

# 超低熱膨張セラミックス“NEXCERA”

## NEXCERA: Ultra Low Thermal Expansion Ceramics

野瀬 哲郎<sup>(1)</sup>

Tetsuro NOSE

高橋 史明<sup>(2)</sup>

Fumiaki TAKAHASHI

中林 正史<sup>(3)</sup>

Masashi NAKABAYASHI

森田 英彦<sup>(4)</sup>

Hidehiko MORITA

小杉 展正<sup>(5)</sup>

Nobumasa KOSUGI

### 抄録

高い比剛性を有する超低熱膨張セラミックス“NEXCERA”を新規に開発した。本材料は、結晶内の熱膨張係数異方性を制御し、多結晶体の平均熱膨張係数をほとんどゼロとすることで、室温近傍の熱的安定性を飛躍的に向上させた酸化物セラミックスで、通常のセラミックスと同様のプロセスで製造可能である。精密機器や光学機器の分野においては、従来よりインバー合金やゼロ膨張ガラス等の低熱膨張材料が用いられてきたが、これらは比剛性(弾性係数を比重で除した値)が低く、また熱的機械的性質の長時間安定性に劣り、経年変化も見られる等の欠点を持っていた。本開発材料では、新規に見出した固溶体結晶相のみからなり、非晶質相を含まない組織とすることにより、これらの点を克服することに成功した。

### Abstract

A new design for an ultra low thermal expansion ceramics, “NEXCERA(Naught EXPansion CERAmics)”, which shows very low thermal expansion, high specific rigidity and high thermal stability at around room temperature has been successfully developed. This poly-crystalline oxide ceramics achieves virtually zero thermal expansion in this temperature range by controlling the thermal expansion coefficient anisotropy in the crystal. Also, it can be produced by the conventional pressure-less sintering method and it requires no special processing, such as crystallization treatment. In the field of precision and optical instruments, low thermal expansion materials such as Invar alloy and low thermal expansion glass have conventionally been used as the structural members of instruments to avoid dimensional fluctuations due to temperature change. However, these materials pose some problems, namely inferior rigidity, unstable thermal and mechanical properties and secular changes. NEXCERA is constructed by the newly developed solid solution crystalline without an amorphous phase that has solved these problems.

### 1. 緒言

一般に、鉄、アルミニウム、プラスチック、セラミックスなどの全ての材料は、温度変化とともに寸法が変わる。それは、材料を構成する原子の振動の振幅が温度の上昇とともに大きくなり、隣り合う原子と原子の間隔が広がることに起因する。

そこで、1mmの1/1 000以下という超精密な加工精度が求められる精密機器や光学機器の分野では、熱による部品の寸法変化を避けるために、低熱膨張金属であるインバー合金<sup>1)</sup>や、低熱膨張ガラス<sup>2)</sup>などが用いられてきた。しかし、これらの低熱膨張材料は、構造部材として重要な比剛性(弾性係数を比重で除した値)が低く、さらに経年変化<sup>3, 4)</sup>もみられるなどの問題を抱えており、温度変化があっても寸法の変化しないゼロ膨張と高い剛性を両立する材料の開発が切望されていた。

表1に代表的な工業材料の熱膨張係数、ヤング率、比重、および比剛性を示す。ファインセラミックスは、化学結合様式が共有性もしくはイオン性の強いことに起因して、一般に金属材料やガラスやプラスチック類と比べて、耐熱性、低比重、高剛性、低膨張、化学的安定性などに優れ、構造材料として潜在的に高いポテンシャルを有している。表1中のファインセラミックスは他材料と比べると比較的低熱膨張で高剛性であり、課題であるゼロ膨張と高比剛性の両立を実現する可能性が最も高い材料系と考えられた。

新日本製鐵では、1985年より構造用ファインセラミックスとしての市場開拓や種々の市場のニーズに応える商品開発及びそれに伴う製造技術開発を行ってきている。商品開発に当たって新日本製鐵は、先述のファインセラミックスの特徴を生かした“高寸法安定性”に着眼した開発を心がけてきた経緯もあり、ゼロ膨張かつ高比剛性

\*<sup>(1)</sup> 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員 工学博士

千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-3128

\*<sup>(2)</sup> 先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員

\*<sup>(3)</sup> 先端技術研究所 新材料研究部 研究員

\*<sup>(4)</sup> 新素材事業部 ファインセラミックス部 マネジャー

\*<sup>(5)</sup> 新素材事業部 ファインセラミックス部

表1 代表的な工業材料の室温における熱的・機械的性質

物質	熱膨張係数 (ppm/K)	ヤング率 (GPa)	比重 (g/cm³)	比剛性(E/ρ) (GPa/g/cm³)
チタン酸アルミニウム	-0.8	5	3.3	1.8
ゼロ膨張ガラス	0.01	90	2.5	36.0
スーパーインバー	0.13	140	8.2	17.1
溶融石英	0.48	73	2.2	33.2
コーディライト	0.5	130	2.5	52.0
インバー	1.2	144	8.2	17.6
サイアロン	1.28	290	3.2	90.6
炭化珪素	2.25	380	3.1	122.6
シリコン(100)	2.54	170	2.3	73.9
アルミナ	5.25	380	3.9	97.4
ジルコニア	6.0	210	6.0	35.0
ガラス	9.0	70	2.5	28.3
炭素鋼	10.7	205	7.9	25.9
アルミニウム	21.6	70	2.7	25.9
ポリエチレン	150	0.1	0.9	0.1

を両立する新規材料の開発に着手した。

開発の目標値は、市場の要請に応えるべく、

- 1) ゼロ膨張ガラスに匹敵する極低熱膨張(熱膨張係数  $\alpha = \pm 0.02 \text{ ppm/K} (= 0.02 \times 10^{-6}/\text{K})$ )および、
- 2) 石英やゼロ膨張ガラスの1.5倍程度の比剛性( $E/\rho > 50 \text{ GPa/g/cm}^3$ )、

の両立とし、更に特殊なプロセスを用いることなく、

- 3) 通常のセラミックスの製造プロセス(成形+焼結)で製造可能なこと、

を目指した。その結果、高い剛性を有する超低熱膨張材料 "NEXCERA"<sup>\*1</sup>を開発することに成功し、既に市場への供給をはじめている。

本報では、まずNEXCERAにおける材料設計と開発材料の特徴を述べ、更に構造部材としての長時間信頼性の評価結果、および開発材の応用展開について紹介する。

## 2. 热膨張係数と弾性係数の複合則の理論的解析

本材料の開発に当たっては、まず定量的な材料設計手法の確立から取り組み、2種類の物質からなる複合材料をモデルに、熱膨張係数のみならず、弾性係数、ポアソン比をも考慮した複合則を理論的に導き出した。そしてゼロ膨張化と高剛性化が両立する組織があることを原理的に確認した上で、その理論を検証する形で実際の材料の開発に結び付けた。

複合材料の熱膨張係数の複合則に関するモデル<sup>5,9)</sup>は多く提唱されているが、本研究では、複合材の弾性係数の推定などで実績のあるEshelbyの等価介在物法<sup>10)</sup>(マイクロメカニクス理論)による熱膨張と剛性の同時推定を試みた。

解析には、異質介在物が球形の粒子であること、および粒子/マトリックスの界面は剥離しないことを仮定した。また、解析に当たって、粒子の相互干渉の影響、すなわち粒子体積分率の効果は、Mori-Tanakaの平均場理論<sup>11)</sup>を応用した。なお、詳しい解析手順に

ついては誌面の関係上割愛するが、図1に解析により得られた熱膨張係数の解析式、および熱膨張係数の解析解の一例を示す。

式中の  $\alpha^C$  は複合材の熱膨張係数テンソル、  $\alpha^M$  と  $\alpha^P$  はそれぞれマトリックスおよび粒子の熱膨張係数テンソル、  $C^P$  と  $C^M$  はそれぞれマトリックスおよび粒子の弾性係数テンソルでそれぞれラーメの定数(それぞれのヤング率 E、ポアソン比 v から計算される)を用いて表せる。また、  $V_f$  は粒子の体積分率、 S は球状粒子を考えた Eshelby テンソル、 I は4階のidentityテンソル、そして  $v^M$  はマトリックスのポアソン比である。

この解析解を用いると、任意の組み合わせの複合材の熱膨張係数が推定できることがわかる。また、図1中の解析例からプラス膨張のマトリックス中にマイナス膨張(すなわち収縮)の粒子を分散させる場合で、ゼロ膨張となる条件の粒子の体積分率が、分散粒子とマトリックスの弾性係数差によって大きく異なることが理解できる。

本研究の目的であるゼロ膨張と高剛性の実現のためには、2相分散の複合材料を仮定した場合は、例えば、ヤング率が大きく、かつ熱膨張係数がマイナスの粒子を少量分散させることが好ましいことがわかる。具体的な推定値は、実際のマトリックス/粒子の物性を式に代入することにより定量的に与えられる。

本理論解析では2相からなる複合材料を仮定して解析を行ったが、本研究ではその解析解を検証する過程で数種のゼロ膨張セラミックスの開発に成功した。しかし、後述するように、一連の開発でゼロ膨張かつ最も高い剛性を実現した本研究での開発材

### 熱膨張係数の複合則の解析

$$\alpha^C = \alpha^M + V_f [A]^{-1} \cdot C^P \cdot (\alpha^P - \alpha^M)$$

$$\text{ここで, } [A] = (C^P - C^M) \cdot [(1 - V_f) S + V_f I] + C^M$$

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 2\mu \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 \\ 0 & 2\mu & 2\mu & 2\mu \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \lambda + 2\mu &= \frac{(1-v)E}{(1+v)(1-2v)} \\ \lambda &= \frac{vE}{(1+v)(1-2v)} \\ 2\mu &= \frac{E}{(1+v)} \end{aligned}$$

$$S = \frac{1}{15(1-v^M)} \begin{bmatrix} 7 - 5v^M & 5v^M - 1 & 5v^M - 1 & 0 \\ 5v^M - 1 & 7 - 5v^M & 5v^M - 1 & 8 - 10v^M \\ 5v^M - 1 & 5v^M - 1 & 7 - 5v^M & 8 - 10v^M \\ 0 & 8 - 10v^M & 8 - 10v^M & 8 - 10v^M \end{bmatrix}$$

### 解析例

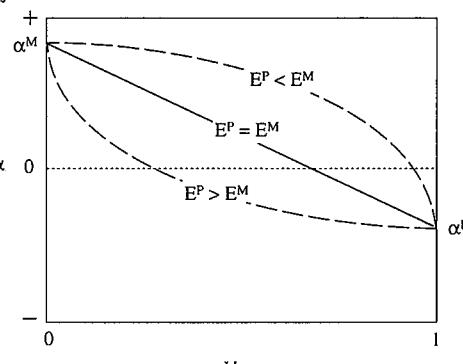


図1 热膨張係数の理論解析解および解析例

\*1 NEXCERAは、新日本製鐵(株)の登録商標。

NEXCERA N113Gは、理論結果を反映すべく2相分離を期待した組成であったが、できた材料は单一固溶体相からなる材料であった。しかし結果的に单一固溶体相が形成されたにもかかわらず、得られた物性は理論の推定値と良く一致していた点は興味が持たれ、今後の研究課題としたいと考えている。

なお、本研究では粒子が分散した系を解析したが、短纖維が分散した系のEshelbyの等価介在物法の解析結果については、文献<sup>12,13)</sup>に詳述されているので参照されたい。

また、この材料開発で導き出した定量的な材料設計手法はセラミックスのみならず金属材料にも原理的に応用可能であり、今後の応用展開が期待される。

### 3. 開発材NEXCERAの特徴

#### 3.1 組成と組織

新規に開発されたNEXCERAは、Li-Mg-Al-Fe-Si-Oの6つの元素が規則的に混ざり合った固溶体結晶のみからなる酸化物系のセラミックスである。固溶体は、実質的に化学式 $Mg_aLi_bFe_cAl_dSi_eO_f$ (式中のaの範囲は1.8~1.9, bの範囲は0.1~0.3, cの範囲は0~0.2, dの範囲は3.9~4.1, eの範囲は6.0~7.0, fの範囲は19~23)で表わされる。

本開発材を用いた部材の一般的な製造フローは、上記の化学組成の範囲となるように原料配合を選定・粉体調製した後、成形、焼結前加工、脱脂、焼結、加工、製品検査を経て製品と成る。実際の製造に際しては、製品形状および製造コストを勘案しつつ最適な製造条件を見出す必要がある。一般に成形には金型を用いた一軸プレス法やCIP法(冷間静水圧プレス法)を用い、焼結は1200~1500°Cの温度範囲にて行われる。本開発材は一般的なセラミックスと同様に常圧焼結法で焼成可能であり、一部のゼロ膨張ガラスに見られる熱膨張率制御のための結晶化処理(アモルファス相中の結晶相の体積比率を制御するための長時間熱処理)などは不要である。

X線回折法を用いた結晶構造解析および透過電子顕微鏡(TEM)、極微小領域電子線回折(スポットサイズ10nm)、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いた微構造解析結果では、開発材は上述の $Mg_aLi_bFe_cAl_dSi_eO_f$ 固溶体の単一結晶相(結晶構造hcp)からなり、直径約1μmの微細な方形の粒形状を呈しており、非晶質相(アモルファス相)等の第二相は観察されていない。図2に代表的なNEXCERA N113G(グレー材)のTEM観察組織写真を示す。粒内

には転位が多く観察された。また、ポアが少ないと組織上の特徴である。

後述する熱膨張係数異方性の平均効果は、およそ結晶粒10個分程度を超えると実現しているものと予想されるが、結晶粒径が約1μmと小さいことから、約10μmを超える範囲でほぼゼロ膨張が実現していると考えられる。一般にセラミックスで転位が多く観察されることは稀であるが、この高転位密度の原因は、結晶内の熱膨張係数異方性により大きな残留応力が結晶粒内に蓄積していることを反映したものと思われる。一般に、粒内に大きな残留応力が残る場合、結晶粒が大きくなると自発的に粒界にマイクロクラックが発生する場合があるが、本開発材の場合、結晶粒径が約1μmと小さいことからクラック発生が抑制されているものと考えられる。なお、方形の粒の生成機構は今後の解明が待たれる。

#### 3.2 材料設計のポイント

代表的な低熱膨張材料であるインバー合金やゼロ膨張ガラスの低熱膨張発現のメカニズムは、前者の場合は自発体積磁気ひずみ<sup>1)</sup>を利用したもので、後者の場合は正膨張のガラス相中に負の膨張の結晶相を熱処理により所定量生成させて、熱膨張係数が小さくなる様にバランスさせたもの<sup>2)</sup>であることが知られている。

本開発材の材料設計のポイントは、原子の振動そのものを押さえ込んでゼロ膨張を実現するのではなく、種類の異なる原子の集合体である結晶において、温度上昇に伴い膨張する方向と収縮する方向が共存するLi-Mg-Al-Fe-Si-O元素からなる酸化物固溶体結晶を新規に見出したことに依るところが大きい。

この固溶体結晶は、個々の結晶内に温度上昇に伴い膨張する方向と収縮する方向が共存するが、その膨張収縮の程度は、組成の連続固溶の範囲内において制御可能である。この固溶体粒子を膨張と収縮が相殺されるようにランダムな向きに焼結させ、多結晶体とした際には、巨視的には熱膨張係数異方性は相殺され、平均熱膨張係数をほとんどゼロとすることが可能となる(図3参照)。さらにゼロ膨張となる温度は固溶体の範囲内にて組成を変えることにより連続的に変えることが可能である。この熱膨張係数異方性は、室温近傍で温度を変化させつつX線回折法により格子定数を測定することにより、確認されつつある。またこの固溶体の採用に加えて、比較的高剛性で知られるα-Cordieriteと同系の結晶構造とすることにより、低熱膨張に加えて高い比剛性を両立することにも成功している。

また、従来材のゼロ膨張ガラスの経年変化がアモルファス相と結晶相の共存に起因し、時間と共にアモルファス相の結晶化が進んでいくために起こると考え、本開発材では、このアモルファス相が残



図2 NEXCERA N113Gの代表的なTEM観察組織

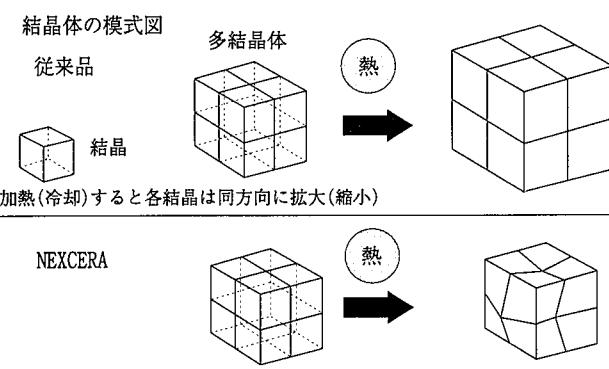


図3 NEXCERAの低熱膨張性の概念図

存しないような組成を選定したことが、熱的安定性を飛躍的に向上させ、経年変化のない材料とすることに繋がっていると考えられる。

従来からも結晶内の熱膨張係数異方性が認められる材料は多く知られているが、膨張する軸と収縮する軸を併せ持つ物質は多くはない<sup>14)</sup>。NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>はそのような物質の典型例であるが、焼成冷却時のマイクロクラック生成により剛性が極めて低いのが現状である。比較的剛性のある低熱膨張材料としては、β-Eucryptite(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>、熱膨張係数は-8~-2ppm/K)<sup>15,16)</sup>やα-Cordierite(2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>、熱膨張係数は0.5ppm/K)<sup>17)</sup>が知られているが、いずれも焼結体とした場合のゼロ膨張と高比剛性の両立には至っていなかった。

### 3.3 室温近傍の特性

低熱膨張材料では、低熱膨張故に熱膨張の測定に高い精度が求められる。本研究では、室温近傍の熱膨張係数の精密測定に、マイケルソン光干渉計を利用した真空理工社製レーザー熱膨張計LIX-1型を用い、低膨張ガラスのレーザー干渉法による線膨張率の測定方法に関するJIS R 3251に準拠して絶対値測定を行った。試験片形状は14×4×4mmとし、レーザー干渉用の反射ミラーに接触する試験片の両端部分は不純物を挟み込む影響を極力防ぐ目的で先端が0.1mm径程度となるように尖らす加工を両端共に施して測定に供した。測定温度範囲は、-150°Cから200°C、昇温速度2°C/minとし、Heガスを測定雰囲気に選んだ。測定一回当たりの分解能は2nmであるが、測定温度範囲で1 000点以上のデータを取り込み、多項式でフィッティングして微分処理することにより、熱膨張係数で±0.02ppm/K以上の測定分解能を確保した。測定は、2本の試験片を用いて2回測定し、平均値で代表させた。

開発材NEXCERA N113Gの代表的な熱膨張収縮曲線を図4に示す。

NEXCERA N113Gの熱膨張収縮挙動としては、低温域(-150°C)から室温近傍までは緩やかに収縮し、室温近傍から高温域(200°C)にわたっては緩やかに膨張する。室温近傍ではほぼゼロ膨張を示し、膨張収縮曲線の極小値(すなわちゼロ膨張となる温度)は組成を変えることにより0°Cから40°Cの範囲で制御可能である。図4の場合は23°Cに曲線の極小値、すなわちゼロ膨張となる点が存在する。20~25°Cにおける代表的な物性値としては、 $\alpha = 0.02\text{ppm}/\text{K}$ である。図5に図4の膨張収縮曲線を微分した曲線、すなわち熱膨張係数の結果を示す。図4同様23°Cにて熱膨張係数がゼロと成っていることがわかる。

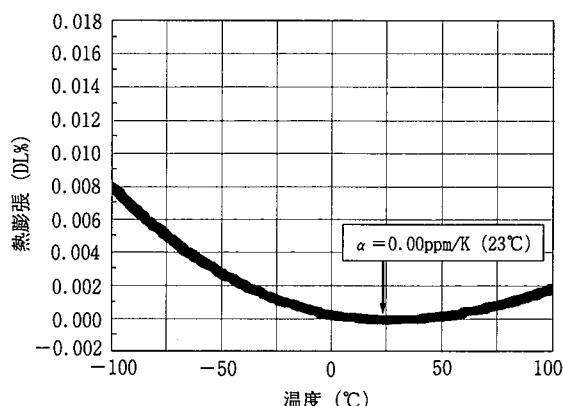


図4 NEXCERA N113Gの熱膨張収縮曲線

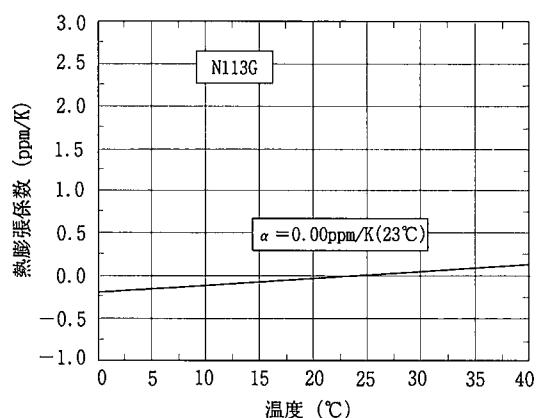


図5 NEXCERA N113Gの熱膨張係数の温度依存性

開発した材料の室温近傍の寸法変化は、長さ1mの棒の例で、1°Cの温度上昇に対して僅かに0.00002mm伸びるだけで、代表的な工業材料との比較では、鉄と比較すると約1/550、低熱膨張金属インバー合金の約1/60、石英の約1/24、さらに、アルミニウムの約1/1 100、ポリエチレンの約1/7 500、と極めて小さい値である。

また、比剛性的測定には、JIS R 1602の超音波パルス法によるヤング率測定とアルキメデス法による比重測定を用いた。NEXCERA N113Gのヤング率はE=120GPa、比剛性は51GPa/g/cm<sup>3</sup>と市販の低膨張ガラスの1.4倍、インバー合金の約3倍と高く、超低熱膨張と高比剛性を両立していることがわかる。

更に焼結体中にボア(気孔)が少なく鏡面研磨も可能であり、研磨後は鏡面としての使用も可能である。微量元素の添加により、白、グレー、グリーン、黒、等のカラーバリエーションも豊富である。なお、色によって物性が大きく変化することはない。

図6にNEXCERA N113G(グレー材)とN113(白色材)および比較材の熱膨張係数、比剛性、および典型的な製造プロセスを示す。また、表2にNEXCERAと比較材の物性表を示す。NEXCERAは低膨張ガラスと比べて、曲げ強さ、熱伝導率は2倍以上の高さを有している。さらに誘電率が小さいことも特徴として挙げられる。

### 3.4 高温の特性

低熱膨張材料に期待される特性は、室温近傍の熱的性質だけではなく、高温域での熱膨張率、強度特性も、高温構造材料としての利用を念頭に置くと不可欠な物性となる。

図7にNEXCERA N113Gおよび比較材の熱膨張曲線を示す。測定にはTMA装置を用いた。NEXCERA N113Gは高温域において

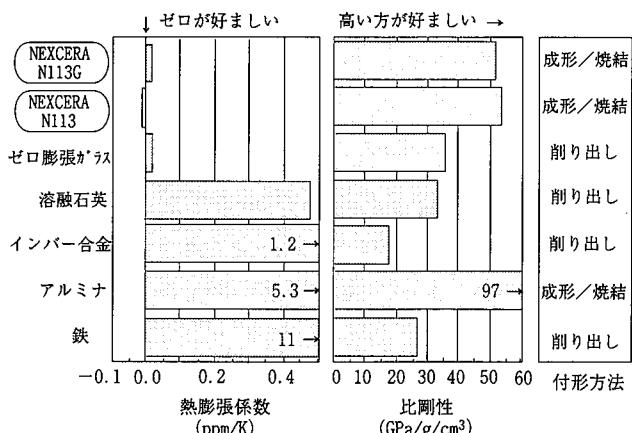


図6 NEXCERA/比較材の熱膨張係数と比剛性

表2 NEXCERA各種物性値(ゼロ膨張ガラスとの比較)

\*: カタログ値

室温(20~25°C)物性	N113	N113G	Zerodur	ULE 7971	試験方法
呈色	白色	グレー	褐色	無色透明	
比重( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	2.37	2.36	*2.53	*2.205	アルキメデス法
ヤング率(E) (GPa)	125	120	*90	*67.6	JIS-R 1602(超音波法)
ボアソン比	0.31	0.30	*0.243	*0.17	JIS-R 1602(超音波法)
比剛性(E/ $\rho$ ) (GPa/g/cm <sup>3</sup> )	52.7	50.8	35.6	30.7	(上記Eと $\rho$ から計算)
曲げ強さ (MPa)	116	185	*約50	*50	JIS-R 1601(4点曲げ)
破壊靭性(K <sub>IC</sub> ) (MPam <sup>1/2</sup> )	1.4	1.3	0.8	—	JIS-R 1607(SEPB法)
硬さ (GPa)	7.6	8.1	6.6	*4.5	JIS-R 1610(ピッカースHV10)
熱膨張係数 (ppm/K)	-0.01	0.02	0.02	0.04	JIS-R 3251(レーザー干渉法)
熱伝導率 (W/(m · K))	3.64	3.49	*1.46	*1.31	JIS-R 1611(レーザーフラッシュ法)
熱拡散率 ( $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s)	2.00	1.88	*0.72	*0.79	JIS-R 1611(レーザーフラッシュ法)
比熱 (J/(g · K))	0.75	0.76	*0.8	*0.77	JIS-R 1611(レーザーフラッシュ法)
電気抵抗 ( $\Omega \cdot m$ )	$2.5 \times 10^{10}$	$8.8 \times 10^{10}$	* $2.6 \times 10^{11}$	* $4 \times 10^9$	4端針法
誘電率(ε)	4.8	4.8	*7.4	—	ブリッジ法1MHz時
誘電損失(δ)	0.004	0.003	*0.015	—	ブリッジ法1MHz時

ドイツ・ショット社製 米国・コニング社製

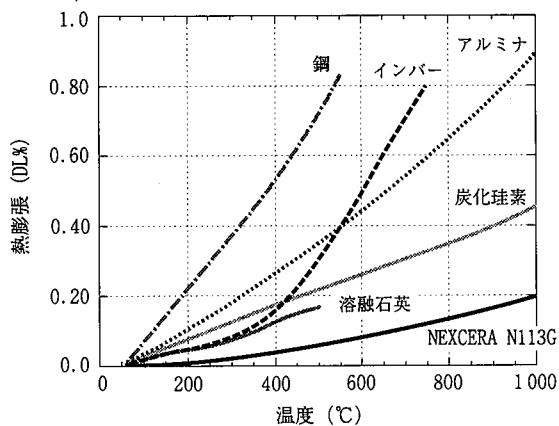


図7 NEXCERA/比較材の高温熱膨張曲線

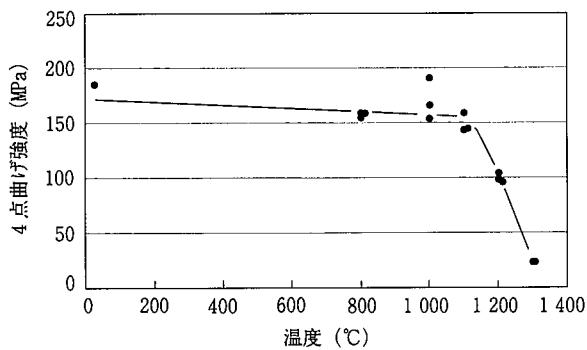


図8 NEXCERA N113Gの高温強度特性

ても比較材と比べて低熱膨張性を維持していることがわかる。1 000°Cまでの平均熱膨張係数は、約2ppm/Kである。また、図8にNEXCERA N113Gの高温強度特性を示す。強度特性はJIS R 1604に準拠し4点曲げで大気中にて評価し、図から明らかなように、室温から1 100°Cの高温域まで強度は維持されており、1 000°C程度の高温での利用も可能と思われる。

### 3.5 機械的性質の長時間信頼性

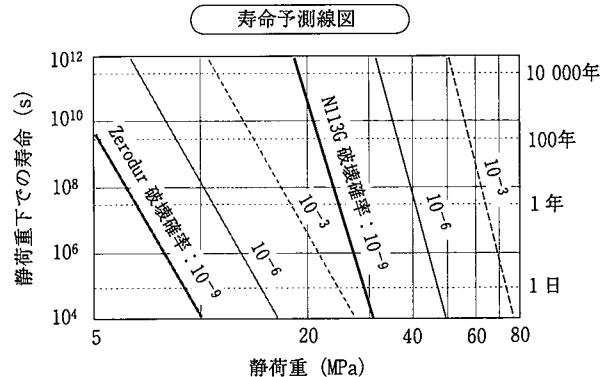
NEXCERAの工業材料としての長時間信頼性の評価も行った。

評価項目は、機械的強度信頼性については累積破壊確率と静荷重下における疲労寿命予測である。曲げ応力下での累積破壊確率はJIS R 1601の4点曲げ法による破壊強度の推定に基づき、また静荷重下の疲労寿命は4点曲げ破壊強度の応力負荷速度依存性より推定した。N113G材の例では、累積破壊確率は尺度母数 $\sigma_0 = 149$ MPa、ワイブル係数14.2のワイブル分布により表すことができる。図9にワイブル統計処理に基づく疲労寿命予測線図を示す。3 × 10<sup>9</sup>s(約100年)で百万分の1の累積破壊確率となる静荷重は30MPa以上と、本開発材N113Gは従来の低熱膨張セラミックス材料を大幅に上回る特性を持つことが明らかとなっている。

### 3.6 热膨張係数の長時間信頼性

一方、熱膨張係数の時間変化を調査する目的で熱処理による加速試験を行った結果、室温～600°Cの温度範囲での熱処理によっても熱膨張係数に変化は無く、N113Gの超低熱膨張性は長時間にわたって安定に確保されることが明らかとなっている。この経年変化の小ささは、開発材が安定な結晶相のみからなり、不安定なアモルファス相を含有しないことに起因していると思われる。

これらの長時間信頼性評価の結果から、本材料は従来の低熱膨張



試料有効表面積: 45.3mm<sup>2</sup>  
表面仕上げ NEXCERA: Ra < 0.2, Zerodur: #100/200 (ASTM) 仕上げ\*  
\*Zerodurの値はショット日本のかタログ値から算出

図9 NEXCERA/比較材の疲労寿命予測線図

セラミックス材料に比較して構造部材としての信頼性が格段に高く、高精度、高信頼性が要求される部位への工業材料として極めて有用なセラミックスであると言える。

#### 4. 応用展開

今後NEXCERAの用途としては、高い加工精度が要求される半導体製造装置や通信・情報産業関連の精密機械、精密治具類、電子部品、光学部品など高い熱的安定性が求められる幅広い用途が見込める。特に低熱膨張に加えて高い剛性が要求される分野、ゼロ熱膨張ガラスではコスト的にも難しかった分野での利用拡大などが期待できる。図10に超低熱膨張セラミックスNEXCERAのサンプルの一例を示す。右上の白色の円盤はN113、左側のグレー色の2枚はN113G、右手前の深いグレー色のサンプルはN113Gのボア(気孔)を無くする処理を施し、鏡面研磨したN113GHである。

新日本製鐵ではすでに、グループ会社であるセラミックスメーカー 黒崎播磨(株)と共同で生産、新日本製鐵が販売するというNEXCERAの量産・拡販体制を確立しており、今後はセラミック

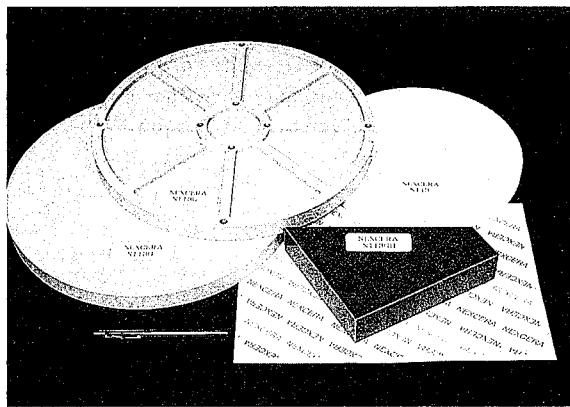


図10 超低熱膨張セラミックスNEXCERAサンプル写真

ス事業の主力材料の一つとして位置づけ、グループの総合力を発揮して市場開拓に取り組んでいく。

#### 5. 結 言

以上、新日本製鐵にて開発に成功した超低熱膨張材料NEXCERAの概要を紹介した。開発材NEXCERAと従来技術の比較まとめを表3に示す。

NEXCERAは超低熱膨張に加えて高い比剛性を有し、さらに熱的・機械的特性の長時間信頼性にも優れることから、今後、精密機器分野や光学機器分野の技術革新を支える素材となっていくことが期待される。

今後も、市場のニーズにより応えるべく更なる特性改善をはかっていく所存である。

#### 参照文献

- 1) Harner, L. L. : Advanced Materials & Process. (5), 31 (1997)
- 2) Partridge, G. : Glass Technology. 35 (3), 116 (1994)
- 3) Berthold III, J. W. et al. : Applied Optics. 15 (8), 1898 (1976)
- 4) Hall, D. B. : Applied Optics. 35 (10), 1673 (1996)
- 5) Kerner, E. H. : Proc. Phys. Soc. Section B. 69, 808 (1956)
- 6) Schapery, R. A. : J. Composite Materials. 2 (3), 380 (1968)
- 7) Budiansky, B. : J. Composite Materials. 4, 286 (1970)
- 8) Rosen, B. W., Hashin, Z. : Int. J. Engng. Soc. 8, 157 (1970)
- 9) Laws, N. : J. Mech. Phys. Solids. 21, 9 (1973)
- 10) Eshelby, J. D. : Proc. Roy. London. A241, 376 (1957)
- 11) Mori, T., Tanaka, K. : Acta Metal. 21, 571 (1973)
- 12) Wakashima, K. et al. : J. Composite Materials. 8, 391 (1974)
- 13) Takao, Y., Taya, M. : J. Appl. Mech. 52, 806 (1985)
- 14) Mehrotra, Y. et al. : Optical Eng. 25 (4), 513 (1986)
- 15) Schulz, H. : J. Am. Ceram. Soc. 57 (7), 313 (1974)
- 16) Xu, H. et al. : J. Mater. Res. 14 (7), 3138 (1999)
- 17) Evans, D. L. et al. : J. Am. Ceram. Soc. 63 (11-12), 629 (1980)

表3 開発材NEXCERAと従来技術の比較まとめ

	本技術 NEXCERA N113G	従来技術①ゼロ膨張ガラス ②インバー合金
低膨張化機構	Li-Mg-Al-Fe-Si-Oの元素からなる固溶体結晶(結晶格子は六方晶系)のみからなる多結晶体で、結晶内熱膨張係数異方性を組成により制御。	①正膨張のガラス相中に負膨張の結晶相を熱処理により所定量生成 ②自発体積磁気ひずみを利用
熱膨張係数(室温)	$\alpha = 0.02 \text{ ppm/K}$ とほぼゼロ膨張。 インバー合金の約1/60と小さい。	① $\alpha = 0.05 \text{ ppm/K}$ とほぼゼロ膨張 ② $\alpha = 1.2 \text{ ppm/K}$
比剛性	51GPa/g/cm <sup>3</sup> とゼロ膨張ガラスの約1.4倍、インバー合金の約3倍と高い。	①35GPa/g/cm <sup>3</sup> ②17GPa/g/cm <sup>3</sup>
長時間信頼性	ゼロ膨張ガラスと比して、静疲労特性 $>10^8$ 倍、熱膨張係数安定性 $>10$ 倍、 経年変化なしと推定される。	①、②共に経年変化あり
製造プロセス	通常のセラミックスと同じ粉末成形+無加圧焼結の安価プロセス利用。	①ガラスを鋳造し結晶化処理後、削り出し ②鋳造後、切削加工
呈色	微量元素添加により、白色、グレー、黒、等の色を選択可能。色変化なし。	①鉛色のみ(色変化なし) ②金属光沢(鏡びやすい)
表面性状	鏡面研磨可能。	①、②共に鏡面研磨可能、②は防錆処理要
適用用途	超精密機器、光学機器、評価機器	精密機器、光学機器、評価機器