

## <熱測定応用の頁>

# フラッシュ法によるセラミックスの熱伝導率及び比熱容量測定に関するラウンドロビンテスト

Round-robin Test on Thermal Conductivity and Specific Heat Capacity Measurements of Ceramics by Frash Method

三 橋 武 文

## 1. はじめに

ファインセラミックスは多様な応用が期待されているが、その際に克服すべき課題の一つとして、機械的、熱的、化学的特性の評価法の遅れが指摘されている。このような状況を踏まえて、日本ファインセラミックス協会においてファインセラミックスの材料特性の試験・評価方法の規格の統一ならびに標準化の推進のための試験研究が1986年度から開始された。熱伝導及び比熱（容量）試験方法については広く普及しているフラッシュ法に焦点を絞り、1987年から3年計画で、試験研究が進行中である。この研究はJIS化に必ずしも直結するものではなく、試験結果を踏まえてJIS化委員会で改めて検討されるはずである。ここでは今までの試験結果<sup>1)</sup>について紹介したい。

## 2. 試験実施機関と試験装置

1987年度試験実施機関：JFCC、京セラ、日立、日産、試験装置：キセノンフラッシュ(1)、レーザーフラッシュ(3)、1988年度実施機関：JFCC、京セラ、日立、真空理工(依頼測定、大面積試料のみ)、理学電機(同)、マックサイエンス(同)、試験装置、全てレーザーフラッシュいずれも市販装置が用いられた。なお、試験の結果のとりまとめは無機材研が担当した。

## 3. 試験試料

1987年度：無酸素銅（比較試料）、高熱伝導性SiC焼結体（日立・ヒタセラム101、密度：3190 kg m<sup>-3</sup>）、AlN焼結体（徳山ソーダ・シェイバル、密度：3240 kg m<sup>-3</sup>）、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体（旭ガラス・セラロイN-600、密度：3160 kg m<sup>-3</sup>）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体（京セラ・A-473、密度：3530 kg m<sup>-3</sup>）、ZrO<sub>2</sub>（京セラ・Z-201N、密度：5980 kg m<sup>-3</sup>）、1988年度：上記試料並びにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>透明焼結体（日碍・ハイセラム、密度：3970 kg m<sup>-3</sup>）、試料半径：

\* 無機材質研究所：つくば市並区1-1 〒305

5 mm（標準）、10、12.5、15 mm（大面積試料）、厚み：0.5-6 mm

## 4. 試験項目

1987年度：上記焼結体の比熱容量及び熱伝導率に関して、(1) 測定試料の厚みの影響、(2) 試料の表面荒さの影響、(3) 温度センサーとしての熱電対と赤外線検出器の比較、1988年度：熱拡散率（熱伝導率）測定に関して、(1) パルス幅の補正と試料の厚み依存性、(2) 透光性試料の測定、(3) 受光膜の検討、(4) 大面積試料の測定、(5) 比熱容量及び熱拡散率の温度依存性の予備的評価（問題点の抽出）

## 5. 試験方法

### 5.1 熱拡散率

測定原理はParker等の1次元（無限平板）モデルを採用し、熱拡散率 $\alpha$ は次式から求める。

$$\alpha = 0.1381 L^2 / t_{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $L$ は試料の厚みで、 $t_{1/2}$ は試料裏面の温度履歴曲線の最大値の半値時間である。1987、1988年度の試験では熱損の影響を考慮しなかった。1987年度はパルス幅の影響も無視した。1988年度においては、厚みの異なる銅試料のデータから(2)式を利用してパルスの重心 $t_g$ を求めて、パルス幅を補正した。

$$t_{1/2} = (0.1388 / \alpha) L^2 + t_g \quad (2)$$

### 5.2 比熱容量

室温における比熱容量の絶対値( $c_p$ )は銅を比較試料とし、受光板（グラッシーカーボン）をグリースで試料に接着する方式により求めた。温度測定は熱電対で測定し、真の温度上昇は熱履歴曲線（減衰領域）の外挿（指数関数）から評価した。

### 5.3 熱伝導率

熱伝導率 $\lambda$ は密度、熱拡散率、比熱容量の積から求めた。フラッシュ法では熱伝導率は2次データになるので本文では紹介しない。

## 6. 試験結果

### 6.1 比熱容量

室温における絶対値測定：試料の厚みの影響に関しては、4 mm厚の試料の場合に再現性が比較的良好であり、Table 1に示す結果を得た。各機関の測定値を比較すると、データは10%以内で一致した。他の厚さの試料に関しては、キセノンフラッシュ法では光の反射による側面加熱によると思われる影響を強く受けたが、レーザーフラッシュ法では1-4 mmの範囲での厚み依存性は3%以内であった。

温度依存性：2 mm厚のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>につ

Table1 フラッシュ法による比熱容量の評価試験結果

|                                | 比熱容量/kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |        |
|--------------------------------|------------------------------------------|--------|
|                                | 測定値                                      | 文献値    |
| SiC                            | 0.694 - 0.671                            | 0.6736 |
| AlN                            | 0.760 - 0.726                            | 0.7381 |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 0.680 - 0.637                            | 0.7113 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.842 - 0.760                            | 0.7789 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.469 - 0.450                            | 0.4550 |

⑧ 試料の厚み：4 mm，測定温度：室温，4 機関の結果（平均値）の最大値と最小値を記載，文献値は 300 K における純粋物質の値

いて温度依存性を評価した。受光膜に白金ペーストを使用すると，500℃以上では文献値からの偏りが顕著になった。黒色試料（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）の場合でも受光膜（黒鉛）を塗布しないと文献値からの偏りがかなり大きくなった。

## 6.2 熱拡散率

試料の厚さの影響：2 mm以下の厚さになると，いずれの試料も測定値は低くなる傾向を示した。特に，熱伝導率の高い SiC，AlN については著しく低下した。パルス幅補正することによりある程度改善されたが，Fig. 1, 2 に示されているように，なおかなりの厚み依存性が観測された。キセノンフラッシュはレーザーフラッシュと比較して，厚み依存性が大きく値も低めであった。

試料の表面仕上げの影響：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について # 200，# 400 研削仕上げ，1 μm ダイヤモンド研磨の 3 種類の表面仕上げを行い，黒鉛微粒子を塗布して測定したが，表面仕上げの差による影響は認められなかった。

測温方法：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について TC1 法（50 μm<sup>φ</sup> 熱電対，銀ペースト，接着），TC2 法（50 μm<sup>φ</sup> 熱電対，Cu スパッター，溶接），IR 法の差を検討した。TC1 法は IR 法より 20% 程度低い値を示したが TC2 法と IR 法の結果はほぼ 3% 以内で一致した。

受光膜等による影響：Fig. 1, 2 に示すように，熱伝導率の高い SiC と AlN の測定値は 40% 程度データがばらついた。この原因は今のところ明かにされていない。一方，熱伝導率が悪い試料ほど試料の厚みや測定機関による偏りが小さく，比較的良好な再現性が得られた。

透光性による影響：透明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の測定値の再現性は良かったが，AlN は既述したように大きくばらついた。

温度依存性：Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，ZrO<sub>2</sub> について室温から 1400 K までの温度依存性が測定されたが，測定結果はいずれも 10% 以内で一致した。

大面積試料：装置メーカーに依頼した熱収束法（絶対測定）及び熱発散法（比較測定）による SiC の測定結果は  $1.281 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  に対して全て 5% 以内で一致した。

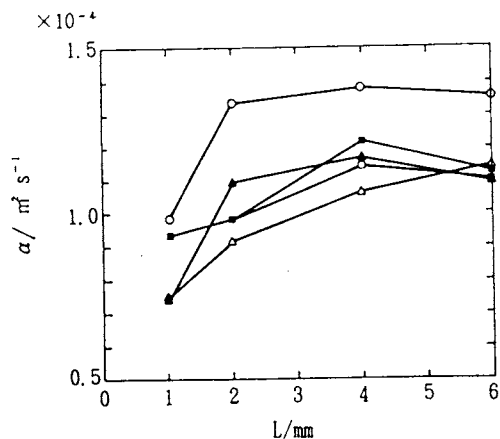


Table1 SiC 焼結体の熱拡散率

○：黒鉛塗布（A機関），□：Au スパッター＋黒鉛塗布（B機関），□：黒鉛塗布（B機関），△：Au スパッター＋黒鉛塗布（C機関），▲：黒鉛塗布（C機関），測定温度：室温，A，B機関：IR 測定，C機関：TC2 測定

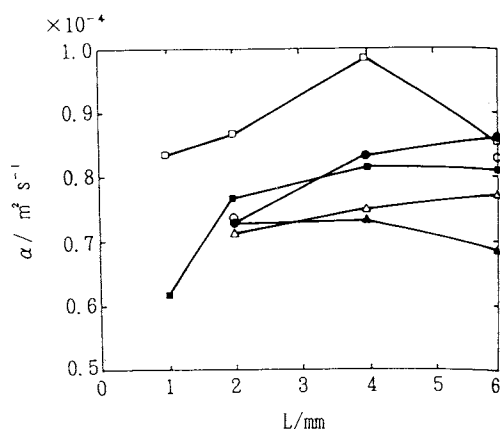


Table2 AlN 焼結体の熱拡散率

○：黒鉛塗布（A機関），●：Au スパッター＋黒鉛塗布（A機関），□：照射面 Au スパッター＋黒鉛塗布，□：両面 Au スパッター＋黒鉛塗布，△：黒鉛塗布（C機関），▲：Au スパッター＋黒鉛塗布（C機関），測定温度：室温，A，B機関：IR 測定，C機関：TC2 測定

## 7. 本年度の計画

SiC や AlN の測定値が大きく変動する原因と各試料の比熱容量・熱拡散率・熱伝導率の高温測定に関する測定条件・熱損補正が検討され，さらに，3 年間の試験結果が総括される予定である。

## 文 献

- 1) 昭和62年度石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書(通産省工業技術院委託), 日本ファインセラミックス協会, 1988; 昭和63年度同報告書, 同, 1989.
- 2) M.W.Chase, *et al.* JANAF Thermochemical Table, 3d ed., 1985.