

## セラミックス材料の室温付近における熱膨張

宮崎英敏<sup>\*1</sup>、橋本 忍<sup>\*2</sup>、安達信泰、太田敏孝<sup>\*1</sup> 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<sup>\*2</sup> 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<sup>\*1</sup>, Shinobu Hashimoto<sup>\*2</sup>, Nobuyasu Adachi and Toshitaka Ota<sup>\*1</sup>Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University  
1060, Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504 JAPAN<sup>\*2</sup>Department 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°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<sup>1)</sup>。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  $\theta_D$  ) 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<sup>1)</sup>。

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

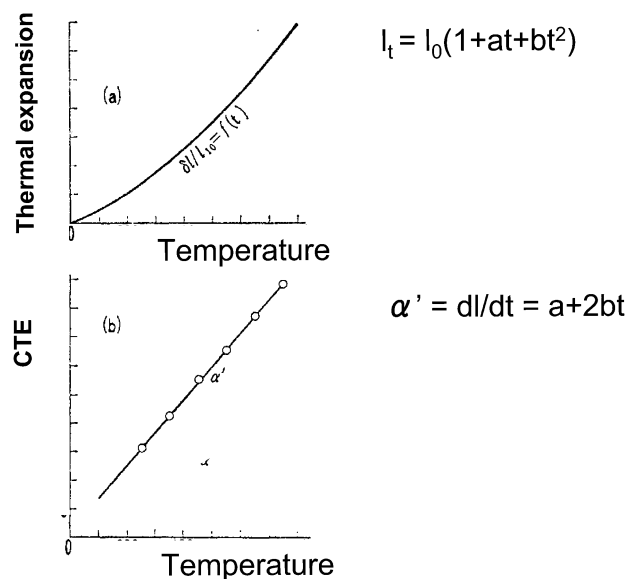


Fig. 1 Thermal expansion curve expressed by a quadratic equation.

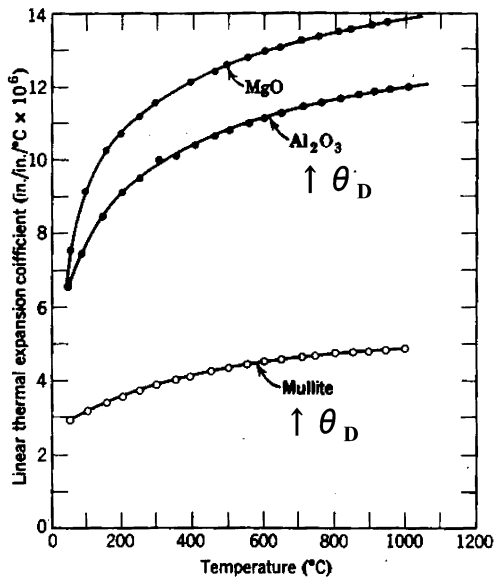


Fig. 2 Thermal expansion coefficient versus temperature for some ceramic oxides.<sup>1)</sup>

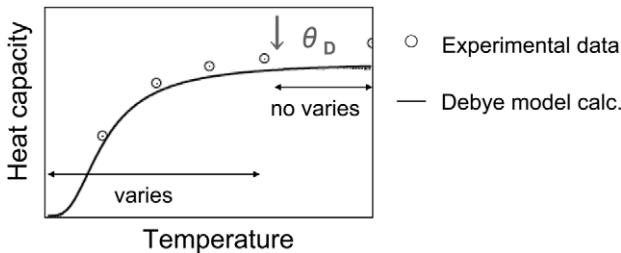


Fig. 3 Specific heat capacity change with temperature.

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°C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。

## 2. 実験

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°C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。

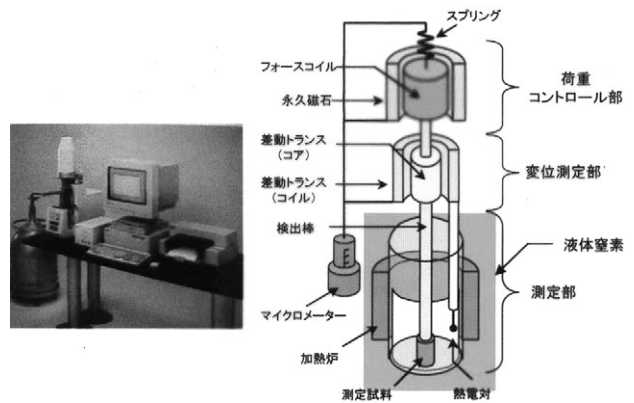


Fig. 4 Dilatometer (Shimadzu TMA-50).

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°C）と最高温度（約200°C）における前後10°Cのデータを除いて、-130°C～+190°C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 $0.3 \times 10^{-6}/\text{°C}$ の熱膨張係数の値をえたため、補正は行わなかった。

## 3. 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<sup>2)</sup>。図5は一般的な高温構造セラミックス<sup>3),4)</sup>、図6は高熱膨張性セラミックス<sup>5)</sup>、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N-ZP系化合物について、圧粉体と焼結体の熱膨張曲線を示す<sup>6)-8)</sup>。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

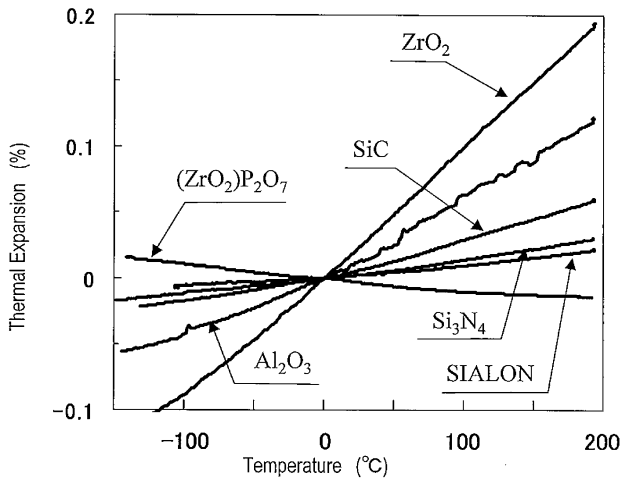


Fig. 5 Thermal expansion curves of some ceramics.

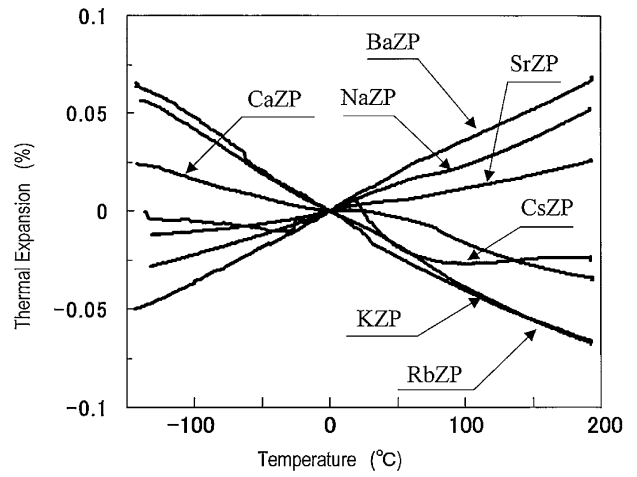


Fig. 8 Thermal expansion curves of compact samples of NZP-compounds.

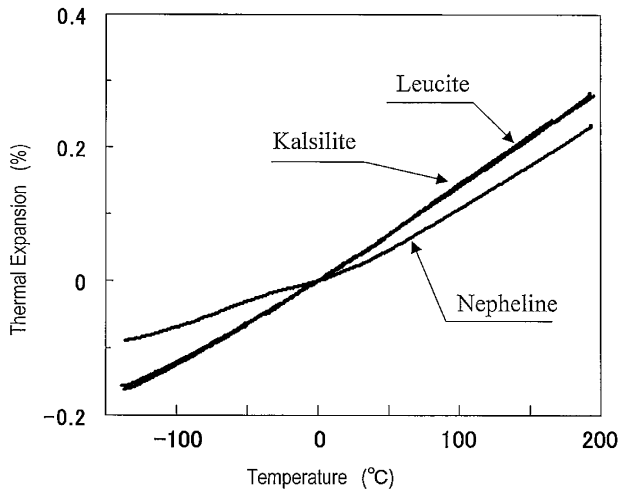


Fig. 6 Thermal expansion curves of high-CTE ceramics.

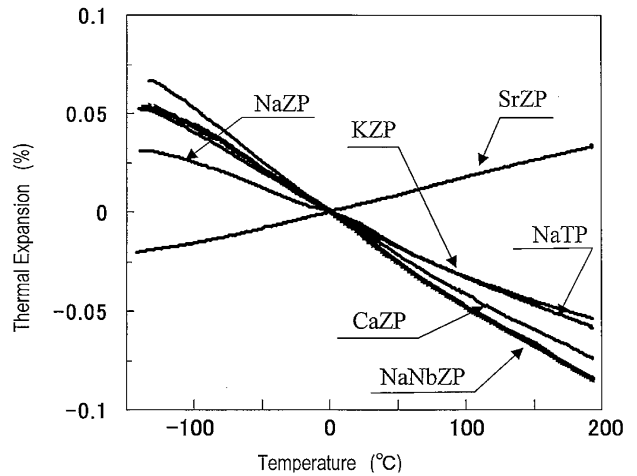


Fig. 9 Thermal expansion curves of sintered samples of NZP-compounds.

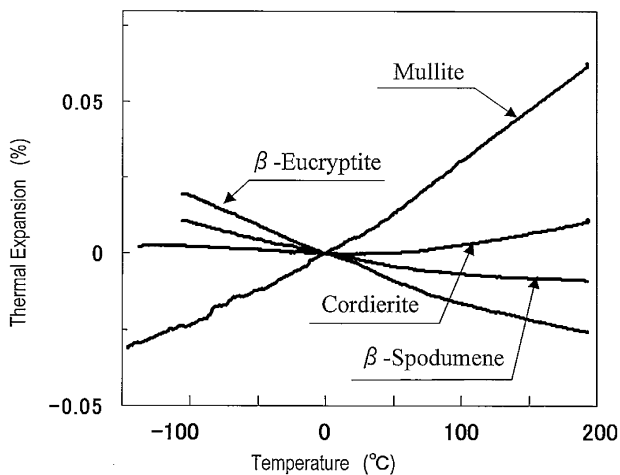


Fig. 7 Thermal expansion curves of low-CTE ceramics.

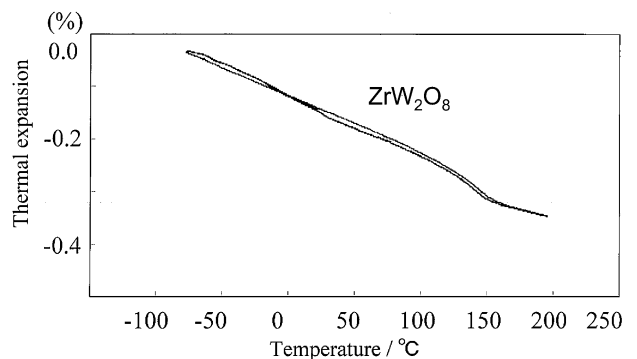


Fig. 10 Thermal expansion curve of  $ZrW_2O_8$ .

もに収縮する  $ZrW_2O_8$  の熱膨張を示す<sup>9)</sup>。150°C 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

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<sup>10)</sup>。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。パイレックスのピーカーについては、種類により多

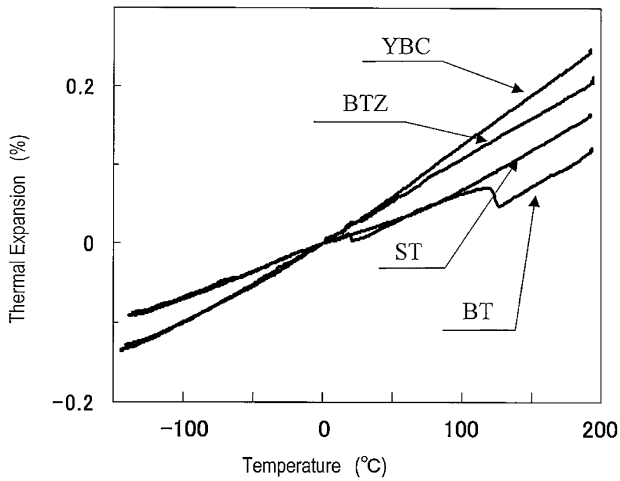


Fig. 11 Thermal expansion curves of some electro-ceramics.

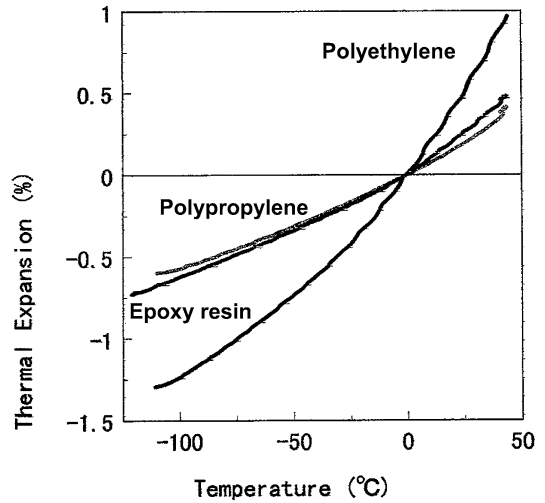


Fig. 14 Thermal expansion curves of some polymers.

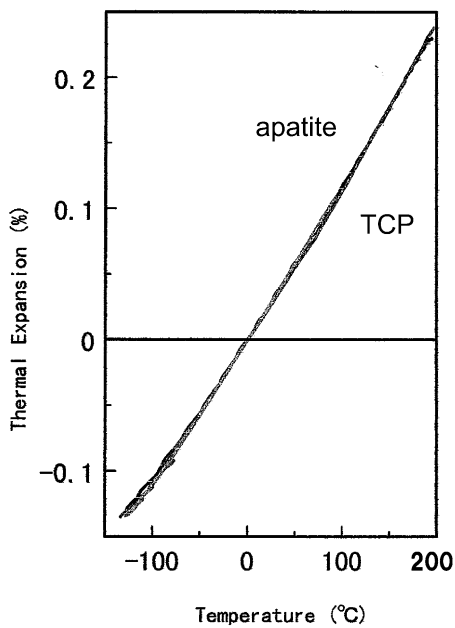


Fig. 12 Thermal expansion curve of apatite and TCP.

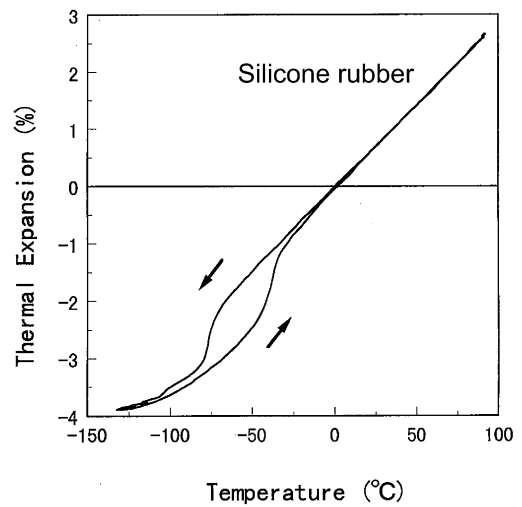


Fig. 15 Thermal expansion curves of silicone rubber.

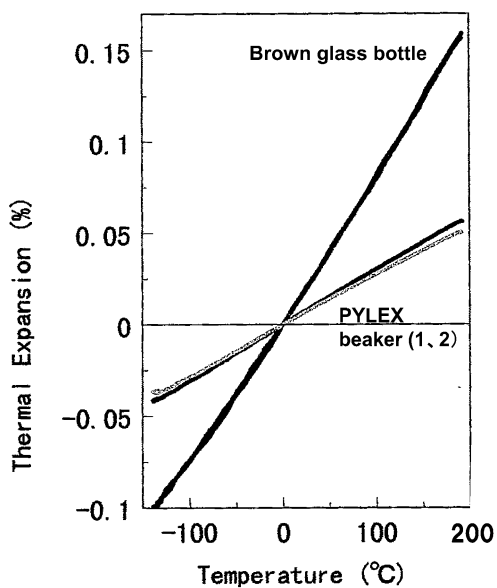


Fig. 13 Thermal expansion curves of some glasses.

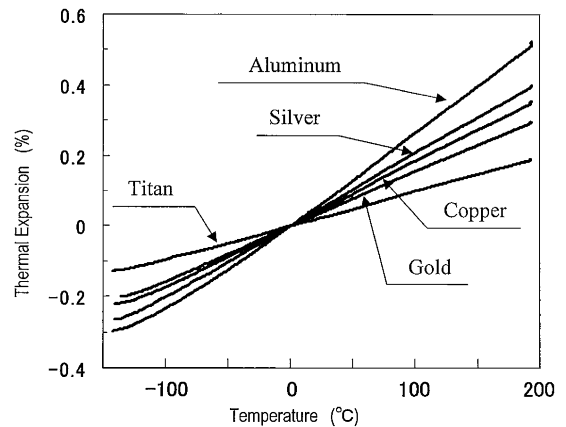


Fig. 16 Thermal expansion curves of some metals.

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

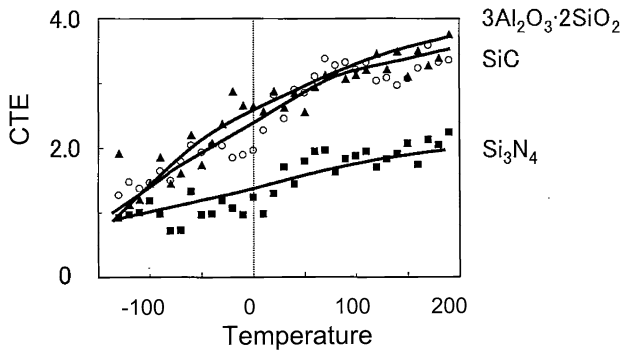


Fig. 17 CTE vs temperature of some ceramics.

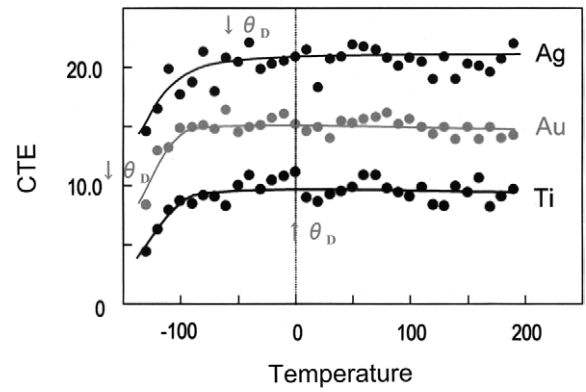


Fig. 18 CTE vs temperature of some metals.

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)

sample	CTE ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
	低温域 ( $-130^{\circ}\text{C} \sim +190^{\circ}\text{C}$ )	高温域 (rt. $\sim +1000^{\circ}\text{C}$ )
<高温構造セラミックス>		
アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	5.3	8.8
炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ )	2.5	4.3
チッ化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	1.4	2.5
サイアロン ( $\text{Sialon}$ )	1.2	2.5
ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )	9.2	10.0
リン酸ジルコニル ( $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ )	-0.9	1.0
<高熱膨張性セラミックス>		
リューサイト ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ )	13.2	25
カルシライト ( $\text{KAlSiO}_4$ )	13.5	20
ネフェリン ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	9.8	14.5
<低熱膨張性セラミックス>		
ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	2.6	5.3
コーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )	0.3	1.4
$\beta$ -ユークリプタイト ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )	-2.0	-0.5
$\beta$ -スボジューメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	-0.9	0.7
<NZP 系化合物>		
NaZP ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	2.5	4.5
KZP ( $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	-3.8	-0.4
RbZP ( $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	-4.0	
CsZP ( $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	-0.6	
CaZP ( $\text{CaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	-1.4	1.6
SrZP ( $\text{SrZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	1.2	2.3
BaZP ( $\text{BaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )	3.5	
<電子セラミックス>		
チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )	6.2	14.7
チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )	7.7	12.0
チタン酸ジルコン酸バリウム ( $\text{BaTi}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_3$ )	10.0	
YBC 高温超電導体 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )	11.3	18.0
<生体関連セラミックス>		
アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )	11.1 <sup>*1)</sup>	
リン酸三カルシウム (TCP) ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )	11.9 <sup>*1)</sup>	
<ガラス>		
ガラス瓶 (茶色)	7.8	8~9 <sup>*2)</sup>
パイレックスピーカー 1	3.0	3.2~3.8 <sup>*2)</sup>
パイレックスピーカー 2	2.6	3.2~3.8 <sup>*2)</sup>
<ポリマー>		
ポリエチレン	128 <sup>*3)</sup>	239 <sup>*4)</sup>
ポリプロピレン	68 <sup>*3)</sup>	117 <sup>*4)</sup>
エポキシ樹脂	64 <sup>*3)</sup>	195 <sup>*4)</sup>
<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 (Ti)	9.5	8.6

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

\*2) rt.  $\sim +400^{\circ}\text{C}$

\*3)  $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$

\*4)  $0^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$

コーンゴムは $-50^{\circ}\text{C}$ 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 $720^{\circ}\text{C}$ 、炭化ケイ素は $920^{\circ}\text{C}$ 、チッ化ケイ素は $820^{\circ}\text{C}$ 、ムライトは $700^{\circ}\text{C}$ 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 $-203^{\circ}\text{C}$ 、銀が $-58^{\circ}\text{C}$ 、チタンが $0^{\circ}\text{C}$ 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、 $-130^{\circ}\text{C} \sim +190^{\circ}\text{C}$ にわたって $10^{\circ}\text{C}$ 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、 $-100^{\circ}\text{C}$ 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に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。

#### 参考文献

- 1) 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).
- 3) I. Yamai and T. Ota, "Low-Thermal-Expansion Polycrystalline Zirconyl Phosphate Ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [5] 273-278 (1985).
- 4) I. Yamai and T. Ota, "Thermal Expansion of Sialon", *Adv. Ceram. Mat.*, **2** [4] 784-788 (1987).
- 5) T. Ota, M. Takahashi, I. Yamai and H. Suzuki, "High-Thermal-Expansion Polycrystalline Leucite Ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [9] 2379-2381 (1993).
- 6) T. Ota and I. Yamai, "Thermal Expansion Behavior of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [1] 1-6 (1986).
- 7) H. Miyazaki, I. Ushiroda, D. Itomura, T. Hirashita, N. Adachi and T. Ota, "Thermal Expansion of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Family Ceramics at a Low Temperature Range", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** [9] 7262-7265 (2008).
- 8) 太田敏孝、山井 巖、「超低熱膨張性セラミックス— $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [NZIP] 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).
- 9) T. Isobe, K. Yusuke, M. Mizutani, T. Ota and K. Daimon, "Pressureless Sintering of Negative Thermal Expansion  $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  Composites", *Mater. Lett.*, **62** 3913-3915 (2008).
- 10) H. Miyazaki, I. Ushiroda, D. Itomura, T. Hirashita, N. Adachi, and T. Ota, "Thermal expansion of hydroxyapatite between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $50^{\circ}\text{C}$ ", *Mater. Sci. Eng. C* **29** 1463-1466 (2009).