

# 方形波 펄스 加熱에 의한 BaOTiO<sub>2</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub> 系列의 熱物性值 測定에 관한 研究

A Study on the Measurement of Thermophysical Properties of BaOTiO<sub>2</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub> Series by a Single Rectangular Pulse Heating

車 京 玉\*, 張 熙 錫\*, 李 興 周\*\*  
K. O. Cha, H.S. Chang, H. J. Lee

## ABSTRACT

In this study, thermophysical properties of the ceramic dielectrics such as BaOTiO<sub>2</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub>, were measured by a single rectangular pulse heating method. The values of thermal diffusivities, specific heats, and thermal conductivities were measured as a function of temperature range from room temperature to 1300k. The measured thermal properties of one group of ceramic material were compared with those of other group and discussed in detail in connection with the chemical composition. Thus, some criteria for thermal design with the electric-electronic ceramic material were proposed.

## 記 號 說 明

$a$  : 熱擴散係數 (cm<sup>2</sup>/s)  
 $B_0$  : Biot 數 (=  $W_0 l / k$ )  
 $B_l$  : Biot 數 (=  $W_l l / k$ )  
 $B_r$  : Biot 數 (=  $W_r r_0 / k$ )  
 $C$  : 比熱 (cal/g°C 혹은 J/gK)  
 $F_0$  : Fourier 數 (=  $at / l^2$ )  
 $F_\delta$  : 펄스幅  $\delta$  에 의한 Fourier 數 (=  $a\delta / l^2$ )  
 $H_0(H)$  : 輻射熱流束 (cal/cm<sup>2</sup>s)  
 $k$  : 熱傳導率 (cal/cms°C 혹은 W/mK)  
 $l$  : 試料의 두께 (cm)  
 $M$  : 比熱補正係數

$r_0$  : 試料半徑 (cm)  
 $T$  : 絕對溫度 (K)  
 $T_0$  : 初期絕對溫度 (K)  
 $t$  : 時間 (s)  
 $W_x = 4 \epsilon_x \sigma T_0^3 (x=0, l, r)$   
 $x$  : 試料後面으로부터 距離 (cm)  
 $\alpha$  : 輻射熱損失 파라메터  
 $\beta$  : 輻射熱損失 파라메터  
 $\gamma_0$  : 試料의 半徑, 두께比 (=  $r_0 / l$ )  
 $\delta$  : 加熱方形波펄스의 時間幅 (S)  
 $\epsilon_x$  : 放射率 ( $x=0, l$ )  
 $\sigma$  : Stefan-Boltzmann 常數 (W/cm<sup>2</sup> K<sup>4</sup>)  
 $\theta$  : 溫度上昇 (K)

\* 正會員, 明知大學校 工科大學 機械工學科

\*\* 正會員, 陸軍士官學校 兵器工學科

$\theta_{const}$  : 輻射熱損失이 없을 경우 試料後面(中心)의 最高上昇溫度(°C)

$\theta_{max}$  : 輻射熱損失이 있을 경우 試料後面 中心의 最高上昇溫度(°C)

(H) : 無次元溫度上昇 [=  $\theta / (H_0 l / k)$ ]

$\rho$  : 密度(g/cm<sup>3</sup>)

## 1. 緒 論

高度技術은 力學的, 知的, 感覺的 및 生理的 機能을 가진 材料를 要求하고 있다. 즉 從前技術에서 要求하고 있는 機械的 性質 뿐만 아니라 電氣的 性質, 磁氣的 性質, 光學的 性質, 熱的 性質, 放射能的 性質 및 化學的 性質을 要求하게 된 것이다. 이러한 要求를 充足시킬 수 있는 材料로써 現在 가장 많은 主目을 받고 있는 것이 바로 세라믹材料인 것이다. 물론 名稱도 단순하게 세라믹材料라고 부르지 않고 高度技術세라믹(High technology ceramics), 뉴세라믹(New ceramics), 파인세라믹(Fine ceramics), 高性能性세라믹(High performance ceramics), 高級세라믹(Advanced ceramics) 등으로 分離呼稱되고 있으며, 이는 여러가지 性質에 있어서 廣範圍한 값들을 나타내고 있기 때문이다.

특히 에너지 問題에 관한 技術的 對策을 위하여서는 材料의 熱的特性的 糾明에 관한 研究가 時急하다. 그 理由는 新素材에 대한 利用面에서도 보다 高溫과 보다 低溫 쪽으로 擴大使用하고 있기 때문이다. 또 하나는 材料의 熱的性質의 必要性으로써 熱絕緣用인 保溫材와 耐火斷熱材 또는 熱傳達用인 熱交換器를 비롯하여 電子材料, 機械構造用, 化學反應裝置用 및 原子爐核融合用 등에 이용되고 있는 세라믹材料의 性能을 直接 決定하는데는 熱物性值가 가장 重要한 性質이기 때문이다. 그러나 新素材의 熱物性에 관한 測定은 대단히 複雜하고 어려운 實驗中의 하나로 취급되고 있다. 從來 定常法에는 試料가 比較의 기다란 棒을 要求하였으며, 定常狀態에서도 熱源이 試料의 後面에 도달 될때까지 오랜 시간이 걸렸

다. 또한 實際 實驗測定時 周圍의 熱攪亂의 影響을 받아서 精密한 試料의 熱物性에 대한 測定值를 얻기까지는 상당한 熟練을 必要로 하였다. 그 原因은 여러가지가 있지만 熱絕緣의 完全한 材料가 없다는 것이 커다란 要因이었다. 그렇지만 近年 新素材에 대한 開發이 活潑하게 시작되면서부터 利用面이 보다 加혹한 條件쪽으로 擴大되어 熱傳達用機器 設計法上은 말할 것도 없이 材料 開發에서도 廣範圍한 熱物性值를 신속 正確하고 편리한 測定의 必要性이 產業體 및 學界 등으로부터 增幅하고 있는 實情이다. 더욱 實驗裝置에 관한 眞空技術도 高眞空에 의한 良好한 熱絕緣이 얻어지면서 材料의 熱物性值의 測定法에 대한 研究가 活潑히 進行하여지고 있다.

最近 이들의 研究 特徵을 살펴보면 펄즈加熱, 스텝加熱 및 周期的加熱인 非定常法을 進적으로 使用하므로써 定常法加熱法과 比較해도 여러가지 利點이 있다는 것을 알 수 있다. 즉 測定時間이 매우 짧고, 試料가 작아졌다는 것(直徑 10 mm 정도, 두께가 몇 mm 정도)이다. 또한 高溫 혹은 低溫에 대한 測定도 容易하다는 것이 共通의인 점이다.

1863年 Ångström<sup>1),2)</sup>는 周期的 加熱에 의해서 準定常狀態의 溫度波로부터 直接 熱擴散係數를 求하였으며, 그後 많은 사람들에<sup>3-5)</sup> 의해서 이 方法을 改良시켰다. 특히 Tanasawa<sup>6)</sup>는 濕物質에 應用하여 溫度句配에 따른 水分移動을 防止함으로써 熱擴散係數의 測定에 成功하였다고 發表하였다. 이 周期的 加熱法의 原理는 準定常狀態에 도달했던 固體內部의 傳達溫度波와 被加熱面의 溫度波의 位相差 또는 振幅比로부터 求하고 있지만 最近의 裝置<sup>6)</sup>는 周期的加熱源을 電子빔(electronic beam)으로 바꾸어 溫度波의 位相差를 그러서 熱擴散係數를 求하는 方法을 따르고 있다. 한편 이 方法의 特徵은 주로 900°C 以上の 高溫域 測定에만 적합하고 測定時間이 迅速하다는 점이다. 그러나 實驗裝置의 設置費用이 많이 들고, 精密度도 떨어진다고 하였다.

펄즈加熱法은 1961年 Cutler<sup>7)</sup>가 처음으로 考案하였다. 그는 긴 金屬棒의 한 斷面に 電

氣抵抗發熱板를接觸시킨 후 그棒에 콘덴서(condenser)로부터 펄스電流를 通하게 하여金屬의 熱擴散係數 測定을 試圖하였다. 이 方法은 電氣抵抗이 적은 金屬만이 使用할 수 있다는 것이 결점이었지만, 계속해서 同年에 Parkes<sup>8)</sup>는 試料上에 閃光(flash)을 利用한 펄스加熱法을 發表하였다. 이 方法은 非定常法과 定常法의 結점을 큰 幅으로 改善시켰다. 즉 測定時間이 몇 數秒로 짧은 것이 우수한 점이며, 그후 많은<sup>9~13)</sup> 사람들이 이 方法으로 實驗해 왔으나 強烈한 加熱光源을 要求하므로써, 最近에는 레이저빔(laser beam)이 이용되고 있다.<sup>14)</sup>

閃光源을 사용할 경우 實驗裝置의 費用은 많이 들지 않지만 精密度에서는 만족스럽지 못하였다. 특히 實驗의 正確度を 올리기 위하여서는 강한 레이저빔이 사용되면서 固體빔의 直徑이 큰 것을 必要로 하기 때문에 裝置의 價格이 비싸다는 것이 短點이다.

한편 Cape<sup>15)</sup>는 最初로 스텝加熱法을 發表, 이 方法에 의해서 圓筒型 試料를 순간적으로 誘導加熱시켜서 試料의 熱擴散係數를 測定하였지만 測定の 精密度가 正確하다고는 믿기 어려웠다. Cown<sup>16)</sup>도 스텝加熱法은 그다지 有望한 測定方法이 못된다고 하였다. 반면 Kumada<sup>17)</sup>는 스텝加熱法으로 時間에 의한 溫度比로부터 熱物性值의 測定方法을 提示하여 測定裝置를 開發하므로써 짧은 時間內 高溫領域까지 測定할 수 있음을 보였다. 그러나 非金屬이나 耐火物과 같은 熱傳達率이 낮은 特殊材料에는 測定이 不適當하였다. 이런 불편한 점들을 조금이라도 줄이기 위하여 Kobayashi<sup>18)</sup>는 廣範圍한 材料들을 測定할 目的으로 스텝函數狀 加熱法을 理論적으로 檢討하고 그 原理에 따라 測定裝置를 改良하여 測定結果를 얻었다. 이 方法도 역시 非定常熱源 加熱法으로 測定時間이 매우 짧으면서 試料 熱物性值를 求할 수 있었다. 그러나 比熱을 求하는데는 標準試料를 使用해서 熱擴散係數의 測定과 마찬가지로 方法으로 操作을 몇 차례씩 反復해야만 했다.

本 研究에서는 材料의 熱物性值 測定時 複

雜하고 어려운 點을 가급적 줄이면서 짧은 時間에 測定되도록 하기 위해서 方形波펄스狀加熱法을 採用하여 理論的 檢討과 高溫에 있어 有限圓型인 試料로부터 輻射熱損失을 最少化 할 수 있는 方法을 고려하였다. 測定에 사용했던 試料는 半導體用, 電氣絕緣材料, 抵抗基板, 電子回路部品用, 電子管用, 集積回路用, 端子用, 高溫絕緣物用, 耐熱用, 耐摩耗用의 用途로 쓰여지는 電子材料의 대표격인 BaOTiO<sub>3</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub> 계열의 세라믹 高誘電體에 關해서 常溫으로부터 約 1,300K까지 熱物性值를 計測하였다. 특히 同一系統의 試料라 할 지라도 化學組成을 重量比率로 添加했을 경우 熱物性值가 다르기 때문에 그들 사이의 關係에도 檢討하였고 電氣·電子材料인 세라믹 高誘電體의 誘電率이 熱物性에 미치는 影響도 分析하였다.

## 2. 理論解析

### 2.1 熱擴散係數의 測定

本 解析에서 圓板形 試片의 熱擴散方程式을 方形波 펄스加熱法에 利用할 수 있도록 하기 위하여 境界條件과 初期條件 및 熱源을 可能한 範圍內에서 實驗과 符合되도록 다음과 같이 假定하였다.

- (1) 熱源의 흐름은 軸方向과 半徑方向인 2次元 熱傳導이다.
- (2) 試片에 가하여진 瞬間의인 熱流束은 時間의 函數이며 試片前面에 均一하게 吸收된다.
- (3) 試片의 前·後面 및 圓柱面에서 對流熱傳達은 없으나 輻射에 의한 熱損失만이 存在한다.
- (4) 試片의 熱的 및 物理的 性質은 均一하다.
- (5) 熱源을 投射하기前 試片과 周圍流體 사이의 溫度差는 거의 없다.

위와 같은 假定下에서 Fig. 1처럼 初期溫度  $T_0(K)$ 는 周圍와 熱平衡狀態이며 無次元溫度는  $\theta=0$ 라고 한다. 한편 高質空속에 놓여져 있는 圓板形 試片의 前面( $x=l$ )에 一定한 強度의 輻射熱流束  $H_0/\epsilon_l$ 을 時間幅  $\delta$ 인 方形波펄스로 加熱시켜보면 試片으로부터 溫度上昇

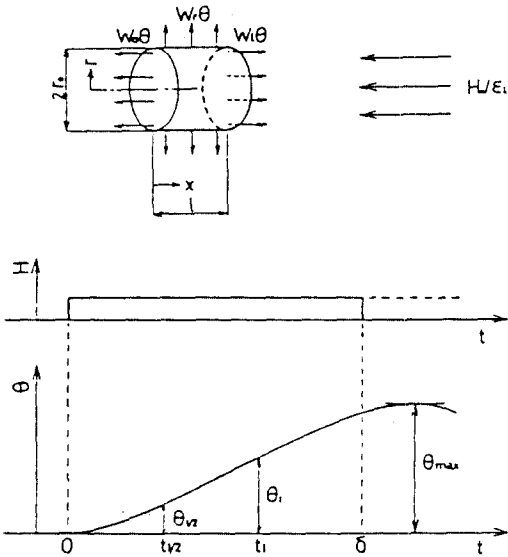


Fig. 1 Schematic diagram of the method by square wave pulse heating on a finite cylindrical specimen

이 발생된다.

試片前面을 初期條件下에서 輻射熱流速으로 加熱할 경우 試片全表面의 輻射熱損失을 고려한다면, 熱傳達方程式 및 境界條件은 다음 식과 같다.

熱傳達支配方程式 :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (0 < x < l) \quad (1)$$

境界條件 및 初期條件 :

$x=0$ 에서

$$k \frac{\partial \theta}{\partial x} = W_0 \theta \quad (2)$$

$x=l$ 에서

$$k \frac{\partial \theta}{\partial x} = H_0 - W_l \theta \quad (3)$$

$r=r_0$ 에서

$$k \frac{\partial \theta}{\partial r} = -W_r \theta \quad (4)$$

$r=0$ 에서

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$t \leq 0$ 에서

$$\theta = 0 \quad (6)$$

$t \rightarrow \infty$ 에서

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \rightarrow 0 \quad (7)$$

輻射熱流速을 받아서 溫度가  $\theta$ 만큼 上昇했던 試料表面으로부터 周圍쪽의 輻射熱損失은 實際測定時  $\theta$ 가  $2 \sim 4^\circ\text{C}$  정도이기 때문에  $T_0 \gg \theta$ 로 간주해도 큰 支障이 없으므로, 輻射熱損失을 線型化하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \sigma (T_0 + \theta)^4 - \epsilon_0 \sigma T_0^4 \\ \approx 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 \theta = W_0 \theta \end{aligned} \quad (8)$$

위 식은 試料前面( $x=l$ ) 및 試料側面( $r=r_0$ )의  $W_l \theta$ ,  $W_r \theta$ 에 관해서도 마찬가지로 식이 된다. 또한 試料의 物性值  $k$ ,  $C_p$ ,  $\rho$ 는 좁은 常溫範圍內에서 一定한 값이며, 輻射熱流速  $H_0$ 는 試料前面에 대한 受熱量이다.

한편 熱傳達支配方程式과 境界條件 및 初期條件을 無次元化시키면 다음식과 같다.

$$\Theta = \frac{\theta}{H_0 l / k} : \text{無次元溫度}$$

$$F_0 = at / l^2, \quad F_\delta = a \delta / l^2 : \text{Fourier 數}$$

$$R = \frac{r}{r_0} : \text{無次元半徑}$$

$$X = \frac{x}{l} : \text{無次元길이}$$

$$\gamma_0 = \frac{r_0}{l} : \text{形狀係數}$$

$$B_0 = \frac{W_0 l}{k}, \quad B_l = \frac{W_l l}{k}, \quad B_r = \frac{W_r r}{k} : \text{Biot 數}$$

有限圓板狀 試料의 前面을  $t=0$ 에 따라서 step 函數로 加熱하면 위의 數式展開로부터 理論溫度上昇解가 얻어진다. 이때 얻어진 解에서  $t=\delta$ 만큼 지연된 step 函數加熱에 의한 解

를 때면 一定한 時間幅  $\delta$ 의 方形波 펄스加熱의 解가 求하여 진다. 즉 方形波 펄스加熱에 따른 無次元 溫度上昇의 理論解는 다음 式과 같다.

$$\begin{aligned} \textcircled{H}(R, X, F_0) = & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B_r J_0(W_n R)}{(W_n^2 + B_r^2) J_0(W_n)} \\ & \left\{ \frac{U_n \cos h(U_n X) + B_0 \sinh(U_n X)}{\alpha U_n \cosh U_n + (B + U_n^2) \sinh U_n} \right. \\ & - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{V_m \cos(V_m X) + B_0 \sin(V_m X)}{(V_m^2 + U_n^2) D_m} \\ & \left. \cdot e^{-(V_m^2 + U_n^2) F_0} \right\} \quad (0 < F_0 \leq F_\delta) \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{H}(R, X, F_0) = & 4 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_r J_0(W_n R)}{(W_n^2 + B_r^2) J_0(W_n)} \\ & \cdot \frac{V_m \cos(V_m X) + B_0 \sin(V_m X)}{(V_m^2 + U_n^2) D_m} \\ & \cdot e^{-(V_m^2 + U_n^2) F_0} \{ e^{(V_m^2 + U_n^2) F_\delta} - 1 \} \\ & (F_0 > F_\delta) \quad (10) \end{aligned}$$

但,

$W_n$  :  $W J_1(W) - B_r J_0(W) = 0$ 의  $n$  번째의 根  
 $J_0(W)$ ,  $J_1(W)$ 는 각각 0次, 1次的  
 Bessel 함수이다.

$V_m$  :  $\alpha v \cos v + (\beta - v) \sin v = 0$ 의  $m$  번째의  
 양의 根  
 $U_n = W_n / r_0$ ,  $\alpha = B_0 + B_l$ ,  $B = B_0 B_l$

$$D_m : \sin V_m \left[ 1 + \alpha - \frac{2\beta}{\alpha} + \frac{V_m^2}{\alpha} + \frac{\beta}{V_m^2} + \frac{\beta^2}{\alpha V_m^2} \right]$$

試料의 後面 中心溫度는 式(9), 式(10)에 있어  
 서  $X=0$ ,  $R=0$ 로 놓으면 다음과 같이 式이  
 주어진다.

$$\begin{aligned} \textcircled{H}(0, 0, F_0) = & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B_r}{(W_n^2 + B_r^2) J_0(W_n)} \\ & \left( \frac{U_n}{\alpha U_n \cosh U_n + (\beta + U_n^2) \sinh U_n} \right) \\ & - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{V_m}{(V_m^2 + U_n^2) D_m} e^{-(V_m^2 + U_n^2) F_0} \\ & (0 < F_0 \leq F_\delta) \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{H}(0, 0, F_0) = & 4 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_r}{(V_m^2 + U_n^2) J_0(W_n)} \\ & \cdot \frac{V_m}{(V_m^2 + U_n^2) D_m} \\ & \cdot e^{-(V_m^2 + U_n^2) F_0} \{ e^{(V_m^2 + U_n^2) F_\delta} - 1 \} \\ & (F_0 > F_\delta) \quad (12) \end{aligned}$$

여기서 試料表面의 相當放射率이 모두 같다  
 고 한다면,

$$B_0 = B_l = \frac{\alpha}{2}, \quad \beta = \frac{\alpha^2}{4}, \quad B_r = B_0 \gamma_0 = \alpha \frac{\gamma_0}{2}$$

가 된다. 이때 試料의 形狀係數  $\gamma_0 = r_0 / l$  가  
 주어지며 式(11)은  $\alpha$ 만 이, 式(12)은  $\alpha$  및  $F_\delta$ 가  
 각각 파라미터로서  $F_0$ 를 變數로 한 式이 된다.  
 특히 式(11), 式(12)에서 주어진 理論溫度上昇  
 曲線에 있어  $F_{01} < F\delta$ 와 같이 2개의 時間  $F_{01}$ ,  
 $F_{01/2}$  ( $F_{01/2} = 1/2 F_{01}$ )에 대한 無次元 溫度上  
 昇比  $\textcircled{H}_1(0, 0, F_{01}) / \textcircled{H}_{1/2}(0, 0, F_{01/2})$ 로 취하여  
 $F_{01} (\rightarrow F_0)$ 에 관해서 整理한다면  $\alpha$ 를 파라메  
 터로써 溫度比—Fourier數 曲線이 얻어진다.  
 또한  $F_{01} > F_\delta$ 가 될 경우  $\alpha$  및  $F_0 / F_\delta = t / \delta$   
 를 파라미터로 간주하면서  $F_0$ 를 變數로 취한  
 曲線이 된다.

Fig. 2는 컴퓨터로 計算한 溫度比—Fourier  
 數 曲線의 한 例를 나타낸 것이다. 또한 實驗  
 에서 測定되었던 溫度上昇曲線으로부터 任意  
 의 時間  $t$  및  $1/2t$  ( $t > \delta$ )인 경우에는 파라  
 메터  $t/\delta$  값을 만족한  $t$  및  $1/2t$ 에 대한 溫  
 度上昇值로부터 溫度比를 求한다. 이때  $\alpha$  값  
 이 주어진다 면 Fig. 2에서  $F_0 = at / l^2$ 가 決定  
 될 수 있다. 여기서 試片의 두께  $l$ , 時間  $t$   
 는 이미 알고 있기 때문에 熱擴散係數  $\alpha$ 가 求  
 하여진다.

만약 試料表面으로부터 輻射熱損失이 無視  
 될 때 ( $\alpha=0$ )의 方形波 펄스加熱에 의한 理論  
 解  $\textcircled{H}(X, F_0)$ 도 step函數加熱에 의한 경우의  
 理論解<sup>12)</sup>로부터 얻을 수 있다. 즉 試料後面  
 에 관한 無次元溫度上昇은 다음과 같은 式으  
 로 求한다.

$$\textcircled{H}(0, F_0) = F_0 \left\{ \frac{1}{6} \right.$$

$$+ \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-n^2 \pi^2 F_0} \Big] \quad (13)$$

$(0 < F_0 \leq F_\delta)$

$$\mathbb{H}(0, F_0) = F\delta$$

$$+ \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 F_0} (e^{n^2 \pi^2 F_\delta} - 1) \quad (14)$$

$(F_0 > F_\delta)$

式(13) 및 式(14)으로부터 Fig. 2에 표시한 것처럼 溫度比—Fourier數 曲線이 얻어지므로서 輻射熱損失이 無視될 경우에도 熱擴散係數를 求할 수가 있다.

### 2.2 比熱測定

試料表面의 溫度가 常溫附近에서 輻射熱損失이 無視될 경우 試料前面( $x=l$ )에 대하여 輻射熱流速  $H_0/\epsilon_l$ 이 時間幅  $\delta$ 인 方形波펄스로 加熱했을 때 試料後面 ( $x=0$ )의 溫度上昇에 대한 無次元溫度는  $F_0 \rightarrow \infty (t \rightarrow \infty)$ 으로 하면 一定한 값

$$\mathbb{H}_{const} = F_\delta = a\delta/l^2$$

에 達한다. 즉

$$\mathbb{H}_{const} = \frac{H_0 \delta}{\rho Cl} \quad (15)$$

比熱을 이미 알고 있는 標準試料를 사용하고 同一測定裝置를 사용한다면  $\theta_{const}$ 는  $\delta, C, \rho, l$ 은 既知이므로 式(14)에서 熱流速  $H_0$ 의 값은 다음 式에 의해서 計算된다.

$$H_0 = \frac{\rho Cl \theta_{const}}{\delta} \quad (16)$$

式(16)에서 求하여진  $H_0$ 에 따라 測定하고자 한 試料를 方形波펄스로 加熱시켜 溫度上昇值  $\theta_{const}$ 를 測定하므로써 다음과 같은 式에 의해서 比熱  $C$ 가 計算되도록 한다. 즉

$$C = \frac{H_0 \delta}{\rho l \theta_{const}} \quad (17)$$

한편 高溫에서 輻射熱損失이 無視될 수 없도록 한다면 實驗으로부터 測定된 圓板型 試料의 後面 中心 溫度上昇曲線은 最大値  $\theta_{max}$ 를 갖는 形狀이 된다. 그러므로 比熱  $C$ 는  $\theta_{const}$  대신  $\theta_{max}$ 를 사용하여 다음과 같이 補正係數  $M$ 을 包含한 式으로 나타낼 수 있다.

$$C = \frac{H_0 \delta}{\rho l \theta_{max} M} \quad (18)$$

$$M = \frac{\theta_{const}}{\theta_{max}} = \frac{\mathbb{H}_{const}}{\mathbb{H}_{max}} \quad (19)$$

여기서  $\mathbb{H}_{max}$ 는 式(12)로부터 溫度上昇이 最高로 나타내고 있다. 比熱補正係數  $M$ 는 式(19)에 의하여 理論溫度上昇曲線으로부터 計算할 수 있음을 알 수 있지만 形狀係數  $\gamma_0 = r_0/l$ 가 一定할 경우에는  $\alpha$ 를 파라메터로 하고,  $F_\delta$ 를 變數로 하는 式이 된다.

Fig. 3은 比熱補正係數  $M$ 의 한 例를 나타내었다. 그러므로 實驗에 따라 試料後面 中心의 溫度上昇의 最大値  $\theta_{max}$ 를 測定하고, 別途로 測定된  $\alpha$ 값을 사용해서  $F_\delta$ 값을 計算하므로써  $F_\delta$ 에 대한  $M$ 의 값을 Fig. 3에서 求한다

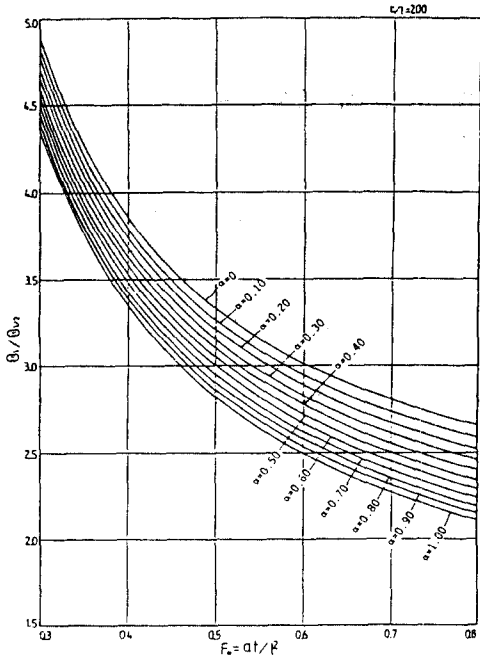


Fig. 2 Relation between the ratio of temperature rises and fourier number

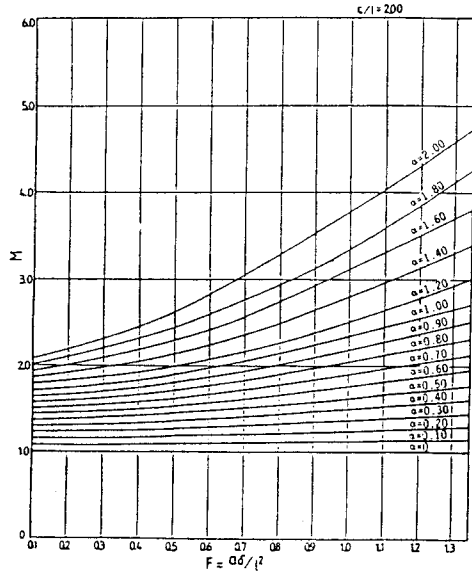


Fig.3 Relation between temperature correction factor M and Fourier number  $F_b$

면 식(18)에 의하여 비열  $C$ 의 값이 계산되도록 하였다.

### 2.3 輻射熱損失을考慮한 $\alpha$ 를求하는方法

實際試料의 溫度가 常溫에서 400℃까지는 輻射熱損失이 極히 작기 때문에 無視할 수 있다. 그러나 그 以上 高溫이라면 輻射熱損失은 점차적으로 無視될 수 없는 값이다. 이런 경우 반드시  $\alpha$ 를 定해서 그 影響을 考慮하여야 한다.

만약 試料에 대한 溫度만의 函數인 比熱값을 알고 있다면 輻射熱損失  $\alpha$ 는 다음과 같이 容易하게 求할 수 있다.

$$\alpha = R_0 l \{1 + (\epsilon_l / \epsilon_0)\} \quad (20)$$

$$R_0 = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / k \quad (21)$$

특히 比熱을 알고 있으므로  $\alpha$ 는 식(20)와 식(21)으로 表示하고,  $R_0$ 가 求하여진다면  $\alpha$ 는 決定이 可能하다. 식(21)에서 未知의 熱傳導率  $k$ 가 들어 있으며,  $k$ 는  $a C \rho$ 로써 이미 試料에 대한 比熱값을 알고 있기 때문에 지금 測定하고자 한 試料의 溫度에 近接한 熱擴散係數值  $a_1$ 을 近似值로 간주한다면

$R_0$ 는,

$$R_0 = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / k = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / \rho C a_1 \quad (22)$$

이다.

따라서 식(22)에 의해서  $R_0$ 의 近似值가 얻어진다. 물론 試料溫度가 400℃ 溫度範圍까지는  $\alpha=0$ 이므로써 試料의 熱擴散係數를 알 수 있다.  $R_0$ 의 近似值와 식(20)에서 求했던  $\alpha$ 를 이용하거나,  $a$ 값을 사용해도 材料의 熱擴散係數值는 보다 正確하게 얻어진다.  $(a_1 l^2)$ 의  $\alpha$ 에 대한 依存性은 작기 때문에 이런 操作을 1, 2回 反復한다면 즉시  $a$ 값은 구하여지므로 이 값을 採用하면 좋다.

實際로 試料의 熱擴散係數를 測定하고자 할 경우 試料溫度는 室溫에서 段階的으로 昇溫하면서 同時 測定되므로 前 溫度의 값을 차례로 이용하여 求할 수가 있다. 비록  $\alpha$ 의 값이 10% 誤差가 있다해도  $\alpha$ 의 誤差를 計算한다면 2% 以下로써 實用上 큰 支障이 없는 誤差範圍가 된다. 이와 같이 測定하고자 한 試料에 대한 輻射熱損失의 影響을 考察해 줌으로써 正確하고 精密度가 높은 熱擴散係數를 求할 수가 있다.

### 3. 實驗裝置 및 實驗方法

以上の 測定原理에 바탕을 둔 測定裝置의 概要를 Fig.4에 表示하였다. 測定에 사용했던 試料는 直徑 9.5~10mm, 두께는 試料의 種類에 따라 1.5~2.5mm 程度이다. 試料는 爐의 中央部에 놓였으며, 對流에 의한 熱損失 防止 및 試料와 爐材의 酸化防止를 위하여 爐內의 擴散펌프와 오일回轉펌프에 의해  $10^{-4}$  mmHg 이상의 高眞空으로 유지하였다. 試料溫度는 물리브덴 히터에 흐르는 電流值를 調整함으로써 所要值로 設定한다.

試料溫度가 一定하게 도달하여 熱平衡狀態가 이루어졌을 때 크세논 아크램프에서 一定한 強度의 輻射熱流速은 셔터를 瞬間的으로 눌러주므로써 圓板狀試料의 上面에 方形波펄스狀의 熱量이 投射된다.

試料後面 中心에 관한 溫度上昇은 1,000℃

$$+ \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-n^2 \pi^2 F_0} \left. \right\} \quad (13)$$

$(0 < F_0 \leq F_\delta)$

$$\mathbb{H}(0, F_0) = F\delta$$

$$+ \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 F_0} (e^{n^2 \pi^2 F\delta} - 1) \quad (14)$$

$(F_0 > F_\delta)$

式(13) 및 式(14)으로부터 Fig.2에 표시한 것처럼 溫度比-Fourier數 曲線이 얻어지므로서 輻射熱損失이 無視될 경우에도 熱擴散係數를 求할 수가 있다.

### 2.2 比熱測定

試料表面의 溫度가 常溫附近에서 輻射熱損失이 無視될 경우 試料前面( $x=l$ )에 대하여 輻射熱流速  $H_0/\epsilon_l$ 이 時間幅  $\delta$ 인 方形波펄스로 加熱했을 때 試料後面 ( $x=0$ )의 溫度上昇에 대한 無次元溫度는  $F_0 \rightarrow \infty (t \rightarrow \infty)$ 으로 하면 一定한 값

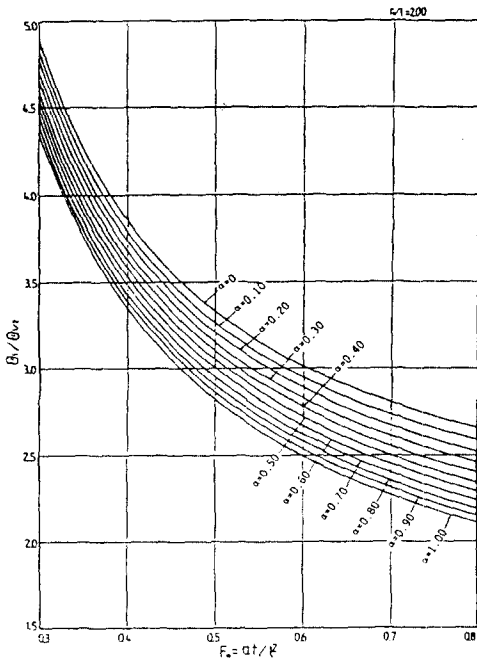


Fig.2 Relation between the ratio of temperature rises and fourier number

$$\mathbb{H}_{const} = F_\delta = a\delta/l^2$$

에 達한다. 즉

$$\mathbb{H}_{const} = \frac{H_0 \delta}{\rho C l} \quad (15)$$

比熱을 이미 알고 있는 標準試料를 사용하고 同一測定裝置를 사용한다면  $\theta_{const}$ 는  $\delta, C, \rho, l$ 은 既知이므로 式(14)에서 熱流速  $H_0$ 의 값은 다음 式에 의해서 計算된다.

$$H_0 = \frac{\rho C l \theta_{const}}{\delta} \quad (16)$$

式(16)에서 求하여진  $H_0$ 에 따라 測定하고자 한 試料를 方形波펄스로 加熱시켜 溫度上昇值  $\theta_{const}$ 를 測定하므로써 다음과 같은 式에 의해서 比熱  $C$ 가 計算되도록 한다. 즉

$$C = \frac{H_0 \delta}{\rho l \theta_{const}} \quad (17)$$

한편 高溫에서 輻射熱損失이 無視될 수 없도록 한다면 實驗으로부터 測定된 圓板型 試料의 後面 中心 溫度上昇曲線은 最大值  $\theta_{max}$ 를 갖는 形狀이 된다. 그러므로 比熱  $C$ 는  $\theta_{const}$  대신  $\theta_{max}$ 를 사용하여 다음과 같이 補正係數  $M$ 을 包含한 式으로 나타낼 수 있다.

$$C = \frac{H_0 \delta}{\rho l \theta_{max} M} \quad (18)$$

$$M = \frac{\theta_{const}}{\theta_{max}} = \frac{\mathbb{H}_{const}}{\mathbb{H}_{max}} \quad (19)$$

여기서  $\mathbb{H}_{max}$ 는 式(12)로부터 溫度上昇이 最高로 나타내고 있다. 比熱補正係數  $M$ 는 式(19)에 의하여 理論溫度上昇曲線으로부터 計算할 수 있음을 알 수 있지만 形狀係數  $\gamma_0 = r_0/l$ 가 一定할 경우에는  $\alpha$ 를 파라메터로 하고,  $F_\delta$ 를 變數로 하는 式이 된다.

Fig.3은 比熱補正係數  $M$ 의 한 例를 나타내었다. 그러므로 實驗에 따라 試料後面 中心의 溫度上昇의 最大值  $\theta_{max}$ 를 測定하고, 別途로 測定된  $\alpha$ 값을 사용해서  $F_\delta$ 값을 計算하므로써  $F_\delta$ 에 대한  $M$ 의 값을 Fig.3에서 求한다



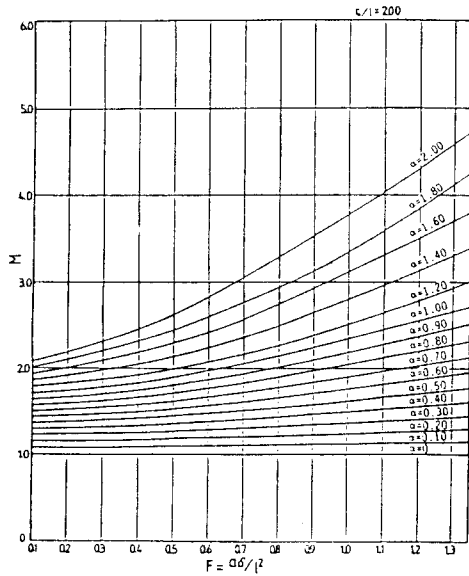


Fig.3 Relation between temperature correction factor M and Fourier number  $F_\delta$

면 식(18)에 의하여 比熱  $C$ 의 값이 計算되도록 하였다.

2.3 輻射熱損失을 考慮한  $\alpha$ 를 求하는 方法

實際試料의 溫度가 常溫에서 400℃까지는 輻射熱損失이 極히 작기 때문에 無視할 수 있다. 그러나 그 以上 高溫이라면 輻射熱損失은 점차적으로 無視될 수 없는 값이다. 이런 경우 반드시  $\alpha$ 를 定해서 그 影響을 考慮하여야 한다.

만약 試料에 대한 溫度만의 函數인 比熱값을 알고 있다면 輻射熱損失  $\alpha$ 는 다음과 같이 容易하게 求할 수 있다.

$$\alpha = R_0 l \{1 + (\epsilon_1 / \epsilon_0)\} \tag{20}$$

$$R_0 = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / k \tag{21}$$

특히 比熱을 알고 있으므로  $\alpha$ 는 식(20)와 식(21)으로 表示하고,  $R_0$ 가 求하여진다면  $\alpha$ 는 決定이 可能하다. 식(21)에서 未知의 熱傳導率  $k$ 가 들어 있으며,  $k$ 는  $a C \rho$ 로써 이미 試料에 대한 比熱값을 알고 있기 때문에 지금 測定하고자 한 試料의 溫度에 近接한 熱擴散係數值  $a_1$ 을 近似值로 간주한다면

$R_0$ 는,

$$R_0 = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / k = 4 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / \rho C a_1 \tag{22}$$

이다.

따라서 식(22)에 의해서  $R_0$ 의 近似值가 얻어진다. 물론 試料溫度가 400℃ 溫度範圍까지는  $\alpha=0$ 이므로써 試料의 熱擴散係數를 알 수 있다.  $R_0$ 의 近似值와 식(20)에서 求했던  $\alpha$ 를 이용하거나,  $a$ 값을 사용해도 材料의 熱擴散係數值는 보다 正確하게 얻어진다.  $(a\delta/l^2)$ 의  $\alpha$ 에 대한 依存性은 작기 때문에 이런 操作을 1, 2回 反復한다면 즉시  $a$ 값은 구하여지므로 이 값을 採用하면 좋다.

實際로 試料의 熱擴散係數를 測定하고자 할 경우 試料溫度는 室溫에서 段階的으로 昇溫하면서 同時 測定되므로 前 溫度의 값을 차례로 利用하여 求할 수가 있다. 비록  $\alpha$ 의 값이 10% 誤差가 있다해도  $\alpha$ 의 誤差를 計算한다면 2% 以下로써 實用上 큰 支障이 없는 誤差範圍가 된다. 이와 같이 測定하고자 한 試料에 대한 輻射熱損失의 影響을 考察해 줌으로써 正確하고 精密度가 높은 熱擴散係數를 求할 수가 있다.

3. 實驗裝置 및 實驗方法

以上の 測定原理에 바탕을 둔 測定裝置의 概要를 Fig.4에 表示하였다. 測定에 사용했던 試料는 直徑 9.5~10mm, 두께는 試料의 種類에 따라 1.5~2.5mm 程度이다. 試料는 爐의 中央部에 놓였으며, 對流에 의한 熱損失 防止 및 試料와 爐材의 酸化防止를 위하여 爐內의 擴散펌프와 오일回轉펌프에 의해  $10^{-4}$ mmHg 이상의 高眞空으로 유지하였다. 試料溫度는 물리브덴 히터에 흐르는 電流值를 調整함으로써 所要值로 設定한다.

試料溫度가 一定하게 도달하여 熱平衡狀態가 이루어졌을 때 크세논 아크램프에서 一定한 強度의 輻射熱流速은 셔터를 瞬間的으로 눌러주므로써 圓板狀試料의 上面에 方形波펄스狀의 熱量이 投射된다.

試料後面 中心에 관한 溫度上昇은 1,000℃

까지는 Chromel-Alume 熱電對로, 1,000℃ 이상은 백금-백금 로듐 熱電對에 의해서 測定한다. 이것은 電壓補償裝置를 통하여 熱平衡狀態의 溫度에 相當한 熱起電力을 相殺시킨 狀態에서 方形波펄스加熱에 의한 溫度上昇 部分만을 直流增幅器에 入力하면서 저역유타를 통해서 부분 저장하였다. 디지털 스토리지 오실로스코프는 디지털 메모리에 저장된 溫度上昇 曲線을 確認하기 위하여 使用한다. 이때 試料 溫度는 디지털 溫度計로 測定한다. 또한 試料의 溫度上昇 曲線은 오실로그래프에 記錄되기도 한다. 특히 디지털 메모리에 저장되며 測定된 溫度上昇 曲線은 인터페이스를 통하여 컴퓨터에 入力되면서 所定의 데이터 處理를 거쳐 熱擴散係數 및 比熱이 計算된다. 이 사이 時間幅  $\delta=3\sim6$  초의 方形波펄스로 試料에 加熱할 때 溫度上昇 曲線 測定에 20초 정도, 디지털 메모리로부터 計算機에 溫度上昇 data를 入力할 경우에는 60~100초, 計算機에 대한 데이터 處理 時間을 10초 程度 必要로 하고 있지만, 거의 120초 程度에서 熱擴散係數와 比熱이 測定되고 있다.

Fig.4에 表示되어 있는 Photo-transistor, 增幅器, 電壓計의 部分은 照度計이며, 反射光을 電氣量으로 變換하고, 이것을 熱流束 強度

로 換算시키기 위하여 使用하고 있다.

比熱測定에는 熱流束  $H_0$  값이 必要로 하다. 本 實驗에서는 混合法을 이용하여 常溫에서의 比熱이 이미 測定되어 있는 試料를 使用하므로 크세논 아크램프의 熱流束을 決定하고, 이것을 바탕으로 高溫에서의 比熱測定을 하였다. 역시 熱流束의 強度를 一定하게 하기 위하여 크세논 아크램프에 흐르고 있는 電流值를 一定值로 設定하고 있지만 熱流束值에는 偏差가 發生되기 때문에 이 偏差를 補正할 目的으로 熱流束補正線圖를 利用한다. 즉 常溫에서 熱流束值을 決定할 때 아크램프에 흐르고 있는 設定 電流值로부터 多少 增加 혹은 減少시켰던 狀態로 수차례 실행하여 定한다. 熱流束  $H$  對 照度計의 出力電壓值에서 나타난 熱流束 較正線圖를 作成한 이것을 式으로 표시하여 計算機에 記憶시키므로써 高溫領域에서 比熱을 測定할 경우 그때의 照度計의 出力電壓值를 計算機에 入力되도록 하므로 設定值  $H_0$ 에서 偏差가 補正된 熱流束值  $H$ 가 計算된다. 또한 投射時間  $\delta$  사이에도 照度計의 出力電壓值가 一定值로 되기도 전에 熱流束이 變動함을 알 수 있지만, 이 變動은 熱流束值로 換算한다면 比較的 클 경우에도 1~2% 程度이므로 照度計의 出力電壓值의 平均값을 使用하여 熱流束值를 計算하고 있다.

## 4. 實驗測定結果

### 4.1 熱擴散係數

Fig.5~7은 電子材料用 세라믹의 代表的인  $BaOTiO_2$ ,  $SrTiO_2$ ,  $MgOTiO_2$  系列의 熱擴散係數의 測定結果이다.

티탄酸바륨(Titanate Oxygen Barium,  $BaOTiO_2$ )는 電氣絶緣體로서 가장 많이 使用되고 있는 電氣材料 세라믹이며, 주로 IC 基板, 回路配線 및 接合 등에 使用되고 있지만, 플라스틱 材料보다 電氣抵抗이 높고 密度가 크며 高溫에서도 良好한 安定性和 耐侵蝕性을 가지고 있다. 특히  $BaOTiO_2$ 는 다른 物質보다 월등히 높은 誘電常數를 가진 것이 밝혀지면서 回路要素 中の 하나인 카파시터(Capacitor)에

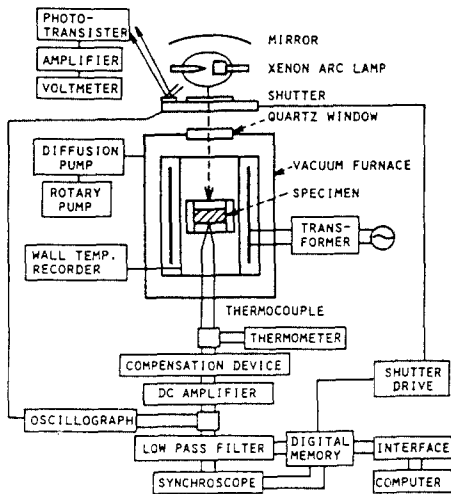


Fig.4 Block diagram of the square wave pulse heating method

일대革新을 가져왔으며, 性能이 우수한 작은 카파시터를 能可하였다. Fig. 5는 BaOTiO<sub>2</sub> 系列의 熱擴散係數의 測定結果이다. BT-S 및 BT-PTC는 흰색을 이루고, BT-L은 진한 갈색을 가졌다. 또한 燒成溫度는 BT-S가 1,420 °C, BT-PTC 1,300 °C, BT-L이 1,000°C이다. 誘電率도  $\epsilon = 1,600$ 으로서 높은 값을 가지고 있으며 溫度係數는  $-470 \sim 0$  ppm/°C가 된다. 티탄酸系列 세라믹은 他材料 세라믹과 比較하면 溫度上昇에 따라 熱擴散係數值가 매우 낮으면서 變化가 심하지 않다. 常溫에서는 BT-S가 BT-L보다 약간 높은 熱擴散係數值를 나타내 보이고 있으나 溫度上昇과 함께 變化幅은 줄어들어 700 °C 부근에서 BT-S보다 BT-L이 약간의 높은 熱擴散係數值를 유지하고 있다. 여기서 특이한 것은 BT-PTC이다. 室溫으로부터 約 120 °C까지는 急激한 熱擴散係數值의 變化를 보이고 있다. 이런 現象을 살펴보면 다음과 같다. BT에서 PTC는 正溫度係數(positive temperature coefficient), 즉 溫度가 上昇하면 電氣抵抗值가 增加함을 의미한다. 이런 種類의 써미스터(Thermister)를 通常 PTC 써미스터라고 부른다. 써미스터란 溫度에 의해서 敏感하게 抵抗值가 變하는 抵抗體로서 단순히 써미스터라고 할 경우 溫度上昇과 함께 抵抗值가 減少하는 것으로 그 特性을 NTC(Negative temperature coefficient)라고 말할 수 있지만 NTC 特性은 半導體에 普遍的인 것이다.

반면 PTC 特性은 比較的 稀少한 性質을 가지고 있다. 실리콘이나 겔르마늄과 같은 單結晶의 半導體에서도 特定의 不純物을 어느정도 含有한 것은 室溫附近의 어떤 溫度範圍內에 있어 PTC 特性을 보이고 있지만, 溫度係數는 그만큼 顯著한 것은 아니기 때문에 그 應用範圍는 限度가 있다.

PTC 特性을 잘 나타내고 있는 PTC 써미스터는 抵抗體로서 極히 特異한 存在를 가지고 있다. 여기에서 特異는 通常써미스터가 왜 溫度上昇과 함께 抵抗值가 減少함을 먼저 理解할 必要가 있다. 電氣抵抗이 減少한다는 것은 電流가 흐르기 쉽고, 電流가 電子라는 캐리어

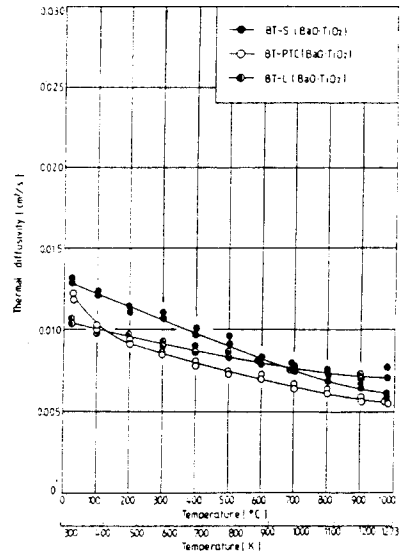


Fig.5 Thermal diffusivity of Titanate Oxygen Barium Series

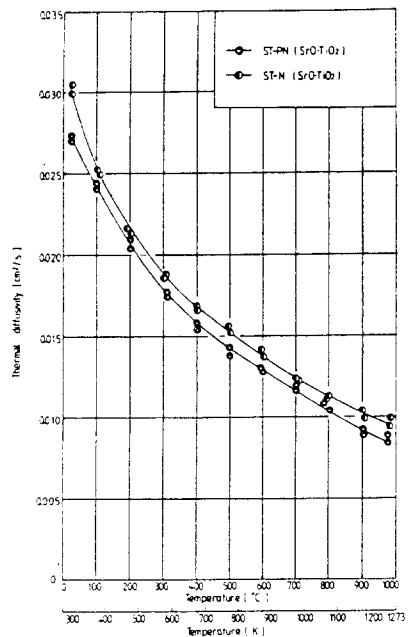


Fig.6 Thermal diffusivity of Titanate Oxygen Strontium Series

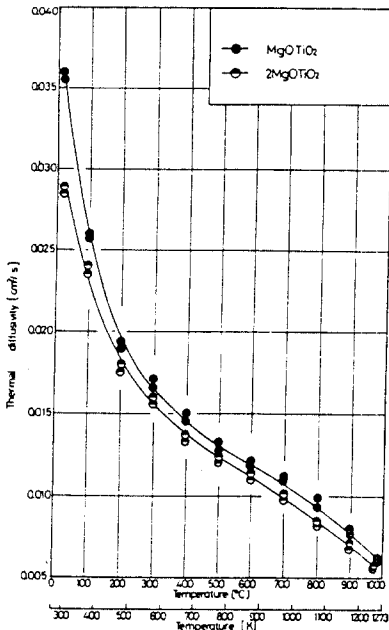


Fig.7 Thermal diffusivity of Titanate Oxygen Magnesium Series

(Carrier)만큼 증가하므로 캐리어의 수가 증가한다는 것에 대응한다는 것이다. PTC 써미스터의 대표격인 티탄酸바륨 반도체磁器도 室温에서 100°C 온도範圍까지는 보통 반도체와 同様 NTC 특성을 나타내지만 그 이상 온도가 되면 대단히 급峻한 PTC 특성을 보이고 있다. 즉 PTC의 Curie point는 117~118°C이며, 이 온도附近에서 PTC의 특성이 나타나며, Curie point 以下 온도領域에서는 抵抗率이 매우 낮고 變化가 적지만, 그 이상 온도領域에는 瞬間적으로 抵抗率이 급격히 上昇하므로 아마도 BT-PTC의 熱擴散係數值도 Curie point까지인 强誘電領域에서 심한 變化를 보이고 있으나 그 이상의 온도인 常誘電領域에서부터는 BT-S나 BT-L처럼 漸進적으로 變化를 보이고 있다.

티탄酸스트론튬(Titanate Oxygen Strontium, SrOTiO₂) 系列은 보통 絶緣體이지만 還元性 雰圈氣속에서 熱處理하여 酸素이온을 除去하면 典型的인 半導體 또는 金屬的 導電성을 띠게 된다. 그렇지만 종래 SrOTiO₂는 BaO-

TiO₂系와는 달리 常溫近傍에서는 立方體型이기 때문에 原子價製御 半導體로 되기가 어렵고 誘導率도 작기 때문에 大容量을 要求한 半導體 콘덴서로서는 이용되지 않고 있다. 그러나 半導體에 再酸化시키면 表面 또는 粒界에 얇은 絶緣層을 形成하므로 SrOTiO₂를 誘電材料로 한 콘덴서(Condenser)가 된다.

最近 SrOTiO₂系의 半導體 磁器 콘덴서인 誘電率의 온도特性은 상당히 安定하며, 또한 周波數에 따른 誘電損失의 容量變化가 상당히 安定하다는 利點도 있다. 그러므로 SrOTiO₂는 高周波用 誘電性 境界層인 BaOTiO₂系에 比하여 周波數特性이 우수한 誘電材料이다. 이것은 原子價製御法으로 强制還元法을 병용하면 10<sup>-1</sup>Ωcm 정도로 良好한 比抵抗이 얻어지는데 이는 BaOTiO₂보다 電子移動이 쉽기 때문이다. 이와 같은 理由로서 SrOTiO₂는 큰 靜電용량을 가지며 온도特性이 좋고 高密度化가 이루어지며, 最近 電子材料로 상당히 많이 利用되고 있는 세라믹이다. Fig.6은 SrOTiO₂ 系列의 熱擴散係數의 測定結果이다. ST-PN은 黑色이며, ST-N은 약간 灰色이다. SrOTiO₂ 系列은 還元性 雰圈氣속에서 1.350~1.470°C의 燒成溫度에서 還元燒成을 이룬다. 또한 SrOTiO₂에 관한 誘電率(ε)은 240~260이며, 온도係數도 -4.000~3.300 ppm/°C가 된다. ST-N과 ST-PN은 常溫으로부터 각각 約 0.030 cm²/s, 0.0255 cm²/sec의 높은 熱擴散係數值를 나타내고 있다. ST-N과 ST-PN의 熱擴散係數值는 온도依存性에 따라 變化幅이 거의 一定한 間隔을 유지하면서 減少를 보이고 있다. 한편 온도가 1,000°C 이상 高溫일수록 SrOTiO₂ 系列의 熱擴散係數值는 減少現象이 比較的 緩慢할 것이라고 推測해 본다. 티탄酸마그네슘(Titanate Oxygen Magnesium, MgOTiO₂)중 MgO는 독자적인 어떤 特性을 가진 것이 아니라, 다른 세라믹材料和 混合하여 그 機能을 發揮할 수 있는 세라믹이다. 한편 MgOTiO₂는 온도特性이 없는 電子材料로서 水分을 많이 吸收하는 편이며, 誘電體로 간주하고 있으나 比較的 誘電率이 ε=16~18 정도로 매우 낮고 온도係數도 -750~100 ppm/

℃이다.

MgOTiO<sub>2</sub>系列은 모두 흰색을 띠고 있으며  
 燒性溫度도 1,350℃이다. Fig. 7은 MgOTiO<sub>2</sub>  
 系列의 熱擴散係數値의 測定結果이다. MgO-  
 TiO<sub>2</sub>系列의 熱擴散係數値는 常溫에서 다른 세  
 라믹보다 상당히 높은 값으로 나타내 보이고  
 있다. 그리고 MgOTiO<sub>2</sub>와 2MgOTiO<sub>2</sub>는 溫  
 度上昇에 따른 熱擴散係數値의 變化幅이 一定  
 한 間隔을 유지하면서 낮아지고 있다. 따라서  
 常溫에서 高溫에 이르기까지의 差異는 MgO-  
 TiO<sub>2</sub>가 約 0.036cm<sup>2</sup>/s에서 0.006cm<sup>2</sup>/s 이고,  
 2MgOTiO<sub>2</sub>도 約 0.028cm<sup>2</sup>/s에서 0.006cm<sup>2</sup>  
 /s 차이로 급격한 變化를 나타내고 있다. 물  
 론 이런 現象은 誘電率이 낮을수록 誘電體세  
 라믹의 熱擴散係數値가 常溫에서 높고, 高溫  
 으로 上昇할수록 낮아지는 傾向이 있다.

#### 4.2 比 熱

Fig. 8은 BaOTiO<sub>2</sub>系列의 比熱測定 結果이  
 다. 모든 세라믹 材料는 언제나 溫度가 높아  
 지면 增加하는 傾向이 있다. BT-PTC는 BT-  
 S 및 BT-L보다 월등히 높은 比熱값을 나타  
 내고 있으며 溫度依存性에 따라 直線的인 上  
 昇값을 보이고 있다. 여기서 BT-PTC는 특이  
 한 電氣的인 特性을 가지고 있는 세라믹으로  
 서 他 BT보다 比熱값이 높다.

BT-S와 BT-L은 常溫에서 比熱값이 隔差  
 를 이루고 있으나 漸進的인 溫度上昇과 함께  
 變化幅이 줄어들어 約 700℃ 부근에서는 BT-  
 L이 BT-S보다 큰 값으로 나타내고 있다.  
 BT-PTC이 BT-L도 常溫에서 比熱값의 變  
 化幅이 一定하지는 않지만 約 500℃ 以上부  
 터는 溫度上昇과 함께 약간의 直線間隔으로 變  
 化하고 있다.

Fig. 9는 SrOTiO<sub>2</sub>系列의 比熱測定結果이며  
 ST-PN과 ST-N는 常溫에서 比熱값이 거의  
 同時에 出發했으나 溫度上昇과 더불어 緩慢한  
 上昇을 하면서 不規則的인 약간의 變化幅을 이  
 루고 있다. 그러나 高溫이 될수록 ST-PN과  
 ST-N는 比熱값의 차이는 漸進的인 變化로 增  
 加할 것이다.

Fig. 10은 MgOTiO<sub>2</sub>系列의 比熱測定結果이

다. 2MgOTiO<sub>2</sub>의 比熱값은 常溫에서 高溫에  
 이르기까지 直線的인 上昇을 하고 있다. 한편  
 MgOTiO<sub>2</sub>는 室溫에서는 상당히 낮은 比熱을  
 가지고 있으나 溫度上昇과 더불어 급격한 變  
 化로 올라가다가 約 700℃ 부근에서는 極大  
 値를 나타내 보이며, 그 以上の 溫度에서는 減  
 少를 이루고 있다.

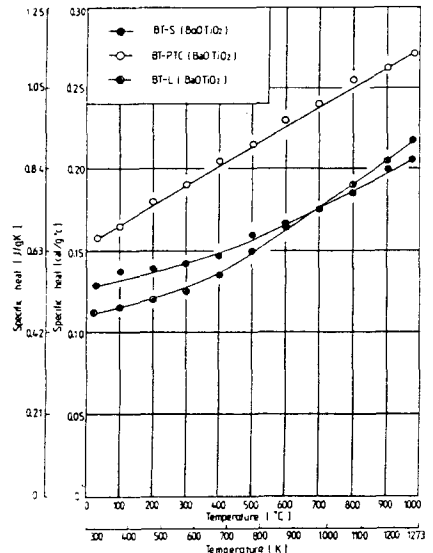


Fig. 8 Specific heat of BaOTiO<sub>2</sub> Series

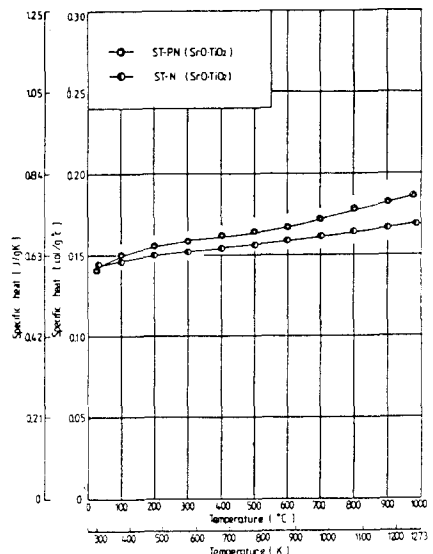


Fig. 9 Specific heat of SrOTiO<sub>2</sub> Series

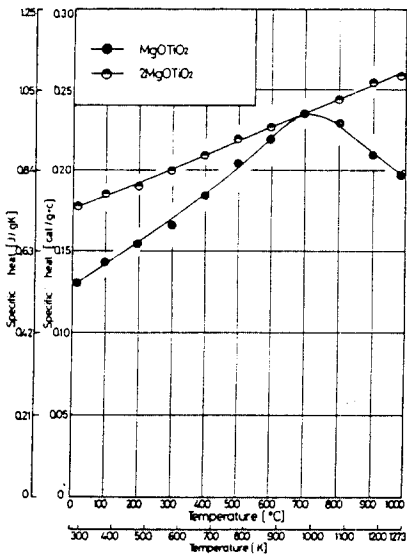


Fig.10 Specific heat of MgOTiO<sub>2</sub> Series

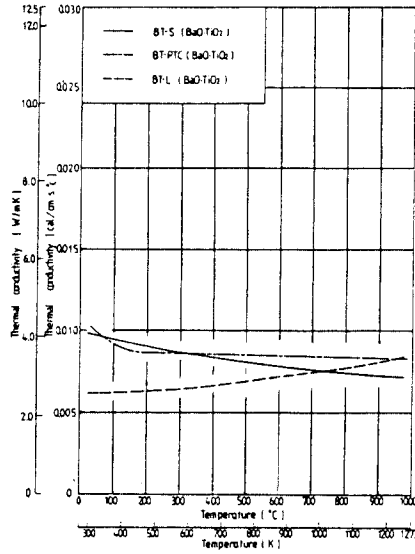


Fig.11 Thermal Conductivity of BaOTiO<sub>2</sub> Series

### 4.3 熱傳導率

材料的 熱傳導率은 實驗의 測定에 대개 基礎를 두고 있다. 一般的으로 熱傳導率은 溫度에 따라 變하지만 實際問題에서 다루는 對象物의 平均溫度에서의 값을 使用하면 만족할만한 結果를 얻을 수 있다. 특히 耐火物에서의 熱傳導率은 構成鑛物과 緻密度에 依存한다고 할 수 있다.

세라믹誘電體 材料에서 熱에너지는 自由電子 및 格子構造內 振動에 의하여 移動한다. 즉 自由電子의 運動이 더 重要한 方法이며, 良質의 電氣導體에서는 많은 數의 自由電子들이 格子構造속을 運動하기 때문에 좋은 電氣導體는 良好한 熱傳導體가 된다. 물론 電氣材料인 세라믹의 熱傳導率  $k$ 는 測定했던 熱擴散係數  $\alpha$ , 比熱  $c$  및 別途로 求했던 密度  $\rho$ 로부터  $k = \rho \alpha c$ 의 關係式으로부터 算出하였다. 이 結果 BaOTiO<sub>2</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub> 系列의 熱傳導率을 Fig.11~13에 나타내었다.

Fig.11은 BaOTiO<sub>2</sub>系列의 熱傳導率이다. BS-S의 熱傳導率은 室溫에서부터 高溫에 이르기까지 緩慢한 變化로 降下를 나타내고 있으나 反面 BT-L은 常溫에서 아주 낮은 熱傳導率이었으나 溫度上昇과 더불어 漸進的인 上

昇을 보이고 있다. 그러나 BT-PTC는 特異하게 常溫에서부터 Curie point의 溫度까지는 급격한 熱傳導率의 變化를 보였으나 그 以上の 溫度부터는 거의 一律的인 값으로 維持하고 있다.

Fig.12는 SrOTiO<sub>2</sub>系列의 熱傳導率 結果이다. SrOTiO<sub>2</sub>系列 모두가 常溫으로부터 高溫에 이르기까지 熱傳導率의 變化를 뚜렷하게 나타내고 있다. 특히 ST-N는 ST-PN 보다 높은 熱傳導率이면서 그다지 變化幅이 없는 狀態이지만 高溫일수록 漸進的인 變化幅이 커질 것이라고 豫測해 본다.

Fig.13도 MgOTiO<sub>2</sub>系列의 熱傳導率이다. 2MgOTiO<sub>2</sub>는 室溫에서 約 300°C까지는 급격한 變化를 보였으나 그 以上 溫度에서는 熱傳導率 變化는 一般的이었다. 또한 MgOTiO<sub>2</sub>도 室溫에서 400°C까지는 상당한 變化로 熱傳導率이 낮아졌으나 그 以上에서 570°C까지는 直線的인 값을 유지하고, 570°C부터는 다시 급격한 變化로 떨어지고 있다. 그러나 이들도 高溫으로 上昇할수록 熱傳導率은 더욱더 떨어지면서 어느 溫度點에서는 一致點을 갖지 않나 推測해 본다.

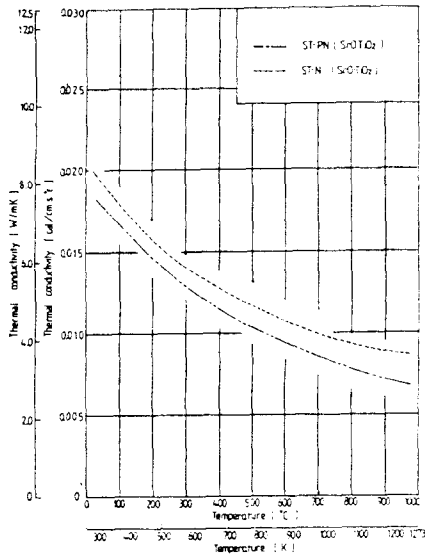


Fig.12 Thermal Conductivity of SrOTiO<sub>2</sub> Series

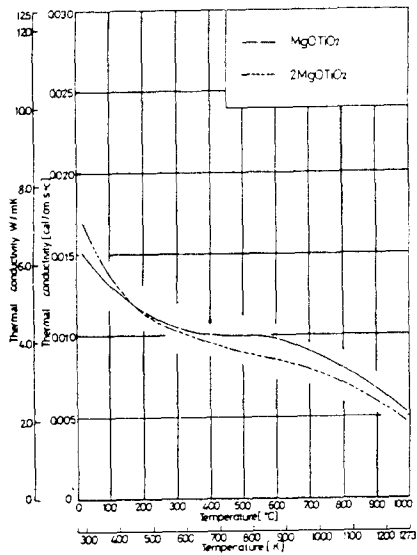


Fig.13 Thermal Conductivity of MgOTiO<sub>2</sub> Series

#### 4.4 密 度

測定에 使用했던 BaOTiO<sub>2</sub>, SrOTiO<sub>2</sub>, MgOTiO<sub>2</sub> 系列인 試料의 體積密度는 Table 1 에 表示하였다.

Table 1 Bulk density of the Samples

Sample		Bulk density(g/cm <sup>3</sup> )
BaOTiO <sub>2</sub>	BT-S	5.641
	BT-PTC	5.312
	BT-L	5.555
SrOTiO <sub>2</sub>	ST-PN	4.784
	ST-N	4.716
MgOTiO <sub>2</sub>	MgOTiO <sub>2</sub>	3.520
	2MgOTiO <sub>2</sub>	3.312

#### 5. 測定結果에 관한 考察

本 實驗測定結果를 檢討하여 보면 ±5% 정도의 誤差가 인정되고 있다. 즉 誤差原因으로서 다음과 같은 점들이 고려된다고 본다.

- (1) 熱電對에 의한 溫度測定の 誤差
- (2) 記錄紙速度 및 讀解할 경우의 誤差
- (3) α, β를 求하는 方法에 따른 誤差
- (4) 實驗裝置內 眞空容器的 殘存空氣의 熱傳達에 의한 誤差
- (5) 크세논 이크燈에 의한 輻射熱流速의 時間的 空間的 不均一에 따른 誤差
- (6) 支持針의 試片冷却效果에 의한 誤差
- (7) 試片側面으로부터 輻射熱損失에 의한 誤差

以上の 誤差原因을 大略的으로 換算한다면 다음과 같다. 無限平板의 한 面에 熱電對를 수직으로 附着하고, 또 다른 面에 方形波펄즈 函數狀으로 加熱하였을 경우 熱電對의 熱傳導에 의한 冷却效果에 따르고 있다. 단 이런 경우에는 無限平板 및 熱電對表面으로부터 熱損失이 없고, 平板과 熱電對와의 接點에 대한 熱抵抗도 없다고 하였다. 이 結果에서 熱電對의 外徑을  $d$ 로 하고, 試片의 두께를  $l$ 라고 한다면  $l/d=50$ 에서 誤差는 2% 정도라고 하였다. 그러나 本 測定에는  $l/d > 100$  範圍內에서 測定이 實施해졌기 때문에 (1)項에 관한 誤差는 2% 以下라고 생각되고 있다. 한편 高溫領域에서의 測定은 輻射熱損失에 따른 影響이 크기 때문에 차이가 있다. 또한 熱電對의 接點이 完全하지 못하기 때문에 誤差가 생긴다고 본다. 이런 難點들을 克服하기 위하여서는 결

국測定技術의 向上 밖에 없다.

(2)項에 대한 誤差는 增幅器의 信號 / 雜音比를 크게 하고, 記錄紙의 速度를 補正한다면 讀解誤差를 줄일 수 있다. 讀解의 精度는  $\pm 1/100\text{mm}$ 이지만 記錄펜의 흔들림 때문에 非直線性에 따른 誤差 0.5%를 덧붙인다면 0.8% 以下の 誤差가 이루어진다고 생각된다.

(3)項의 誤差는 本 實驗으로부터  $\alpha \leq 0.3$ 의 範圍內에서 測定을 實施하였기 때문에, 比熱의 概略值를 알고 있다면  $\alpha$ 의 誤差는 0.4% 以下일 것이다.

(4)項에 있어서는 實驗裝置의 眞空度を 높일 수만 있다면 誤差는 더욱 작아질 것이다. 또한 (4), (5), (6)項에 관한 誤差는 定量的인 論議는 할 수 없지만, 두께  $\alpha l$ 을 얇게 하면 測定時間을 短縮함에 있어 間接적으로 誤差를 줄일 수 있다고 본다.

(7)項에 대한 誤差는 試料側面으로부터 輻射熱損失에 관한 側面の 輻射率이나 測定時 溫度에 따라 차이가 있지만, 試片의 두께를 얇게 하고 試片直徑  $2r$ 와 두께  $l$ 와의 비  $2r/l$ 을 크게 한다면 解決될 문제이다.

## 6. 結 論

本 研究에서는 電子材料의 代表的인  $\text{BaO-TiO}_2$ ,  $\text{SrOTiO}_2$ ,  $\text{MgOTiO}_2$  系列의 세라믹 高誘電體의 熱의 特性的 測定法에 관해서 記述하였으며, 現在 이들 材料의 廣範圍한 溫度까지 중요한 熱物性值가 거의 없는 狀態였기 때문에 利用面에서도 대단한 데이터가 될 것이라고 豫測하면서 세라믹材料의 熱物性值를 測定했던 結論은 다음과 같다.

(1) 試料全表面으로부터 輻射熱損失을 고려했던 非定常 方形波 필즈 加熱法에 의한 熱物性值 測定裝置를 計算機와 接續함으로써 自動測定시스템을 構成하여 試驗했던 결과 대단히 짧은 時間으로 耐火物인 電子材料 세라믹 高誘電體의 熱擴散係數 및 比熱, 熱傳導率의 값을 高精度로 測定할 수 있다는 것을 보였다.

(2) 電子材料인 誘電體의 代表的인  $\text{BaOTiO}_2$  系列의 熱擴散係數는 常溫에서 高溫에 이르기

까지 큰 차이는 없는 것을 알 수 있지만  $\text{SrOTiO}_2$  系列이나  $\text{MgOTiO}_2$  系列은 溫度依存性의 影響을 받아 큰 變化幅으로 減少를 나타내고 있다.

(3)  $\text{SrOTiO}_2$  系列의 比熱은 溫度上昇과 더불어 漸進的인 變化로 上昇하고 있지만,  $\text{MgOTiO}_2$  系列이나  $\text{BaOTiO}_2$  系列은 溫度上昇에 따라 상당한 變化로 增加를 보여주고 있다. 특히  $\text{MgOTiO}_2$ 는  $700^\circ\text{C}$  以上에서는 減少를 나타내고 있다.

(4) 一般的인 熱傳達率은 溫度上昇과 함께 變化하고 있다. 그러나  $\text{BaOTiO}_2$  系列은 그다지 큰 變化없이 熱傳達率을 나타내고 있으나  $\text{SrOTiO}_2$  系列이  $\text{MgOTiO}_2$  系列보다 溫度依存性에 따라 큰 幅으로 熱傳達率의 變化를 보여주고 있다.

(5) 電氣材料의 세라믹은 組成에 따른 차이는 약간 있지만 熱物性值와 誘電率 사이에 깊은 關係가 있다고 본다. 즉 誘電率在 큰 材料는 熱傳達率이 작으면서 溫度上昇에 따른 變化는 거의 없다. 또한 熱擴散係數에 관해서도 誘電率在 작은 材料는 溫度의 影響에 따라 큰 차이를 보이고 있지만 誘電率在 큰 材料일수록 溫度가 高溫으로 增加한다해도 變化는 그다지 크지 않다.

## 後 記

本 研究는 1989~1990年度 韓國科學財團의 支援에 의하여 이루어진 것으로 財團關係者 여러분께 깊은 感謝를 드립니다. 또한 本 研究에 도움을 주신 小林清志 教授님께 感謝를 표합니다.

## 參 考 文 獻

1. Angstrom, A.J., 1863, "New Method of Determining the Thermal conductivity of Bodies", Phil, Vol. 25, pp. 130-140.
2. Angstrom, A.J., 1863, "On the Conducting-Power of Copper and Iron for Heat at Different Temperatures", Phil. Mag, Vol.



- 26, pp. 161-167.
3. King, R.W., 1915, "A Method of Measuring Heat Conductivities", *Phys. Rev.*, Vol. 6, pp. 437-445.
  4. Sidles, P.H. and Danielson, G.C., 1954, "Thermal Diffusivity of Metals at High Temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, pp. 58-66.
  5. Tanasawa, Y., 1935, "A New Method for the Measurement of the Thermal Constants of West Substance", *JSME*, Vol. 1, No. 1, pp. 217-226.
  6. Cerceo, M. and Childers, H.M., 1963, "Thermal Diffusivity by Electron Bombardment Heating", *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, No. 5, pp. 1445-1449.
  7. Cutler, M., 1961, "Thermoelectric Measurements at Small-Area Contacts", *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 6, pp. 1075-1082.
  8. Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butter, C.P., and Abott, G.L., 1961, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", *J. Appl.*, Vol. 32, No. 9, pp. 1679-1684.
  9. Rudkin, R.L., Jenkins, R.J., and Parker, W.J., 1962, "Thermal Diffusivity Measurements on Metals at High Temperatures", *J. Rev. Sci. Instr.*, Vol. 33, pp. 21-24.
  10. Baker, D.E., 1964, "Thermal Conductivity of Irradiated Graphite by a rapid Thermal-Pulse Method", *J. Nucl. Mat.*, Vol. 12, pp. 120-240.
  11. Mendelsohn, A.R., 1963, "The Effect of Heat Loss on the Flash Method of Determining Thermal Diffusivity", *J. Appl. Phys.*, Vol. 2, pp. 19-21.
  12. Moser, J.B., and Kruger, O.L., 1965, "Heat Pluse Measurements on Uranium Compounds", *J. Nucl. Mat.*, Vol. 17, pp. 153-158.
  13. Donaldson, A.B., 1972, "Radial Conduction Effects in the Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity", *J. Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 4226-4228.
  14. Moser, J.B., and Kruger, O.L., 1967, "Thermal Conductivity and Heat Capacity of the Monocarbide, Monophosphide and Monosulfide of Uranium", *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 3215-3222.
  15. Cape, J.B., and Lehman, G.W., 1963, "Temperature and Finite Pluse-time Effects in the Method for Measuring Thermal Diffusivity", *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 1909-1913.
  16. Cowan, R.D., 1961, "Propose Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures", *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 1363-1370.
  17. Kumada and Kobayashi, 1968. "A Method Measuring Thermal Diffusivity of a Small Solid Disk by Step-Wise Heating", *Technology report, Tohoku Univ.*, Vol. 32, pp. 43-60.
  18. Kobayashi, K and Kobayashi, T., 1977, "Study on the Thermal Property Measurement by Finite Width Pulse Heating", *14th National Heat Transfer Symposium of Japan*, pp. 220-222.