

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19360304
 研究課題名(和文) 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物を用いたゼロ膨張セラミック材料の開発
 研究課題名(英文) Development of Zero Thermal Expansion Ceramics using Antiperovskite Manganese Nitrides
 研究代表者
 竹中 康司 (TAKENAKA KOSHI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号： 60283454

研究成果の概要(和文)：熱膨張を自在に制御できる逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3XN を用いて、歪みや欠陥が入りにくく機能が安定する、作製プロセスが簡素である、点で理想的な「単一物質ゼロ膨張セラミック」の開発に取り組んだ。組成最適化により、これまで用いていたゲルマニウムのような高価な元素を使用せず、マンガン、銅、亜鉛、スズなどの安価な元素のみでゼロ膨張を達成した。また、機械特性を評価し、従来の熱膨張制御材料を遙かに超える高い剛性を示すことを明らかにした。上記の成果は工業材料としての高いポテンシャルを示すものである。

研究成果の概要(英文)：Pure-form zero thermal expansion (ZTE) ceramics have been developed using antiperovskite manganese nitrides Mn_3XN , negative thermal expansion of which can be tunable. Such a ZTE material consisting of one material without thermal expansion has advantages compared to ZTE composites currently in use because the grain boundaries are stable against temperature variation and the fabrication process is simple. The low-cost ZTE was achieved without expensive Ge by optimizing chemical compositions. These manganese nitrides exhibit high stiffness; Young's modulus exceeds 300 GPa, much larger than that of typical thermal-expansion compensators. The present results demonstrate high potentiality of this nitride as a practical ZTE material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ゼロ膨張材料、低膨張材料、熱膨張制御、セラミック、逆ペロフスカイト、マンガン窒化物

1. 研究開始当初の背景

ほとんどの固体材料は温度が上がると体積が大きくなる。これが「熱膨張」である。

例えば、10センチメートルの鉄は温度1℃上がると1.2マイクロメートル伸びる。一般的な感覚からすれば僅かではあるが、数ナ

ノ・メートルと桁違いの高精度が求められる半導体デバイス製造など、この程度でも致命的になるケースが産業の至る所に存在する。このため、例えば精密加工機械、半導体製造設備、精密光学機器、高精度計測機器など広汎な分野で、低膨張材料、究極的にはゼロ膨張材料への強い要請がある。近年における産業技術高度化・精密化の進展により、低膨張材料への期待、そしてその市場も、世界的にますます大きくなっている。

もちろん現在でも低膨張材料、ゼロ膨張材料と呼ばれるいくつかの材料が利用されている。従来材料は大別すると、1)鉄系合金材料、2)セラミック材料、3)ガラス系材料、となる。しかし、それぞれが問題を抱えており、用途が限定されているのが実情である。例えば、1)の鉄系材料は、厳密な意味でのゼロ膨張ではなく、究極の精密さが求められる用途には用いられない。また、強磁性体であるため、磁歪や残留磁化などの問題があり、磁場下での利用に大きな制限がある。2)、3)は、マイナスの熱膨張を持つ材料と通常のプラスの熱膨張を持つ材料とを混合した複合材料で、ゼロ膨張特性は1)より優れたものがあるが、強度的に負荷のかかる用途には利用できない、作製プロセスが複雑なため高価である、といった欠点がある。このため、それ自体が熱膨張しない物質だけで形成される「単一物質ゼロ膨張材料」が理想的なゼロ膨張材料として望まれてきた。

2. 研究の目的

このような理想的な単一物質ゼロ膨張を実現する候補が、近年大きな負熱膨張性から注目されている逆ペロフスカイト型マンガ窒化物 Mn_3XN (X : 遷移金属、半導体元素) である。このマンガ窒化物は、線膨張係数 α が -30 ppm/°C を超える巨大な負熱膨張を室温域で示す一方で、構成元素の組み合わせやその比率を変えることにより広い範囲で熱膨張特性を自在に制御できる特性を持つ。本研究の目的は、このマンガ窒化物の「線膨張係数を自在に制御」できる特徴を活かし、この物質を用いて「単一物質ゼロ膨張セラミック材料」を開発することにある。

3. 研究の方法

材料開発に求められる基礎技術として 1) 低コスト実用組成の開発と 2) 機械的性質の評価・向上に取り組んできた。

Mn_3XN は大変柔軟な構造で、 Mn 、 X 、 N 全サイトに様々な元素を固溶可能であることや、 N 欠損が入りやすいことが知られている。特に、2005年の巨大負熱膨張発見 [K. Takenaka and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 261902] 以来の集中的な研究により、 Mn_3XN の機能制御に関する経験則が相当程度蓄積

されている:

- 1) 大きな体積変化には、 X として Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ag 、 In が必要である。
- 2) 体積変化をなまらせて負熱膨張を発現させるには上記元素の一部を 20~70%程度 Ge で置換する必要がある。
- 3) Ge 量が増えるにつれて、緩慢化は顕著になる、すなわち、動作温度域は広がり、負膨張の度合いが小さくなる。また、動作温度は上昇する。
- 4) X サイトの Ge 置換と同時に N サイトを炭素 C で一部置換すると、緩慢化が促進されるとともに動作温度が下がる。 Ge 置換と同時に X の一部を Mn で置換しても、同様の効果がある。
- 5) Mn サイトを一部 Fe で置換すると、負膨張特性が変化せずに、動作温度域が低くなる。
- 6) Ge の代わりに Sn を用いても緩慢化が生じるが、温度幅にして Ge の半分、 $40^\circ C$ 程度である。

これまで熱膨張特性の制御に不可欠であった高価な Ge を使用せずに安価な元素だけで、室温を含む広い範囲で $|\alpha| < 0.1$ ppm/°C を示す組成を開発することを具体的目標に掲げた。そのための探索には、これらの経験的な制御指針を最大限活用するとともに、窒素のノンストイキオメトリ (窒素欠損) と機能の相関にも注目し、窒素含有量制御による熱膨張特性制御も試みた。

一方、ヤング率やビッカース硬度、曲げ強度などの機械的性質は、実用材料、とりわけ構造材料にとっては不可欠の指標であるが、当該マンガ窒化物に関して報告はこれまで皆無であった。そこでまず、ホットプレス炉を用いて緻密な焼結体を得ることから始め、上記の機械的性質の評価、そしてその向上を目指した新たな組成開発の取り組みを行った。

4. 研究成果

(1) 低コスト実用組成の開発

本研究の開始以前に、高価な Ga や Ge を含んでいるため実用組成にはなり得ないものの、 $Mn_{3+x}Ga_{1-x-y}Ge_yN_{1-z}C_z$ において $|\alpha| < 0.5$ ppm/°C 程度の低膨張が実現されていた。そこで、 $Mn_{3+x}Zn_{1-x-y}Sn_yN_{1-z}C_z$ や $Mn_{3+x}Cu_{1-x-y}Sn_yN_{1-z}C_z$ など類似の組成で、同様の探索を行ったが、これまで採用してきた石英管真空封入・ $800^\circ C$ 焼成の条件を固定して組成の最適化を行っても満足のゆく結果は得られなかった。焼成条件見直しの必要性を感じ、石英管真空封入の手法はそのままに、 $800^\circ C$ より高温で焼成したところ、劇的に負熱膨張の度合いが小さくなることを見出し、室温での単一物質

ゼロ膨張を実現した。

例えば $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}_{1-\delta}$ では、800°C 焼成のとき 30~60°C の温度域で $\alpha = -28 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の大きな負熱膨張を示すが、焼成温度 T_s が高くなるにつれて負熱膨張の傾きが小さくなり、950°C 焼成のとき、30~80°C の温度域で $|\alpha| < 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、特に 60~75°C では $|\alpha| < 0.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の低膨張を示す (図 1)。図 2 は、Cu 系において $|\alpha| < 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の低膨張を保ったまま、動作温度域を調整した例である。 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{N}$ では動作温度域がちょうど室温を含む -20~50°C にある。

一般に、高い温度で熱処理すると窒素欠損が生じやすい。実際、窒素量分析の結果、焼成温度 T_s の上昇とともに窒素欠損量 δ が増大することが確認された (図 1 挿入図)。そこで、実用化を見据えたガスフローでの合成における焼成条件と窒素含有量ならびに機能の相関を調べた。その結果、窒素欠損量を通じて熱膨張特性を調整することが可能であり、例えば $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}_{1-\delta}$ の場合には焼成法によらず欠損量 δ がおよそ 0.2 でゼロ膨張に

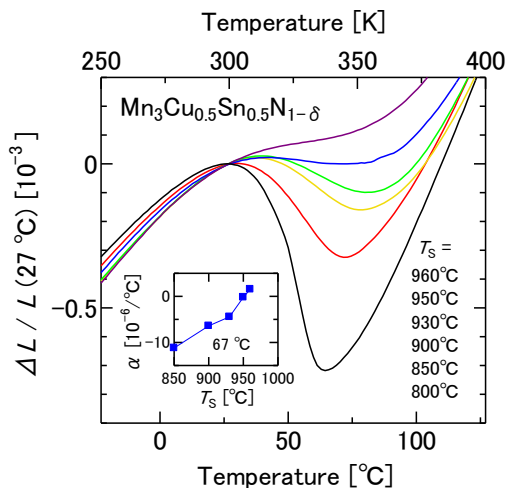


図 1

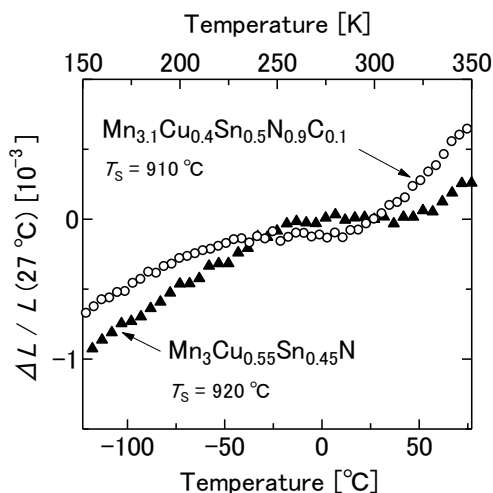


図 2

なることが明らかになった。窒素欠損量はガスフロー焼成時の温度や窒素分圧の調整という簡便な方法で制御でき、また機能の再現性にも優れている。

(2) 機械的性質評価

典型的な負熱膨張・ゼロ膨張組成である $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ や $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ はじめ様々組成の Mn_3XN について、ヤング率やビッカース硬度などの機械特性を評価し、最大でヤング率が 300 GPa、ビッカース硬度が 600 に達することを確認した。 Mn_3XN は侵入元素である窒素を含むものの、基本的には合金の範疇に分類されるが、少なくとも負熱膨張・ゼロ膨張組成では、機械的性質は金属的でなく、むしろセラミックス的 (brittle) であることが示された。

ZrW_2O_8 に代表される酸化物系の負熱膨張材料の場合、W-O などの強固な共有結合からなる熱膨張の小さい構造と、余分なスペースを消すように働く (例えば横フォノンモードなどの) ダイナミックな構造変化、この 2 つにより負熱膨張が生じる。つまり、構造中に強固な部分とそうでない部分の両方が存在しており、このことが全体のヤング率が大きくならない要因と考えられる。

(3) 負熱膨張と局所歪みの相関

マンガン窒化物 Mn_3XN の負熱膨張性は、元々温度幅にして 1°C 以内で生じる急峻な体積変化を、X サイトに Ge や Sn を置換することで緩慢にして実現されたものである。それゆえ元素置換による緩慢化のメカニズムは、熱膨張特性の制御にとって本質的に重要な情報である。本研究により、この緩慢化と局所構造における歪が密接に関係していることが明らかになった。

典型的な負熱膨張組成である $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ では中性子回折の PDF 解析により、体積変化に緩慢化が生じている $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ では立方晶平均構造のなかに、 Mn_3GeN が示すのと同じ正方晶構造が局所的に現れることが確認された。また、XAFS による局所構造解析でも、 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ において負熱膨張を示す温度域で Ge 近傍の構造異常が観測された。上記の実験結果は、 Mn_3XN の熱膨張特性制御には、局所構造の理解と制御がきわめて有効であるという、新しい指針を提示するものである。

(4) 巨大磁歪の発見

磁場下での熱膨張特性を評価する過程で、 Mn_3CuN が最大で 2000 ppm に達する巨大な磁歪を発見することを発見した。この磁歪は、熱弾性形マルテンサイト変態に伴う双晶バリエーションの磁場による再配列、いわゆる強磁性形状記憶効果、として理解される。

磁歪の特性を決定するのが「結晶磁気異方

性」である。大きな結晶磁気異方性が存在し、磁気モーメントが特定の方向に向く性質が強くなることで磁歪が生まれる。したがって、結晶磁気異方性の起源は磁歪材料の特性を向上させることに直結する重要な情報である。d 軌道が半占有に近く大きな磁気異方性が期待できない Mn で、かつ結晶構造の異方性 ($c/a=0.985$) もホイスラー合金 (最大で $c/a=0.9$ に達する) に比べ小さいにもかかわらず、どうして巨大な磁歪が出現するか、疑問が残る。Mn₃CuN における結晶磁気異方性の起源には、現在ホイスラー合金などをアクチュエータ材料として応用する際に最大の課題とされている「小さな駆動力」を克服する手がかりが含まれている可能性があり、これら合金をはじめとする磁歪研究にとって大いなる刺激となっている。同時にこの成果は、マンガン窒化物の機能性材料としての大きな潜在性を示すものとして注目される。

(5) 展望

本研究 3 年間の取り組みにより、低コストの実用組成という、単一物質ゼロ膨張セラミック材料を実現する上での最重要課題が解決された。また、はじめて機械的性質が調べられ、300 GPa を超える大きなヤング率を有することが明らかになった。未だセラミック焼結の技術で改善する余地があるものの、工業材料としての高いポテンシャルを示すことができた点で大きな前進であった。開発されたゼロ膨張セラミック材料は、単一物質であるがゆえに窒化物特有の硬さが最大限に発揮された高信頼性、高強度、安価なゼロ膨張材料として、これまで難しかった力学的に大きな負荷のかかる精密プロセス分野はじめ、今後の広汎な実用が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① 竹中康司, 単一物質ゼロ膨張セラミックの開発, 高圧ガス **47**(4) (2010) 252-255 査読無
- ② Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, “Mechanical Properties of Metallic Perovskite Mn₃Cu_{0.5}Ge_{0.5}N: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material”, Journal of the American Ceramic Society **92**(12) (2009) 2999-3003 査読有
- ③ K. Takenaka, T. Inagaki, and H. Takagi, “Conversion of magnetic structure by slight dopants in geometrically frustrated antiperovskite Mn₃GaN”, Applied

Physics Letters **95**(13) (2009) 132508 (3 pages) 査読有

- ④ J. Matsuno, K. Takenaka, H. Takagi, D. Matsumura, Y. Nishihata, and J. Mizuki, “Local structure anomaly around Ge dopants in Mn₃Cu_{0.7}Ge_{0.3}N with negative thermal expansion”, Applied Physics Letters **94**(18) (2009) 181904 (3 pages) 査読有
- ⑤ K. Takenaka and H. Takagi, “Zero thermal expansion in a pure-form antiperovskite manganese nitride”, Applied Physics Letters **94**(13) (2009) 131904 (3 pages) 査読有
- ⑥ 竹中康司, 単一物質ゼロ膨張セラミックの開発, 工業材料 **57**(8) (2009) 40-42 査読無
- ⑦ 竹中康司・浅野和子, 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn₃CuN の磁歪, あたりあ **48**(3) (2009) 105-110 査読有
- ⑧ S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, and S. Shamoto, “Local Lattice Distortion in Giant Negative Thermal Expansion Material Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN”, Physical Review Letters **101**(20) (2008) 205901 (4 pages) 査読有
- ⑨ K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, “Magnetostriction in Mn₃CuN”, Applied Physics, Letters **92**(16) (2008) 161909 (3 pages) 査読有
- ⑩ K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa, and H. Takagi, “Negative thermal expansion in Ge-free antiperovskite manganese nitrides: Tin-doping effect”, Applied Physics, Letters **92**(1) (2008) 011927 (3 pages) 査読有
- ⑪ S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shamoto, “Magnetovolume effect in Mn₃Cu_{1-x}Ge_xN related to the magnetic structure: Neutron powder diffraction measurements”, Physical Review, B **77**(2) (2008) 020409(R) (4 pages) 査読有
- ⑫ 竹中康司, マンガン窒化物を用いた単一物質ゼロ膨張材料の開発, Material Stage **8**(4) (2008) 1-3 査読無
- ⑬ 藤田麻哉・藤枝俊・西野洋一・土谷浩一・福田隆・竹中康司・貝沼亮介・深道和明, 希少・有害元素代替のための 3d 多元系機能材料の開発研究, 日本金属学会誌 **71**(10) (2007) 876-884 査読有

[学会発表] (計 22 件)

- ① 竹中康司・稲垣哲也・中村吉伸・岸本昭・高木英典, 逆ペロフスカイト型マンガン

- 窒化物の機械的性質，日本金属学会 2010年春期(第145回)大会，2010.03.30，筑波大学（つくば市）
- ② 飯久保智・稲垣哲也・竹中康司・高木英典・樹神克明・社本真一・松林和幸・上床美也，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物における磁気秩序の圧力効果，日本物理学会 第65回年次大会，2010.03.22，岡山大学（岡山市）
- ③ 芝山隆史・竹中康司・児玉謙司・中村哲也・木下豊彦，X線MCD法で見る逆ペロフスカイト型化合物の磁性状態，日本物理学会，第65回年次大会，2010.03.22，岡山大学（岡山市）
- ④ 竹中康司，負熱膨張性マンガン窒化物による熱膨張制御，ナノテクノロジービジネス推進協議会・材料分科会シンポジウム，2009.10.16，教育会館（東京都千代田区）
- ⑤ 小澤篤・稲垣哲也・竹中康司，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果に対する窒素欠損効果，日本物理学会 2009年秋季大会，2009.09.25，熊本大学（熊本市）
- ⑥ 宮田裕大・美馬一馬・山口良輔・山崎篤志・東谷篤志・室隆桂之・竹中康司・小澤篤・稲垣哲也・今田真，軟X線光電子分光による $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ の電子状態の研究，日本物理学会 2009年秋季大会，2009.09.25，熊本大学（熊本市）
- ⑦ 久留島康輔・小澤篤・稲垣哲也・竹中康司・小山司・森茂生，高分解能TEM法による $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ の局所構造解析，日本物理学会 2009年秋季大会，2009.09.25，熊本大学（熊本市）
- ⑧ 竹中康司，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気-構造相関，ワークショップ「第2回次世代窒化物討論会」，2009.08.28，東北大学（仙台市）
- ⑨ 竹中康司，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気-構造相関，日本鉄鋼協会磁場フォーラム「相変態に及ぼす磁場効果の解明と磁気エネルギー評価」，2009.06.4-6，東京ステーションコンファレンス（東京都千代田区）
- ⑩ 森茂生・小山司・吉留和弘・久留島康輔，浅野和子・竹中康司， $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ における磁歪と磁区構造，日本物理学会 第64回年次大会，2009.03.27-30，立教大学（東京都豊島区）
- ⑪ 中村哲也・浅野和子・竹中康司・児玉謙司・木下豊彦，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN のXMCD解析，日本物理学会 第64回年次大会，2009.03.27-30，立教大学（東京都豊島区）
- ⑫ 竹中康司・浅野和子・小澤篤，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の窒素欠損効

- 果，日本物理学会第64回年次大会，2009.03.28，立教大学（東京都豊島区）
- ⑬ 竹中康司，負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張制御材料の開発，日本設計工学会 特別講演と設計フォーラム「レアメタルの現状」，2008.11.21，名城大学（名古屋市）
- ⑭ 竹中康司・浅野和子，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN における巨大磁歪，日本金属学会 2008年秋期(第143回)大会，2008.09.23-25，熊本大学（熊本市）
- ⑮ 久留島康輔・浅野和子・竹中康司・森茂生，高分解能TEM法による $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ の局所構造解析，日本物理学会 2008年秋季大会，2008.09.20-23，岩手大学（盛岡市）
- ⑯ 飯久保智・樹神克明・竹中康司・高木英典・瀧川仁・社本真一，マンガン逆ペロフスカイトの結晶・磁気構造，日本物理学会 2008年秋季大会，2008.09.20-23，岩手大学（盛岡市）
- ⑰ 稲垣哲也・竹中康司，微量元素置換による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁性制御，日本物理学会 2008年秋季大会，2008.09.20-23，岩手大学（盛岡市）
- ⑱ 浅野和子・竹中康司，逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気-構造相関，日本物理学会 2008年秋季大会，2008.09.20-23，岩手大学（盛岡市）
- ⑳ 竹中康司・高木英典，マンガン窒化物を用いた単一物質ゼロ膨張セラミックス，日本金属学会 2008年春期(第142回)大会，2008.03.27，武蔵工業大学（東京都世田谷区）
- ㉑ 浅野和子・小山佳一・竹中康司， Mn_3CuN の磁歪，日本物理学会第63回年次大会，2008.03.25，近畿大学（東大阪市）

〔図書〕(計1件)

- ① 藤田麻哉・西野洋一・土谷浩一・竹中康司・深道和明，3d遷移金属系材料の機能発現による元素代替，レアメタルの代替材料とリサイクル（シーエムシー出版，2008）

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：電流制御素子又は電圧制御素子を構成することを用途とする材料、電流制御素子、及び電圧制御素子

発明者：竹中康司

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許

番号：特願2009-215899

出願年月日：平成21年9月17日

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：金属－セラミックス複合材料およびその製造方法

発明者：渡邊雅幸・石井守・下嶋浩正・
竹中康司・高木英典

権利者：太平洋セメント株式会社，独立行政
法人理化学研究所

種類：特許

番号：特許第4332615号

取得年月日：平成21年7月3日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://kenpro.mynu.jp:8001/Profiles/0005/0000532/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 康司 (TAKENAKA KOSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60283454