr (CaZr (CaZrs(PO)s) (CaZr (CaZr (CaZrs(PO)s)) (CaZr (CaZr (CaZrs(PO)s)) (CaZr (CaZr (CaZr (CaZrs(PO)s)) (CaZr (CaZr	$\beta \cdot \mathcal{X} \overrightarrow{\mathcal{V}} \mathcal{I} = \mathcal{I} \mathcal{V} (\text{Li}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	-0.9		0.7
NaZP (NaZr (PO0) $s)$ 2.5 4.5 KZP (KZr:(PO0) $s)$ -3.8 -0.4 RbZP (RbZr:(PO0) $s)$ -4.0	<nzp 系化合物=""></nzp>			
KZP (KZr ₃ PO $_{3}$) -3.8 -0.4 RbZP (R5Zr ₃ PO $_{3}$) -4.0	NaZP (NaZr ₂ (PO ₄) ₃)	2.5		4.5
RbZP (RbZr ₂ (PO $_{4})_{3})$ -4.0 CsZP (CsZr ₂ (PO $_{4})_{3})$ -0.6 CaZP (CaZr ₂ (PO $_{4})_{3})$ 1.4 1.6 SrZP (SrZr ₂ (PO $_{4})_{3})$ 1.2 2.3 BaZP (BaZr ₂ (PO $_{4})_{3})$ 3.5 $< < = 2 + 2 > < > < > < > < > < > < > < > < > < >$	$KZP(KZr_2(PO_4)_3)$	-3.8		-0.4
CsZP (CsZr ₂ (PO $_{0}$)) -0.6 CaZP (CaZr ₂ (PO $_{0}$)) -1.4 1.6 StZP (SrZr ₂ (PO $_{0}$)) 1.2 2.3 BaZP (BaZr ₂ (PO) ₀) 3.5 - $< $ = $3 + 2 + 3 + 2 + 3 + 2 + 3 + 2 + 3 + 3 + $	$RbZP(RbZr_2(PO_4)_3)$	-4.0		
CaZP (CaZr ₂ (PO) ₄) -1.4 1.6 SNZP (SrZr ₂ (PO) ₄) 1.2 2.3 BaZP (BaZr ₂ (PO) ₄) 3.5	$CsZP(CsZr_2(PO_4)_3)$	-0.6		
SrZP (SrZr ₂ (PO) $_{3}$)1.22.3BaZP (BaZr ₂ (PO) $_{3}$)3.5<電子セラミックス>チタン酸バリウム (BaTiO ₃)6.214.7チタン酸バリウム (BaTiO ₃)7.712.0チタン酸バリウム (BaTiO ₁₅ Zr0.85O ₃)10.0YBC 高温超電導体 (YBa2CusOr ₃)11.318.0<4k	$CaZP (CaZr_2(PO_4)_3)$	-1.4		1.6
BaZP (BaZr ₂ (PO ₄) ₃) 3.5 <電子セラミックス> 54×2酸ベリウム (BaTiO ₃) 6.2 14.7 $f x > 2 \infty $ 7.7 12.0 $f y > 2 \infty $ 7.7 12.0 $f y > 2 \infty $ 7.7 12.0 $f y > 2 \infty $ 10.0 YBC YBC 高温超電導体 (YBa2CusOr ₃) 10.0 11.3 18.0 <生体関連セラミックス> アパタト (Ca ₁₀ OPO ₃ (OH) ₂) 11.1*1) アパタス リン酸三カルシウム (TCP) (Ca ₃ (PO ₄) ₂) 11.9*1) マガラス> 7.8 8~9*2 パイレックスビーカー1 3.0 3.2~3.8*2 パイレックスビーカー2 2.6 3.2~3.8*2 マポリマー> 128*3 239*4 ボリアレシン 128*3 239*4 ボリアロビレン 68*3 117*4 エボキシ樹脂 64*3 195*4 <金属> 117.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 カリム(M) 15.2 15	$SrZP (SrZr_2(PO_4)_3)$	1.2		2.3
<電子セラミックス> fg > ter Y + y > ter Y	$BaZP (BaZr_2(PO_4)_3)$	3.5		
チタン酸ベリウム (BaTiO3)6.214.7チタン酸ストロンチウム (SrTiO3)7.712.0チタン酸ストロンチウム (SrTiO3)7.712.0チタン酸ズルコン酸ベリウム (BaTio15ZrossO3)10.0YBC 高温超電導体 (YBa2CuaOrx)11.318.0<生体関連セラミックス>アパタイト (Cauo(PO4)c(OH)2)11.1*1)リン酸三カルシウム (TCP) (Ca3(PO4)2)11.9*1)くガラス>ガラス瓶 (茶色)7.8 $8 \sim 9^{*2}$ パイレックスビーカー13.0 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペイレックスビーカー22.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペポリマー>128*3)239*4)ポリプロビレン68*3)117*4)エボキシ樹脂64*3)195*4)<金属>20.119アルミニウム (Al)24.725鋼 (Cu)17.416.6 Δ (Au)15.215チタン(TS)9.58.6	<電子セラミックス>			
チタン酸ストロンチウム (SrTiOa) 7.7 12.0 チタン酸ジルコン酸バリウム (BaTionsZrossOa) 10.0 10.0 YBC 高温超電導体 (YBa2CusOra) 11.3 18.0 <生体関連セラミックス> 11.1*1 18.0 アパタイト (CauOPO4be(OH)2) 11.1*1 19.0 リン酸三カルシウム (TCP) (Ca3(PO4)2) 11.9*1) (ガラス) ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*20}$ パイレックスビーカー1 3.0 3.2~3.8*2) パイレックスビーカー2 2.6 3.2~3.8*2) ペポリマー> 128*3) 239*4) ポリプロビレン 68*3) 117*4) エポキシ樹脂 64*3) 195*4) <<	チタン酸バリウム (BaTiO3)	6.2		14.7
チタン酸ジルコン酸バリウム (BaTion5Zro,sO3) 10.0 YBC 高温超電導体 (YBa2Cu3Orx) 11.3 18.0 <生体関連セラミックス> 11.1*1) アパタイト (Can0PO4)e(OH)2) 11.1*1) リン酸三カルシウム (TCP) (Ca3(PO4)2) 11.9*1) <ガラス> ガラス瓶 (茶色) 7.8 パイレックスビーカー1 3.0 32~3.8*2) パイレックスビーカー2 2.6 3.2~3.8*2) ペポリマー> 128*3) 239*4) ポリプロピレン 68*3) 117*4) エポキシ樹脂 64*3) 195*4) <金属> 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 Δ (Au) 15.2 15 チンジ (Tr) 9.5 8.6	チタン酸ストロンチウム (SrTiO3)	7.7		12.0
YBC 高温超電導体 (YBa ₂ Cu ₃ O _{7x}) 11.3 18.0 <生体関連セラミックス> アパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) 11.1*1) リン酸三カルシウム (TCP) (Ca ₃ (PO ₄) ₂) 11.9*1) <ガラス瓶	チタン酸ジルコン酸バリウム (BaTio.15Zro.85O)	3) 10.0		
(ユニトラムビーン・シーン・ アパタイト (Ca ₁₀ (PO) $_{0}$ (OH) $_{2}$) 11.1*1) リン酸三カルシウム (TCP) (Ca ₃ (PO) $_{2}$) 11.9*1) <ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*2}$ パイレックスビーカー1 3.0 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ パイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ <ポリマー> ポリエチレン 128*3 239*4) ポリプロビレン 68*3 117*4) エポキシ樹脂 64*3 195*4) <金属> 銀 (Ag) 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 \triangle (Au) 15.2 15 5.2 15 5.2 (Tf) 9.5 8.6	YBC 高温超電導体 (YBa2Cu3O7x) <生休問連セラミックス>	11.3		18.0
アンドーマングラム (TCP) (Ca ₃ (PO ₄)2) 11.9*1) <ガラス> ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*2}$ パイレックスビーカー1 3.0 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ パイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペポリマー> 128*3) 239*4) ボリブロビレン 68*3) 117*4) エポキシ樹脂 64*3) 195*4) <金属> 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 Δ (Au) 15.2 15 チンシ(TE) 9.5 8.6	アパタイト (Cato(POd)s(OH)s)	11 1*1)		
マイブラス> ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*2}$ ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*2}$ パイレックスビーカー1 3.0 $32 \sim 3.8^{*2}$ パイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペポリマー> 128*3) 239*4) ポリプロビレン 68*3) 117*4) エボキシ樹脂 64*3) 195*4) <金属> 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 Δ (Au) 15.2 15 チタン (TL) 9.5 8.6	リン酸三カルシウム (TCP) (Ca ₂ (PO ₄) ₂)	11 9*1)		
ガラス瓶 (茶色) 7.8 $8 \sim 9^{*2}$ パイレックスビーカー1 3.0 $32 \sim 3.8^{*2}$ パイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ <ポリマー> ポリエチレン 128* ³³ 239* ⁴⁾ ポリプロピレン 68* ³³ 117* ⁴⁾ エポキシ樹脂 64* ³³ 195* ⁴⁾ <金属> 銀 (Ag) 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu 17.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 チタン (Tt) 9.5 8.6	<ガラス>	11.0		
パイレックスピーカー1 3.0 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ パイレックスピーカー2 2.6 $3.2 \sim 3.8^{*2}$ ペポリマー> 128*3 239^{*4} ポリプロピレン 68*3 117*4 エポキシ樹脂 64*3 195*4 <金属> 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 チン(Ti) 9.5 8.6	ガラス瓶 (茶色)	78		8~9*2)
パイレックスビーカー2 2.6 $3.2 \circ 3.8^{*2}$ <ポリマー> パリエチレン 128 ^{*3)} 239 ^{*4)} ポリプロビレン 68 ^{*3)} 117 ^{*4)} エポキシ樹脂 64 ^{*3)} 195 ^{*4)} <金属> 銀 (Ag) 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 鋼 (Cu) 17.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 チタン (Th) 9.5 8.6	パイレックスビーカー1	3.0		$32\sim 38^{(2)}$
$\langle x^{i} y^{i} - \rangle$ 128 ^{x3} 239 ^{x4} $x^{i} y^{i} - z^{j} + \rangle$ 128 ^{x3} 239 ^{x4} $x^{i} y^{j} - z^{i} + \rangle$ 68 ^{x3} 117 ^{x4} $x^{i} + \rangle$ 64 ^{x3} 195 ^{x4} $\langle \Delta g \rangle$ 20.1 19 $x + z^{i} + \rangle$ 24.7 25 $iff (Cu)$ 17.4 16.6 $\Delta (Au)$ 15.2 15 $\neq \varphi \rangle$ (Ti) 9.5 8.6	パイレックスビーカー?	2.6		$3.2 \sim 3.8^{(2)}$
ポリエチレン 128 ^{*3)} 239 ^{*4)} ポリプロピレン 68 ^{*3)} 117 ^{*4)} エポキシ樹脂 64 ^{*3)} 195 ^{*4)} <金属> 銀 (Ag) 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 銅 (Cu) 17.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 チタン (Tt) 9.5 8.6	<ポリマー>	2.0		012 010
ボリプロピレン 68^{*3} 117*4) エポキシ樹脂 64^{*3} 195*4) <金属> 銀 (Ag) 20.1 19 アルミニウム (Al) 24.7 25 銅 (Cu) 17.4 16.6 金 (Au) 15.2 15 チタン (Th) 9.5 8.6	ポリエチレン	$128^{*3)}$		239*4)
エポキシ樹脂 64^{*3} 195* 4 ・ 	ポリプロピレン	68* ³⁾		117*4)
$\langle \Delta \mathbf{g} \rangle$ 20.1 19 $\langle \Delta \mathbf{g} \rangle$ 20.1 19 $\mathcal{T} \nu \stackrel{<}{=} \stackrel{\circ}{\to} \stackrel{\circ}{\to} (Al)$ 24.7 25 $\langle \mathbf{q} (Cu)$ 17.4 16.6 $\Delta (Au)$ 15.2 15 $\mathcal{F} \not{P} \mathcal{V}$ (Ti) 9.5 8.6	エポキシ樹脂	64* ³⁾		195*4)
μ (Ag) 20.1 19 $\gamma \nu z = \dot{\gamma} \Delta$ (Al) 24.7 25 η (Cu) 17.4 16.6 $\dot{\Delta}$ (Au) 15.2 15 $\neq \beta \nu$ (Ti) 9.5 8.6	<金属>	01		100
$7\nu \xi = \dot{\rho} \Delta$ (Al) 26.7 25 \tilde{g} (Cu) 17.4 16.6 Δ (Au) 15.2 15 $\mathcal{F} \beta \mathcal{Y}$ (Ti) 9.5 8.6	銀 (Ag)	20.1		19
	アルミニウム (Al)	20.1		25
a (Au) 15.2 15 $\neq \neq y \vee$ (Ti) 9.5 8.6	銅 (Cu)	17.4		166
f = f = f = 10 f = f = 10 f = 10 f = 10 f = 10 f = 10 f = 10	全 (Au)	15.2		15
	チタン (Ti)	9.5		8.6

 $^{*1)}$ $-100^\circ\!\mathrm{C}$ \sim $+40^\circ\!\mathrm{C}$

 $^{*2)}$ r.t. \sim $+400^\circ \mathrm{C}$

 $^{*3)}$ -100°C ~ 0°C $^{*4)}$ 0°C ~ +40°C

₩ 0C · • +40C

コーンゴムは-50℃ 付近で急激な体積変 化を示し、昇降温で履歴を示した。図 16 は金、銀、銅、アルミ、チタンの熱膨張曲 線を示す。金属の熱膨張については、絶対 零度付近からの正確なデータが数多く報告 されている。本実験で測定した結果は、そ れら文献値とよく一致し、本測定が正確で あることを裏づけた。

表1は、図5~図16の熱膨張曲線から 計算した室温付近の低温域における線熱膨 張係数と室温から高温まで測定された線熱 膨張係数の文献値およびこれまでに著者ら が測定した値との比較を示す。ほとんどの セラミックス材料は低温域の線熱膨張係数 が高温域までの値に比べて、かなり小さい ことがわかる。一方、金属材料の場合、低 温域と高温域の熱膨張係数の差はほとんど なかった。この2種類の材料間の違いにつ いては、緒言で述べたデバイ温度の違いに より説明できると思われる。すなわち、本 実験で用いたセラミックス材料全てのデバ イ温度を把握しているわけではないが、例 えばアルミナのデバイ温度は720℃、炭化 ケイ素は920℃、チッ化ケイ素は820℃、 ムライトは700℃とセラミックスのデバイ 温度は室温を越えてかなり高温であるのに 対し、金属のデバイ温度は、金が-203℃、 銀が-58℃、チタンが0℃と室温以下の非 常に低い温度である。したがって、セラ ミックス材料は室温付近ではまだ熱膨張係 数が増加していく途中であるのに対し、金 属材料では室温付近で既に一定値となると 予想される。実際、上記のセラミックスと 金属について、-130℃~+190℃にわ たって10℃毎の平均の熱膨張係数をプ ロットすると、図17および図18のように なり、セラミックスでは熱膨張係数は、温

度の増加とともに大きく増大しているのに対し、金属で は、-100℃以下では小さかったが、それ以上の温度で はほぼ一定値を示した。この違いが、セラミックス材料 では低温域と高温域の熱膨張係数に大きな差を生じさせ、 一方、金属ではほぼ等しい値なった理由と考えられる。 なお、ガラス及びポリマーに関しては、低温域と高温域 の測定温度範囲が近いこと、デバイ温度の情報がないこ となどから、本稿ではデータのみを示すこととし、結果 について考察しなかった。

4. 結 論

いくつかの代表的なセラミックス、ポリマーおよび金 属の室温付近の熱膨張を測定し、従来使われている室温 から高温域までの熱膨張と比較した。金属材料では、両 者の差はほとんどなかったのに対して、セラミックス材 料では、室温付近の熱膨張係数は、従来用いられている 高温域まで測定された値よりかなり低いことが示された。 これは、金属に比べて、セラミックスは高いデバイ温度 を有し、高温域まで熱膨張が大きく増大し続けるためと 考えられた。したがって、セラミックス材料を室温付近 の低温域で使用する場合は、その使用温度に合致した熱 膨張の値を用いて材料設計することが望ましいと考えら れる。

謝 辞

本結果の一部は、本年度にブラジルで開催された UNITECR2009において報告することができた。用い た熱膨張のデータは、糸村大輔君、後田公君、加藤祐介 君ら本研究室卒業生が測定したものである。ここに彼ら の尽力に対し、感謝の意を表する。

参考文献

- W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, Inc. (1976)
- 2) 糸村大輔、名古屋工業大学修士論文「低温域におけるセラ ミックスの熱膨張」(2000).
- I. Yamai and T. Ota, "Low-Thermal-Expansion Polycrystalline Zirconyl Phosphate Ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 68 [5] 273-278 (1985).
- I. Yamai and T. Ota, "Thermal Expansion of Sialon", Adv. Ceram. Mat., 2 [4] 784-788 (1987).
- T. Ota, M. Takahashi, I. Yamai and H. Suzuki, "High-Thermal-Expansion Polycrystalline Leucite Ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 76 [9] 2379-2381 (1993).
- T. Ota and I. Yamai, "Thermal Expansion Behavior of NaZr₂(PO₄)₃-Type Compounds", J. Am. Ceram. Soc., 69 [1] 1-6 (1986).
- H. Miyazaki, I. Ushiroda, D. Itomura, T. Hirashita, N. Adachi and T. Ota, "Thermal Expansion of NaZr₂(PO₄)₃-Family Ceramics at a Low Temperature Range", Jpn. J. Appl. Phys., 47 [9] 7262-7265 (2008).
- 8)太田敏孝、山井 巌、「超低熱膨張性セラミックス-NaZr₂(PO₄)₃ [NZP] 系セラミックスの熱膨張-」,ニューセ ラミックス,8[1] 31-38 (1995).
- T. Isobe, K. Yusuke, M. Mizutani, T. Ota and K. Daimon, "Pressureless Sintering of Negative Thermal Expansion ZrW₂O₈/Zr₂WP₂O₁₂ Composites", Mater. Lett., 62 3913-3915 (2008).
- H. Miyazaki, I. Ushiroda, D. Itomura, T. Hirashita, N. Adachi, and T. Ota, "Thermal expansion of hydroxyapatite between -100°C and 50°C", Mater. Sci. Eng. C 29 1463–1466 (2009).