

負の膨張率を有するZr(MO₄)(PO₄)₂系物質の合成

(東工大) ○機部敏宏

● 研究の背景

装置や機械の高精度化のため、材料の熱膨張制御が必要

● 材料の熱膨張制御の必要性

- <熱による破壊やトラブル>
 - ・建築物・構造物の変形
 - ・急加熱・急冷による容器の破壊
 - ・光学機器の熱膨張による光軸のずれ
 - ・電子機器のパーツのミスマッチ



ナノレベルから巨大構造物まで広い分野で問題化

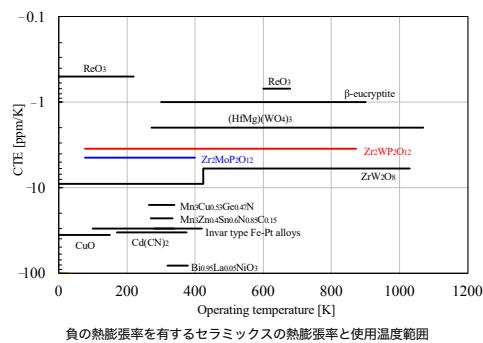


- <対策方法>
 - ・緩衝材や空間の導入（主に建築物等）
 - ・低熱膨張材の使用（主に耐熱容器等）
 - ・パーツの形状の工夫（デバイス）
- ・負熱膨張材の配合（上記で対応できない場合）

正の熱膨張材料 負の熱膨張材料

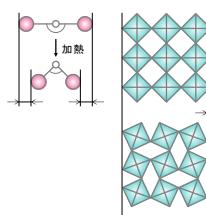
複合化 複合化による熱膨張率の制御

● 負の熱膨張率を有する材料の種類



<発現要因>
赤字：電荷遷移を伴う相転移
青字：磁気体積変動を伴う相転移
黒字：フレームワーク構造

<フレームワーク構造>



● 研究の目的

新規な低熱膨張材料の探索

- ・必要条件：低熱膨張係数と広温度域の両立 → 現在は低熱膨張系数は相転移で、広温度域はフレームワーク構造で、別々に実現
- ・イノベーションに必要な性質：耐熱性、母材の性質を損なわない、低密度、粒径・粒子形状、安価、安全

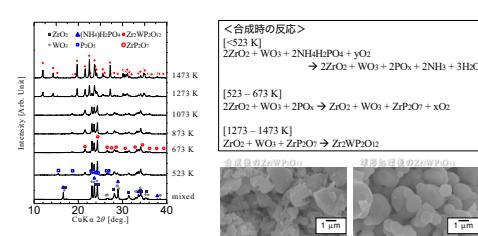
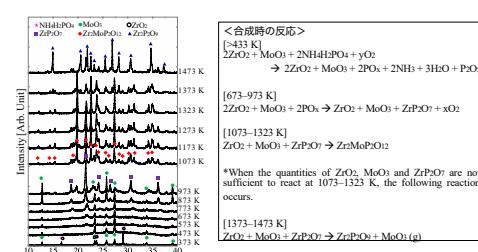
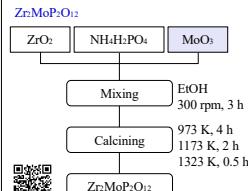
● 研究の内容

Zr(MO₄)(PO₄)₂系酸化物セラミックスの合成とその応用

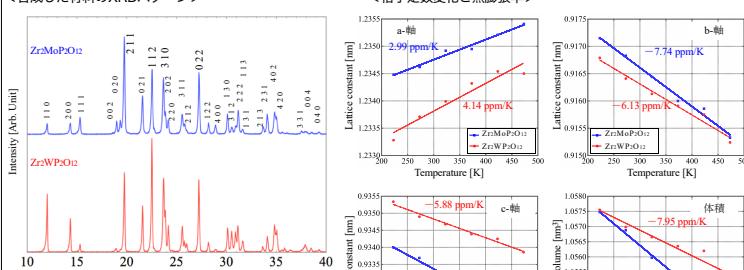
● Zr(MoO₄)(PO₄)₂, Zr(WO₄)(PO₄)₂

M = W, Mo

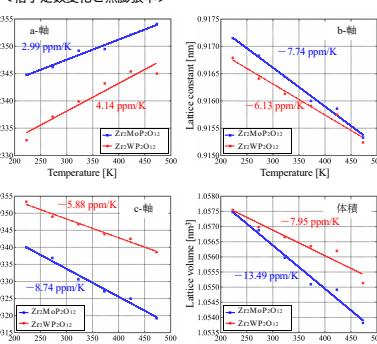
<合成方法>



<合成した材料のXRDパターン>

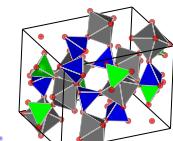


<格子定数変化と熱膨張率>



<焼成体の性質>

	ZrMoP ₂ O ₁₂	ZrWP ₂ O ₁₂
焼結助剤	2 mass% ZnO	0.5 mass% MgO
焼結条件	1173 K, 2 h, in air	1473 K, 8 h, in air
相対密度 [%]	90	94
体積膨張率 (XRD) [ppm/K]	-13.49	-7.95
体積膨張率 (TMA) [ppm/K]	-18.37	-12.81
弾性率 [GPa]	81	63
ボアン比 [-]	0.26	0.23
ピッカース硬さ [GPa]	3.1	4.4
破壊靭性 [MPa · m ^{1/2}]	0.6	2.0



Mater. Res. Bull., 44, 2045-2049 (2009)
Materials & Design, 112, 11-16 (2016)

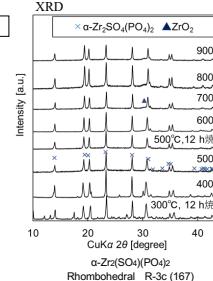
● Zr(SO₄)(PO₄)₂, ZrS_xP₂O_{12+δ}

M = S

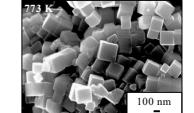
<合成方法>



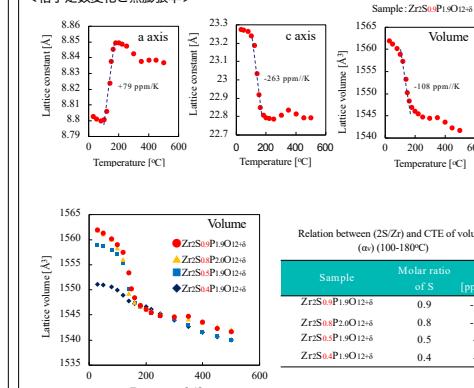
<合成した粒子>



Calculation condition	molar ratio (ideal)
300 °C, 4 h	2 1.8 1.6
400 °C, 4 h	2 1.9 1.2
500 °C, 12 h	2 2.0 0.8
600 °C, 4 h	2 2.0 0.5
700 °C, 4 h	2 1.9 0.5
800 °C, 4 h	2 1.9 0.4
900 °C, 4 h	2 1.9 0.4

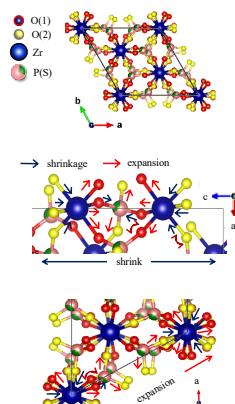


<格子定数変化と熱膨張率>



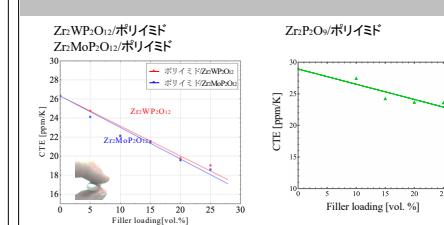
Relation between (2S/Zr) and CTE of volume (αv) (100-180°C)

Sample	Molar ratio of S	αv [ppm/K]
Zr:SO ₄ P ₂ O ₁₂ -d	0.9	-108
Zr:SO ₄ P ₂ O ₁₂ -d	0.8	-102
Zr:SO ₄ P ₂ O ₁₂ -d	0.5	-94
Zr:SO ₄ P ₂ O ₁₂ -d	0.4	-27



● 複合体の作製と熱膨張率

低熱膨張材料／ポリイミド



Filler/matrix界面の応力分布

