(4) 針状結晶の成長速度は主に SiO(g) の生成量に依存する。特に SiO(g) の生成と液相の組成に関与する反応温度及び Cu の添加量が針状結晶の形態と収量に影響を与えると考えられた。

(5) 最大の長さ方向の成長速度は約 $100 \mu\text{m/min}$ であった。

謝 辞 この研究を行うに当たり、御教示をいただいた名古屋工業技術試験所、奥田 博第 5 部長並びに適切な助言をいただいた田端英世主任研究官に深く感謝致します。

文 献

- 1) M.E. Washburn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **46**, 667-71 (1967).
- 2) D. Taylor, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **72**, 319-21

- (1973).
- 3) 東 伸行, 山田 留, 林 宏, 窯協, **86**, 20-27 (1978).
- 4) ゲ・ヴェ・サムソノフ “非金属窒化物” 日ソ通信社, (1971), p. 48.
- 5) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, 窯協, **83**, 490-96 (1975).
- 6) 鈴木弘茂, 保坂卓男, 窯協, **75**, 111-19 (1967).
- 7) W.R. Ryall and A. Muan, *Science*, **165**, 1363-64 (1969).
- 8) K. Sugiyama, Y. Takahashi and S. Motogima, *Chem. Lett.*, 363-66 (1975).
- 9) R.E. Kerk and D.F. Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Vol. 12, Inter Science, (1954) p. 364.
- 10) T. Lyman et al., “Metals Handbook”, Vol. 8, Am. Soc. Met., (1973) p. 294, 298, 315.
- 11) 猪股吉三, セラミックス, **12**, 655 (1977).
- 12) W.D. Kingery, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, Inc., (1960) p. 424.

実験・技術・調査報告・Report

Y_2O_3 焼結体の熱拡散率の測定

佃 康 夫

((株) 日立製作所 中央研究所)

本研究は、レーザーフラッシュ法によってち密な Y_2O_3 焼結体の熱定数、特に熱拡散率及び熱伝導率を求めることを目的とするものである。

焼結温度 2270°C (2543 K)、露点 -36°C (237 K) の水素ふん囲気中の焼結で得た相対密度 100% の黒色 Y_2O_3 焼結体を測定試料として使用した。熱定数測定装置は、三鬼エンジニアリング社製の TPL-18 型であり、波長 $0.6943 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$ レーザーを試料の加熱用光源として用いた。測定温度が 900°C (1173 K) 以下の場合には、直径 0.05 mm のクロメル・アルメル熱電対を用いて試料の温度変化を測定した。測定温度が 900°C (1173 K) 以上の場合には、光高温計を用いて試料の温度変化を測定した。測定温度として 20° , 150° , 1025° 及び 1800°C (293 , 423 , 1298 及び 2073 K) を選んだ。

上記温度域における黒色 Y_2O_3 焼結体の熱拡散率は、それぞれ 8.3×10^{-2} , 6.9×10^{-2} , 1.6×10^{-2} 及び $2.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ (8.3×10^{-6} , 6.9×10^{-6} , 1.6×10^{-6} 及び $2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) であった。これらの熱拡散率から算出した熱伝導率は、それぞれ 7.5×10^{-2} , 4.2×10^{-2} , 1.1×10^{-2} 及び $1.4 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$ (31.7 , 17.6 , 4.60 及び $5.86 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$) であった。上記の黒色 Y_2O_3 焼結体の熱伝導率は、文献値よりやや大きい値であった。この差異を明らかにするために、文献値の場合に用いられるような白色 Y_2O_3 焼結体の 20°C (293 K) における熱伝導率を測定した結果、文献値に示された $4.7 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$ ($19.7 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$) に近い $5.0 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$ ($20.9 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{deg}$) を得た。これから、本測定による熱伝導率が文献値より高いのは本測定における Y_2O_3 試料として、黒色焼結体を使用したことによるものであり、黒色焼結体の熱伝導率は、白色体より高いことが分った。

(1978 年 3 月 13 日受付)

Measurement of Thermal Diffusivity for Y_2O_3 Sintered Bodies

Yasuo TSUKUDA

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji-shi 185)

The thermal diffusivity and conductivity of dense Y_2O_3 sintered bodies are measured by the laser flash method. The Y_2O_3 specimens were obtained as follows: Y_2O_3 green compacts were sintered at 2270°C (2543 K) in an H_2 (d.p. -36°C (237 K)) atmosphere. The sintered pieces were black and had a 100% relative density. The apparatus for measuring the thermal properties was the TLP-1800 model made by Sanki Engineering Co., Ltd. An $Al_2O_3-Cr^{3+}$ laser (λ : 0.6943 μm) was used as the light source. A chromel-alumel thermocouple was used to detect temperature changes on the upper surface of the Y_2O_3 specimens at below 900°C (1173 K), and an optical pyrometer was used at above 900°C (1173 K). The measured temperature range was 20~1800°C (293~2073 K).

The thermal diffusivities at 20°(293), 150°(323), 1025°(1298) and 1800°C(2073 K) for a black specimen were 8.3×10^{-2} (8.3×10^{-6}), 6.9×10^{-2} (6.9×10^{-6}), 1.6×10^{-2} (1.6×10^{-6}) and 2.1×10^{-2} cm^2/s (2.1×10^{-6} m^2/s), respectively. The thermal conductivities calculated from the above mentioned data for the same temperature range were 7.5×10^{-2} (3.1), 4.2×10^{-2} (17.6), 1.1×10^{-2} (4.60) and 1.4×10^{-2} $cal/cm \cdot s \cdot deg$ (5.8 $J/m \cdot s \cdot deg$), respectively. The thermal conductivities in this experiment were larger than those previously reported. The thermal conductivities of a white Y_2O_3 specimen, which is generally used, was measured to investigate the above difference. The thermal conductivity of the white Y_2O_3 specimen at 20°C (293 K) was 5.0×10^{-2} $cal/cm \cdot s \cdot deg$ (20.9 $J/m \cdot s \cdot deg$) and is nearly equal to the data reported elsewhere. This fact suggests that the difference is due to the black Y_2O_3 specimen and the thermal conductivity is larger than that of a white Y_2O_3 specimen. [Received March 13, 1978]

1. 緒 言

Y_2O_3 の熱的性質に関する報告^{1),2)}は、これまでに多数行われてきた。既報の熱定数は、純度及び相対密度 99% 以下の白色焼結体を通常の方法で測定することによって得られたものである。しかし、従来の測定方法には、(1) 測定試料の純度が低く、不純物の影響が考えられる、(2) 相対密度 99% 以下の試料に関する測定値を、相対密度 100% の試料に相当する値に換算する間接的測定の欠点が挙げられる。また、これまでに測定試料として黒色 Y_2O_3 を使用した例はみられない。

純度 99.9% 以上、相対密度 100% の黒色焼結体の熱拡散率をレーザーフラッシュ法³⁾によって測定し、参考として白色焼結体の熱拡散率も同時に測定した。

2. 実 験

2.1 測定試料

Y_2O_3 焼結体試料の色調は焼結ふん囲気によって異なり、高露点水素ふん囲気中で焼結した Y_2O_3 試料は無色透明体であるが、低露点水素ふん囲気中で得られた試料は黒色体であり全く透光性がない。したがって、無色透明の Y_2O_3 試料を使用してレーザーフラッシュ法により、熱拡散率を測定すると試料の下面から上面へ熱が伝

導により伝わると同時にふく射も関与するので、正確な熱拡散率を得ることができない。そこで、無色透明体を用いる測定では試料の下面にカーボン膜を塗布してレーザー光を吸収させるが、1000°C (1273 K) 以上では塗膜のはく離の問題が起こる。黒色焼結体を使用する場合にはこの問題を避けることができる。なお、黒色 Y_2O_3 焼結体の短波長側における光の吸収端は、波長 0.7 μm 以上にあり本測定で使用するレーザー光 (波長 0.6943 μm) は、全く透過しない。

黒色 Y_2O_3 試料は下記の方法によって作製した。平均粒径 2~4 μm 、純度 99.99% の Y_2O_3 粉末を 10 t/cm^2 (9.8×10^8 Pa) の圧力で成形したのち、露点 -36°C (237 K) の水素中、2270°C (2543 K) の温度で 2 時間焼結した。試料の表面を平滑にするために、320~600 番のサンドペーパーで研磨し、鋳物板上で 1200 番のアルミナの砂かけを行ったのち、ピッチ板上で酸化セリウムによるピッチラップ研磨を行った。レーザーの照射面が直径 9 mm の円形であるため、 Y_2O_3 試料の直径も 9 mm とし、厚さを 1.55 mm とした。黒色 Y_2O_3 試料の密度は、水中置換法によって求めた。

比較のために白色 Y_2O_3 焼結体も作製した。黒色焼結体と同じ原料粉末を用い、同じ成形圧力で成形したのち

露点 20°C (293 K) の水素中、2200°C (2473 K) の温度で2時間焼結して白色焼結体を得た。この試料の相対密度は99.9%であり、寸法は、直径9 mm、厚さ1.38 mmであった。レーザー光の吸収をよくするために、上記白色 Y_2O_3 試料の下面にコロイダルカーボンの薄膜を塗布した。

2.2 熱定数測定装置

レーザーフラッシュ法の特徴として、(1) 測定に要する時間が短く、0.1 秒以下である、(2) 小さい試料でも測定できるなどが挙げられる。フラッシュ法による熱定数測定装置は、キセノンランプを使った Parker ら⁵⁾の装置以来、種々の改良が加えられ今日のレーザーを光源とする方法に至っている。本報告で使用した装置は、三鬼エンジニアリング社製の TPL-18 型であり、光源に $Al_2O_3-Cr^{3+}$ レーザー (波長 0.6943 μm) を使用した。20° (293), 150° (423), 1025° (1298) 及び 1800°C (2073 K) を測定温度とした。上記装置の概略を図1に記す。

Fig. 1. Schematic view of the experimental apparatus for measuring thermal diffusivity and conductivity of Y_2O_3 specimens.

- 1: Optical detector
- 2, 12: View window
- 3, 9: Preamplifier
- 4: Heater
- 5: Furnace case
- 6: Synchroscope
- 7: Specimen
- 8: Reflector
- 10: Chromel-alumel thermocouple
- 11: Laser beam
- 13: Vacuum valve
- 14: Laser head

本装置による熱拡散率の測定方法は、下記のようなである。まず、 Y_2O_3 試料の下面をレーザーによって瞬間的に加熱し、試料上面の温度変化をメモリスコープに記録する。測定温度が 900°C (1173 K) 以下の場合には、上記の温度変化を試料上面に銀ペーストで貼付した直径 0.05 mm のクロメル・アルメル熱電対によって検出する。上記熱電対による温度の測定精度は、0.1% 以上であった。測定温度が 900°C (1173 K) 以上の場合には、測定精度が 0.5% 以上の光高温計によって検出する。次に、上述のようにして得られた試料上面の温度変化の曲線から熱の拡散時間を読み取り、下記の式から熱拡散率と熱伝導率を算出する。

今、試料の厚さを l cm(m)、密度を d g/cm³ (kg/m³)、比熱を C_p cal/mol·deg (J/mol·deg)、試料上面の温度が試料上面の最大上昇温度の 1/2 に達するまでの時間を t s とすれば、熱拡散率 α cm²/s (m²/s) 及び熱伝導率 K (cal/cm·s·deg) (J/m·s·deg) は、それぞれ下記のように表される。

$$\alpha = 0.139 l^2/t \quad (\alpha = 1.39 \times 10^{-5} l^2/t) \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} K &= \alpha d C_p = 0.139 d C_p l^2/t \\ (K &= \alpha d C_p = 5.82 \times 10^{-2} d C_p l^2/t) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

2.3 測定試料の厚さ

レーザーフラッシュ法による熱定数測定用試料の厚さを決める場合には、レーザーの照射時間に比べてレーザーによって与えられた熱が試料下面から上面へ拡散する時間を長くとらなければならない。その理由として、(1) 熱伝導率 K を表す前記の (2) 式は、レーザーによって瞬間的に試料へ熱が与えられることを前提条件として導入されていること、(2) 試料上面の温度を検出するために熱電対を使用する場合には試料上面の温度変化は、瞬間的にメモリスコープに表示されるものではなく、0.5 ms のタイムラグが認められることが挙げられる。上記のタイムラグは、測定試料の特性には無関係なものであり、温度の検出装置固有の性質に起因するものである。したがって、試料があまり薄く熱の拡散時間が短い場合には前記 (1) 式が使えず、かつ温度検出系のタイムラグの熱伝導率に与える影響が大きくなる。しかし、試料の厚さが大きい場合には試料側面から熱が放逸するので、正しい熱拡散率が得られなくなる点も配慮しなければならない。

上述のような理由から、下記のような方法でレーザーの照射時間を調べた。図1に示す装置において、測定試料を装置から取り除くことによってレーザーヘッドから照射したレーザー光を直接、装置の最上部にあるオプティカルパイロメーターで受光した。受光したレーザー光強度の時間的変化をメモリスコープでとらえた結果、照射時間は 1 ms であることが分った。これから、熱拡散時間を 10~15 ms 以上にすればよいことが分り、

Fig. 2. Changes of temperatures on the black Y_2O_3 sintered body at 20°C (293 K) and 150°C (423 K) (laser flash method).

*: Measured at the upper surface of a specimen.

Fig. 3. Changes of temperatures on the black Y_2O_3 sintered body at 1025°C (1298 K) and 1800°C (2073 K) (laser flash method).

*: Measured at the upper surface of a specimen.

測定試料の厚さを 1.55 mm に定めて熱拡散時間を測定した。その結果、図 2 及び 図 3 に示すように 16~48 ms の熱拡散時間が得られ、上記の目標である 10~15 ms 以上を達成することができた。

3. 結果と考察

黒色 Y_2O_3 試料の 20°, 150°, 1025° 及び 1800°C (293, 423, 1298 及び 2073 K) における試料上面の温度変化は、図 2 及び図 3 のようであった。図から熱拡散時間を得、この t を前記 (1) 式に代入し、熱拡散率として、 8.3×10^{-2} (20°C), 6.9×10^{-2} (150°C), 1.6×10^{-2} (1025°C) 及び $2.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1800°C) (8.3×10^{-6} (293 K), 6.9×10^{-6} (423 K), 1.6×10^{-6} (1298 K) 及び $2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (2073 K)) を得、図 4 に示した。上記の熱拡散率及び既報の比熱を前記 (2) 式に代入し、熱伝導率として 7.5×10^{-2} (20°C), 4.2×10^{-2} (150°C), 1.1×10^{-2} (1025°C)

Fig. 4. Relation between thermal diffusivities and temperatures for black Y_2O_3 sintered body (laser flash method).

Fig. 5. Relation between thermal conductivities and temperatures for black Y_2O_3 sintered body (laser flash method).

1: Measured in this experiment.

2: From paper¹⁾.

Fig. 6. Changes of temperatures on the white Y_2O_3 sintered body at 20°C (293 K) (laser flash method).

*: Measured at the upper surface of a specimen.

及び 1.4×10^{-2} cal/cm $\cdot$ s $\cdot$ deg (1800°C) (31.4(293 K), 17.6(423 K), 4.61(1298 K) 及び 5.86 J/m $\cdot$ s $\cdot$ deg (2073 K)) を得た。これらの熱伝導率の値は、図 5 から明らかなように文献値¹⁾よりやや高いが、温度変化の曲線は類似の傾向を示している。図 5 において熱伝導率は、500°C (773 K) までは激減するが、900°C (1173 K) 以上で穏やかに増加している。上述の本測定値が文献値より高いという現象は、主として試料の色調の相違に起因するものと推測した。そこで、白色の Y_2O_3 試料を使用して黒色 Y_2O_3 試料と同様の測定を室温で行い、図 6 に示す結果を得た。図から熱拡散時間 t を得、これを (1) 式に代入し α の値として 5.5×10^{-2} cm 2 /s (5.5×10^{-6} m 2 /s) を得た。この結果から白色 Y_2O_3 試料の熱伝導率は、 5.0×10^{-2} cal/cm $\cdot$ s $\cdot$ deg (20.9 J/m $\cdot$ s $\cdot$ deg) であり、文献値である 4.7×10^{-2} cal/cm $\cdot$ s $\cdot$ deg (19.7 J/m $\cdot$ s $\cdot$ deg) に近いことが分った。この事実は、熱伝導率に関する本測定値と文献値の差異が白色 Y_2O_3 試料であるか黒色 Y_2O_3 試料であるかによって生じることを示唆している。

4. ま と め

ち密な Y_2O_3 焼結体の 20~1800°C (293~2073 K) の温度域における熱拡散率と熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって求め、下記の結果を得た。

(1) 黒色 Y_2O_3 焼結体の 20°, 150°, 1025° 及び 1800°C (293, 423, 1298 及び 2073 K) における熱拡散率は、それぞれ 8.3×10^{-2} , 6.9×10^{-2} , 1.6×10^{-2} 及び 2.1×10^{-2} cm 2 /s (8.3×10^{-6} , 6.9×10^{-6} , 1.6×10^{-6} 及び 2.1×10^{-6} m 2 /s) であり、同温度域における熱伝導率は、白色 Y_2O_3 焼結体に比べて高く、それぞれ 7.5×10^{-2} , 4.2×10^{-2} , 1.1×10^{-2} 及び 1.4×10^{-2} cal/cm $\cdot$ s $\cdot$ deg (31.4, 17.6, 4.61 及び 5.86 J/m $\cdot$ s $\cdot$ deg) であった。

(2) 上記熱伝導率の値は、文献値よりやや大きい値を示したが、この差異は、測定方法の違いによるものではなく黒色試料 (本測定) と白色試料 (文献) の違いによるものであることが分った。

文 献

- 1) Y.S. Touloukian, "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials", Thermophysical Properties Research Center, Purdue University, Vol. 4, 550 (1970).
- 2) Y.S. Touloukian et al., "Thermophysical Properties of Matter", The TPRC Data Series, Vol. 10, 407 (1973).
- 3) 佃 康夫, 牟田明徳, 窯協, 84, 585 (1976).
- 4) M. Murabayashi et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 6, 657 (1969).
- 5) W.J. Parker et al., *J. Appl. Phys.*, 32, 1679 (1961).

ノート・Note

As-Se, Ge-Se 及び Ge-S 系ガラスの 転移温度での自由体積

鈴木 傑・高橋 実・小林 種雄

(名古屋工業大学 窯業技術研究施設)
(1977 年 12 月 14 日受付)

Free Volume of Glasses in the System As-Se, Ge-Se and Ge-S at the Transition Temperature

Suguru SUZUKI, Minoru TAKAHASHI and Taneo KOBAYASHI

(Ceramic Engineering Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Tajimi-shi 507)

[Received December 14, 1977]

著者らは前に As-S 系を中心としたガラスの自由体積を測定し報告した¹⁾。Simha と Boyer の定義²⁾による方法で求めたが、その結果はほぼ一定値、0.1 付近の値に集まること分った。これは有機高分子の多くのものと

数値的に近い値でもあった。そこで今回も同じカルコゲン元素の Se と As, Se と Ge 及び S と Ge との組み合わせによるガラスについて自由体積を調べてみた。これらのガラスは、イオン結合性が Pauling の電気陰性