



〈技術レポート〉

低熱膨張セラミックス板

T/# 7050-M 「リサライト[®]M」

浜松研究所 MD部門 新機能材料分野 山本光雄

1. はじめに

温度の変化によって物質の体積が変化する現象が熱膨張である。ほとんどの物質は、温度の上昇に伴い構成原子の熱振動の増加により格子が膨張し体積も増加する。金属やプラスチックに比べるとセラミックスの熱膨張は一般に小さいが、温度変化が大きくなる高温下での使用や製品サイズが大きくなる場合、これを考慮する必要が生じる。温度の変化によって生じる熱膨張あるいは熱収縮が、外部あるいは材料内部の物質相互間で拘束されることにより発生する熱応力は、材料の熱衝撃破壊や熱スポーリングの原因となる。脆性材料であるセラミックスは、この熱応力により容易に破壊するという大きな弱点を持っている。熱膨張が小さければ熱応力も小さくなり熱衝撃に強くなる。これがいわゆる低熱膨張材料で、石英ガラスやスポジューメン、コージライトセラミックス、 $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系セラミックス¹⁾など各種の物質が知られている。この低熱膨張という言葉はあいまいで、線膨張係数がアルミナ ($8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) よりすこし小さい $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度の材料で低熱膨張と呼ばれることもあるが、一般的には $2 \sim 3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の線膨張係数を持つ物質をさすことが多い。

今回紹介するリサライトMは、ケイ酸塩に属する β -スポジューメン系の結晶を主成分として、線膨張係数が石英ガラスと同等レベルの低熱膨張セラミックス板で、従来市場に見られなかった大きなサイズの薄板が製造可能であるところに特徴

がある。

2. リサライトMとは

リサライトMは、石英ガラスに匹敵する低い線膨張係数を持つため耐熱衝撃性に優れている。スポジューメン質のセラミックス材料は従来から市場に見られたが、小型の部材がほとんどであっ

表1 リサライトMの諸特性

| 分類 | 項目 | 測定条件 | 単位 | 性能値 |
|-------|---------|----------|--------------------|-----------------------|
| 一般的性質 | 密度 | 室温 | g/cm ³ | 1.8 |
| | 吸水率 | 室温 | % | 12 |
| 機械的性質 | 曲げ強さ | 室温 | MPa | 31 |
| | | 600 熱間 | MPa | 30 |
| | | 800 熱間 | MPa | 29 |
| | | 1,000 熱間 | MPa | 34 |
| | 曲げ弾性係数 | 室温 | GPa | 29 |
| | ピッカース硬度 | 室温 | GPa | 1.4 |
| | モース硬度 | 室温 | - | 5-6 |
| 熱的性質 | 線膨張係数 | 30-400 | 1/ | 0.54×10^{-6} |
| | | 30-600 | 1/ | 0.71×10^{-6} |
| | | 30-800 | 1/ | 0.73×10^{-6} |
| | 熱伝導率 | 25 | W/(m·K) | 0.70 |
| | | 400 | W/(m·K) | 0.71 |
| | | 700 | W/(m·K) | 0.83 |
| | 比熱 | 25 | J(g·K) | 0.8 |
| 400 | | J(g·K) | 1.0 | |
| 700 | | J(g·K) | 1.0 | |
| 電氣的性質 | 誘電率 | 1KHz | - | 25 |
| | | 1MHz | - | 4.3 |
| | 誘電正接 | 1KHz | - | 1.4 |
| | | 1MHz | - | 0.09 |
| | 絶縁破壊強さ | 室温 | kV/mm | 3.5 |
| 体積抵抗率 | 室温 | ·cm | 7×10^{12} | |

た。今回独自の製法により、薄くて大きなサイズの板の製造が可能となり、低熱膨張の特徴を活かした大型部材への適用が可能となった。リサライトMの一般的性質を表1に示す。

2.1 線膨張係数

図1に、代表的な無機材料の線膨張係数を示した。窒化ケイ素 (Si_3N_4) など共有結合性の結晶は結合力が強く熱膨張は小さい傾向がある。これに対し、セラミックスの主要な構成物質である酸化物結晶の熱膨張は、共有結合性の結晶に比べ一般に大きい。ただし、ケイ酸塩のように複雑な構造をもつ結晶の熱膨張は小さい傾向にある。低熱膨張セラミックスの構成結晶としてよく知られているコージライト、 β -スポジューメンなどはいずれもケイ酸塩である。ケイ酸塩結晶は、結合力が強くほとんど膨張も変形もしない $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体と幾種類かの配位多面体から構成される。ケイ酸塩の膨張は、配位多面体の膨張や変形とそれ

に伴う $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体間の結合角度の変化や回転に起因するもので、リサライトはそのスポジューメン ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) を主要構成結晶としたセラミックス材料であり、線膨張係数は石英硝子と同等の $0.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示す。このため石英硝子に替わる材料として高温での測定機器や治具、道具材として有用である。

2.2 耐熱衝撃性

リサライトMは、石英硝子同等の低い線膨張係数を示すことから高い耐熱衝撃性を有する。熱衝撃破壊温度差 ΔT_{max} は次の式で表される²⁾。

$$\Delta T_{\text{max}} = S \cdot (1 - \mu) / E \quad \dots\dots\dots (1)$$

式 (1) にリサライトMの特性値 (S: 曲げ強さ = 30MPa, μ : ポアソン比 = 0.3, E: 曲げ弾性係数 = 29GPa, 線膨張係数 = 0.73×10^{-6}) を代入して ΔT_{max} : 温度差を求めると 990°C が得られた。

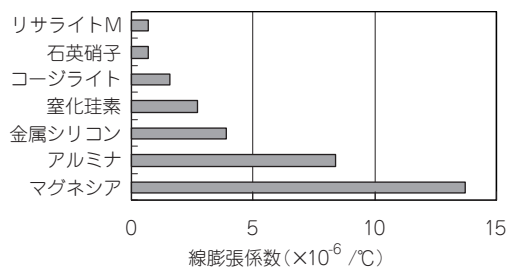


図1 各種材料の線膨張係数

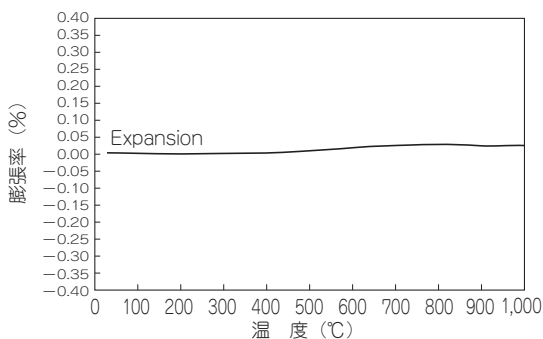


図2 リサライトMの熱膨張曲線

次に、1,000℃から冷水中に投入するスポーリング試験を10回繰り返した時の強度試験結果を、表2に示した。

表2 リサライトMのスポーリング試験結果

| | 試験前 | 1,000℃ - 冷水 10サイクル後 |
|------------|------|------------------------|
| 外 観 | 異常なし | 異常なし |
| 曲げ強さ (MPa) | 32 | 31 |

計算から求められた耐熱衝撃温度とよく一致し優れた耐熱衝撃性が裏付けられた。

2.3 大サイズ平板

セラミックス材においては一部の製品を除いて薄くて大きな板を製造することが困難である。特



写真1 薄くて大サイズのセラミックス板リサライトM

に低熱膨張のセラミックス大板は今まで上市されていない。リサライトMは、厚さ5tで巾900、長さは2,400mmを超えるサイズが製造可能であり、従来の低膨張セラミックスの常識を超えるもので、大型の容器、装置、炉の内張などに使用可能である。

2.4 熱伝導率

各種材料の熱伝導率を図3に示す。

リサライトMは多孔質材料であるため、セラミックス材料中でも非常に低い熱伝導率を持ち、断熱性に優れている。

2.5 遠赤外放射特性

図4に遠赤外放射特性を示した。波長5μm以上で90%以上の高い放射率を示しており、優秀な遠赤外放射材料であることがわかる。炉のマッフル材などに使用すると、均一で効率の良い加熱効果が期待される。

3. その他の特徴

3.1 造形性

リサライトMは幅広い成形方法により製造可能で、押し出し成形、泥漿鑄込み、プレス成形など各種の成形方法の適用が可能である。平板の他に、ロッド、パイプ、あるいは複雑な形状の製作も可能である。

3.2 低発塵

図5に示す装置により、風速0.54m/sの条件下において0.5μm以上の粒子の発生数をパーティクルカウンターにより測定したところ0であった。発塵がないことからクリーンルーム内での使用が可能である。

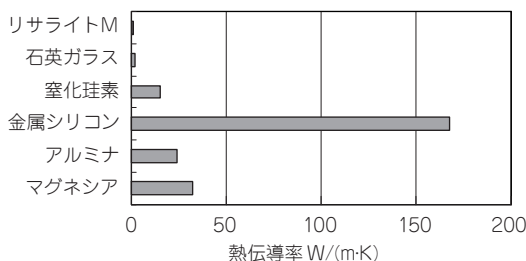


図3 各種材料の熱伝導率

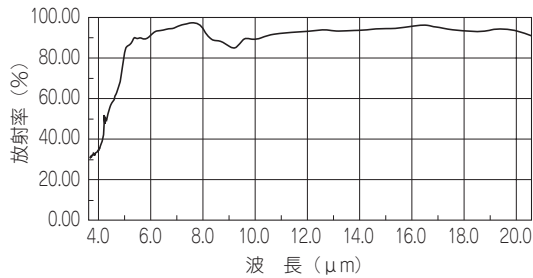


図4 リサライト M の遠赤外放射特性

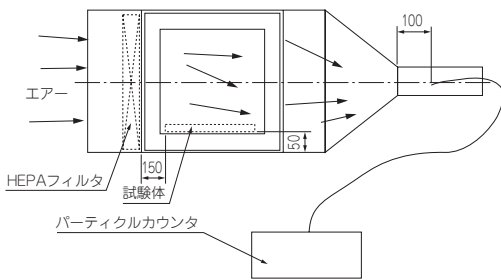


図5 発塵量測定装置概要

3.3 マシナブル

切断砥石によるカッティング、旋盤による切削、ドリルによる孔あけなどの機械加工が可能である。また線膨張係数が小さいという特徴を生かし、亀裂を発生させることなくレーザー加工が可能である。もちろんウォータージェットも使用できる。

4. おわりに

リサライト M は、新しく開発されたスポジューメン系の低熱膨張セラミックス大サイズ平板で、今まで市場になかったユニークな材料である。石英硝子に匹敵する優れた耐熱衝撃性、セラミッ

クス材であることに由来する熱変形に対する安定性はガラス質材料にない特徴で、様々な用途が期待される。クリーン焼成炉内張、精密電子部品焼成用セッター材などである。また原料調合により $0.7 \sim 5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲で自由に線膨張係数を制御して、相手材料の膨張特性にあわせることが可能である。たとえば、金属シリコンと同等の線膨張係数に調整することが可能で、半導体製造装置、計測装置、チップスケールパッケージ (CSP) 用基板などに応用が可能である。

今後もユーザー各位のお役にたてるよう、特性の改良を行っていく所存である。忌憚のないご意見、ご要望等いただければ幸いである。

参考文献

- 1) 太田敏孝, 山井巖, ニューセラミックス, 1, 31 (1995)
- 2) 中山淳, セラミックス, 8, 343 (1973)

筆者紹介



山本 光雄

浜松研究所 MD部門
新機能材料分野 グループリーダー