

# 比熱容量標準の開発

物性統計科 熱物性標準研究室 阿部陽香

## はじめに

比熱容量標準に関しては、示差走査熱量測定法と断熱法による標準整備を進めている。今年度は、温度領域50K-350Kで断熱法による依頼試験を開始した。今後の展開としては、比熱容量標準物質を開発し、さらなる標準整備を進める。比熱容量標準の整備は熱拡散率標準と組み合わせることで、熱伝導率標準につながる。

# 熱物性標準研究室で扱う物性量

温度変化により生じる熱応力  
や熱ゆがみに関する量

熱膨張率

$$\beta = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

SI組み立て単位

$$m^2 s^{-1}$$

$$K^{-1}$$

温度分布が緩和して熱的な  
平衡状態になる速さを表す量

熱拡散率

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c}$$

定常的な温度勾配が存在する時の熱  
エネルギーが伝わる速さの割合を示す量

熱伝導率

$$\lambda = -Q \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^{-1}$$

$$J K^{-1} kg^{-1}$$

$$J K^{-1} mol^{-1}$$

$$W K^{-1} m^{-1}$$

熱エネルギーを貯蓄する能力を示す量

比熱容量

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

熱量

$$J \rightarrow Nm$$

$$J \rightarrow Ws$$

材料開発や熱設計における、省エネルギー、性能向上、  
安全性確保を検討する場合に重要

# 熱物性標準研究室の研究業務

## ◆高精度熱物性計測技術(国家標準)の確立と開発

レーザー干渉式熱膨張計、レーザーフラッシュ法、薄膜熱物性測定技術、断熱カロリメータ etc.

## ◆依頼試験

熱膨張率、熱拡散率、**比熱容量**、薄膜熱拡散時間の校正サービス

## ◆標準物質の開発

新しい測定法や装置の健全性評価、熱分析の参照試料として必要不可欠

熱膨張率 シリコン、グラッシーカーボン

熱拡散率 等方性黒鉛

**比熱容量** ……開発中

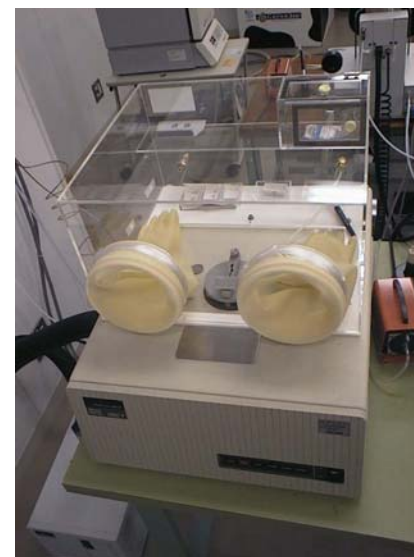
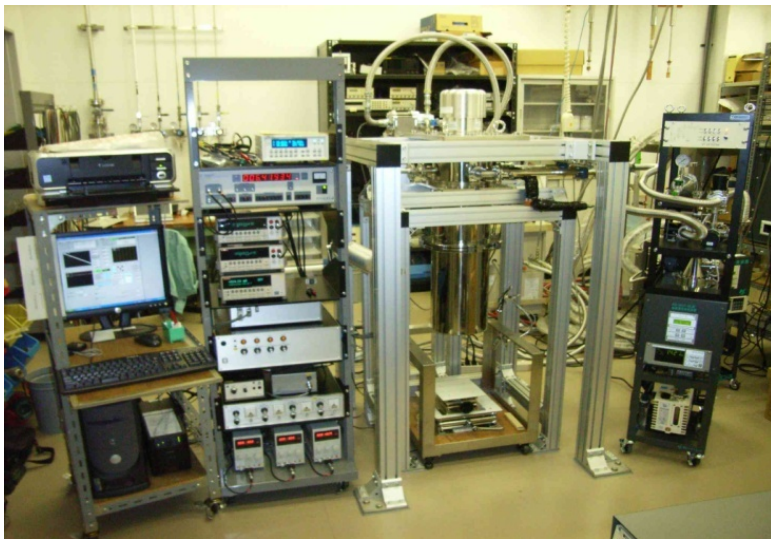
## ◆標準物性情報の提供

分散型熱物性データベースの構築

## ◆標準化 LF、DSC、TMA等の測定規格



# NMIJにおける比熱容量標準の開発



50K

PT-冷凍機式 断熱型熱量計

350K

入力補償型示差走査熱量計  
(DSC7, Perkin Elmer)

300K

900K

依頼試験(2008年開始)

依頼試験(2006年開始)

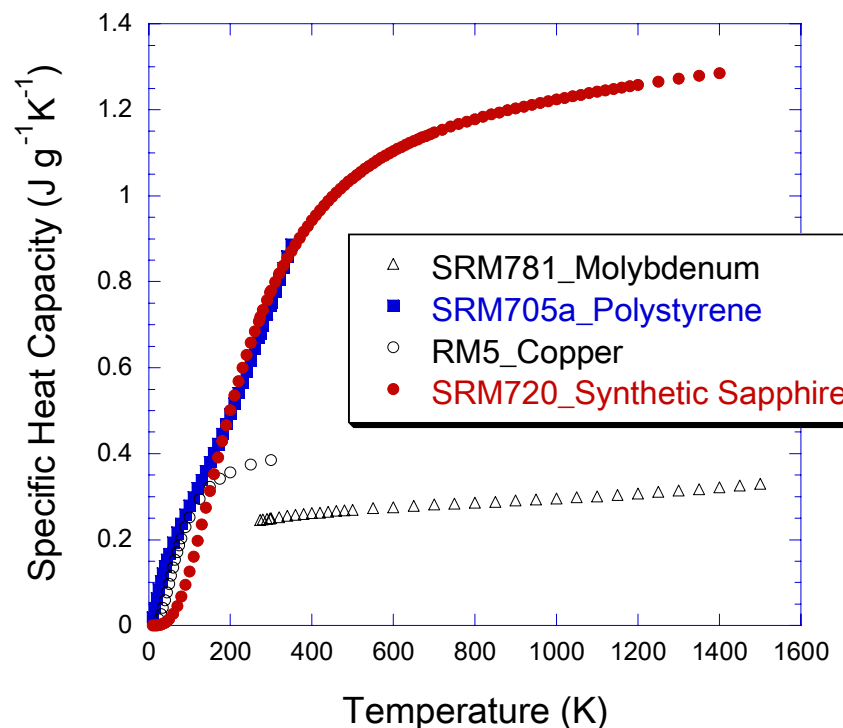
標準物質(RM)の開発(2010年)



拡張?

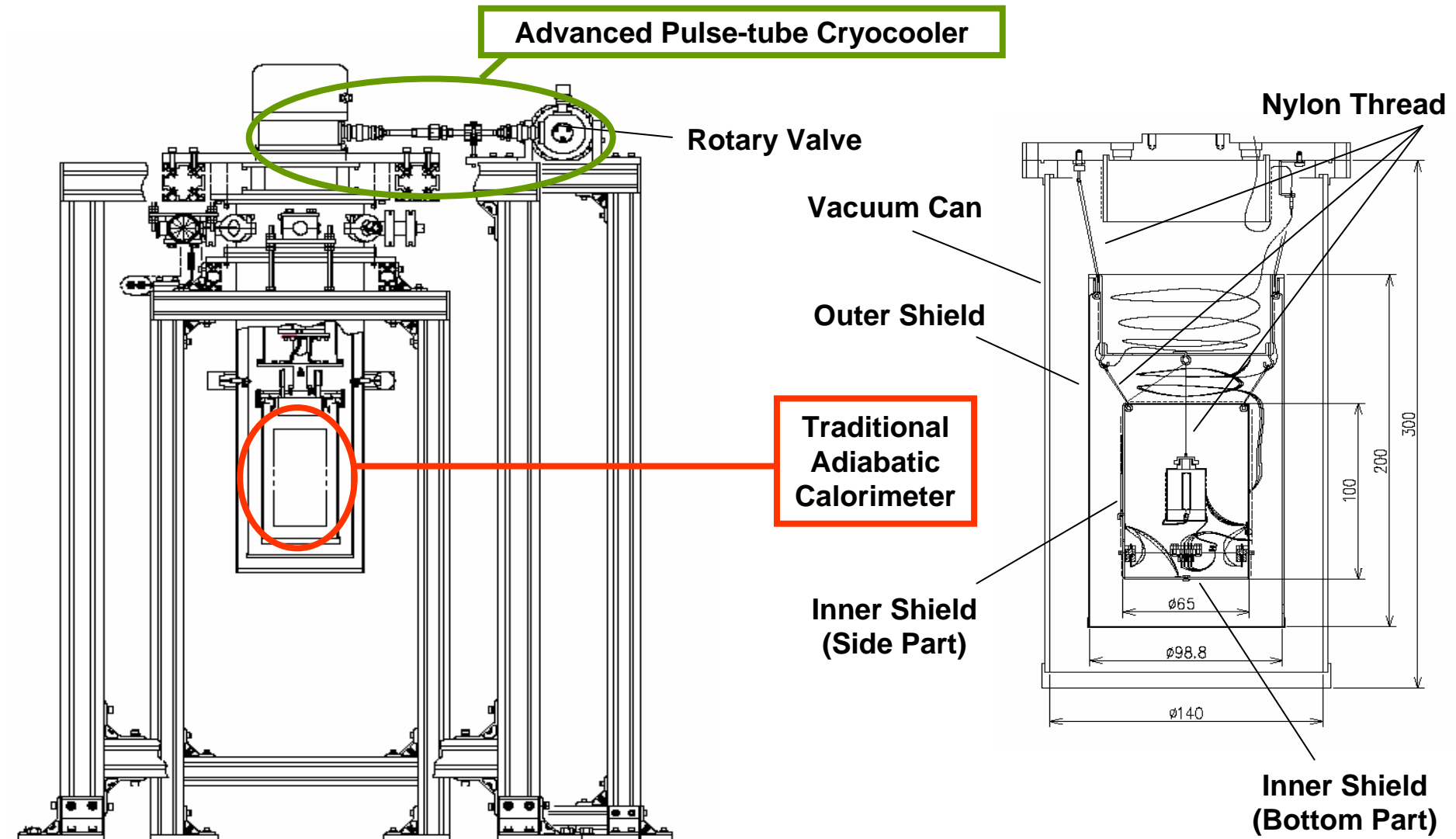
# 比熱容量標準物質の現状

NIST(National Institute of Standards and Technology)が開発した比熱容量標準物質

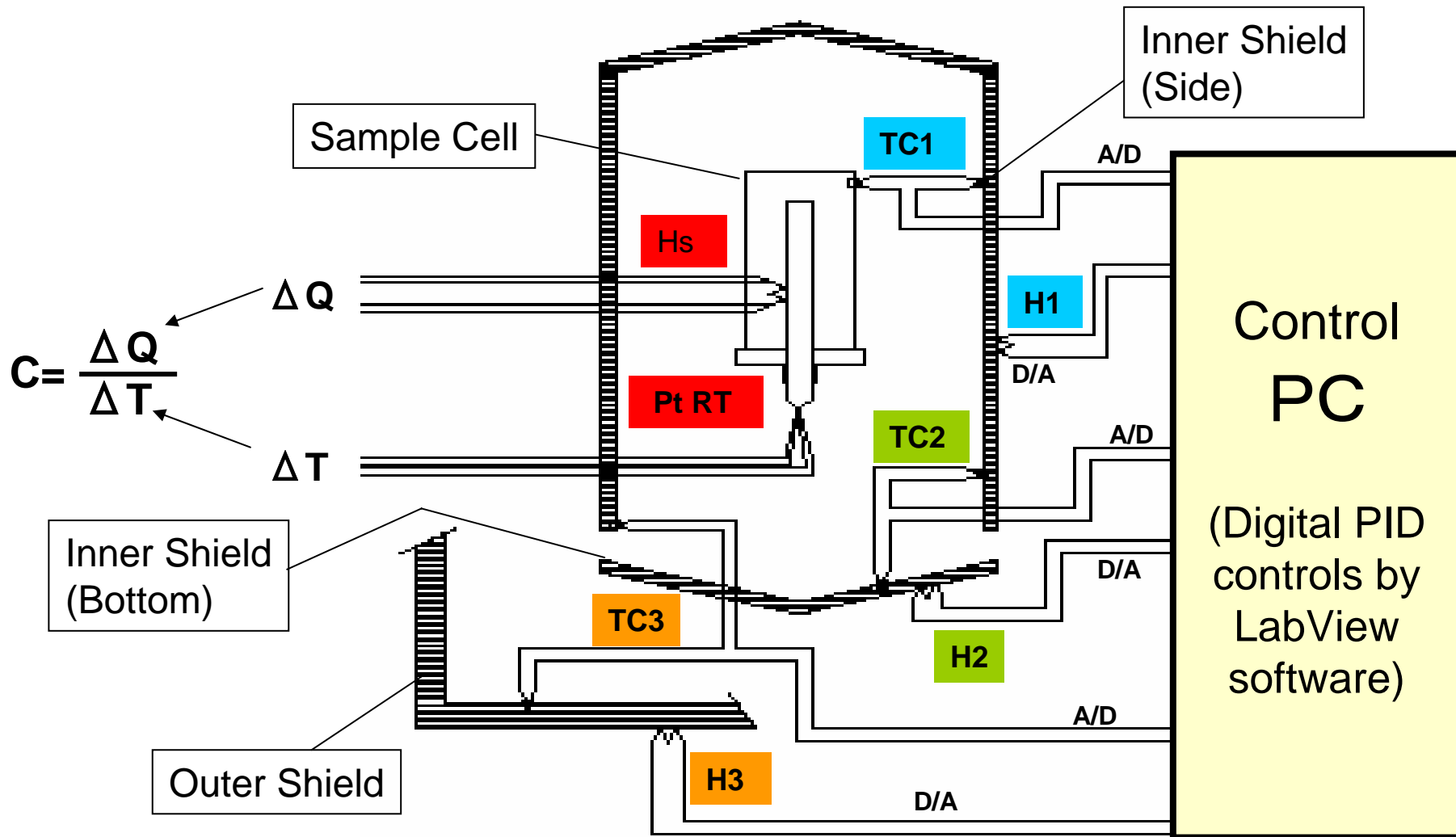


SRM	Temperature [K]	Unit size	Product No.	Certified date
Molybdenum	273.15 – 2800	0.64 D × 10 cm	SRM 781D2	1977.4 (MSDS 2002.5)
Synthetic Sapphire	10 – 2250	15 g	SRM 720	1982.4 (MSDS 1992.7)
Polystyrene	10 – 350	5 g	SRM 705a	1990.7 (MSDS 2002.5)
Copper	25 – 300	0.19 D × 12 cm	RM5	1992.3

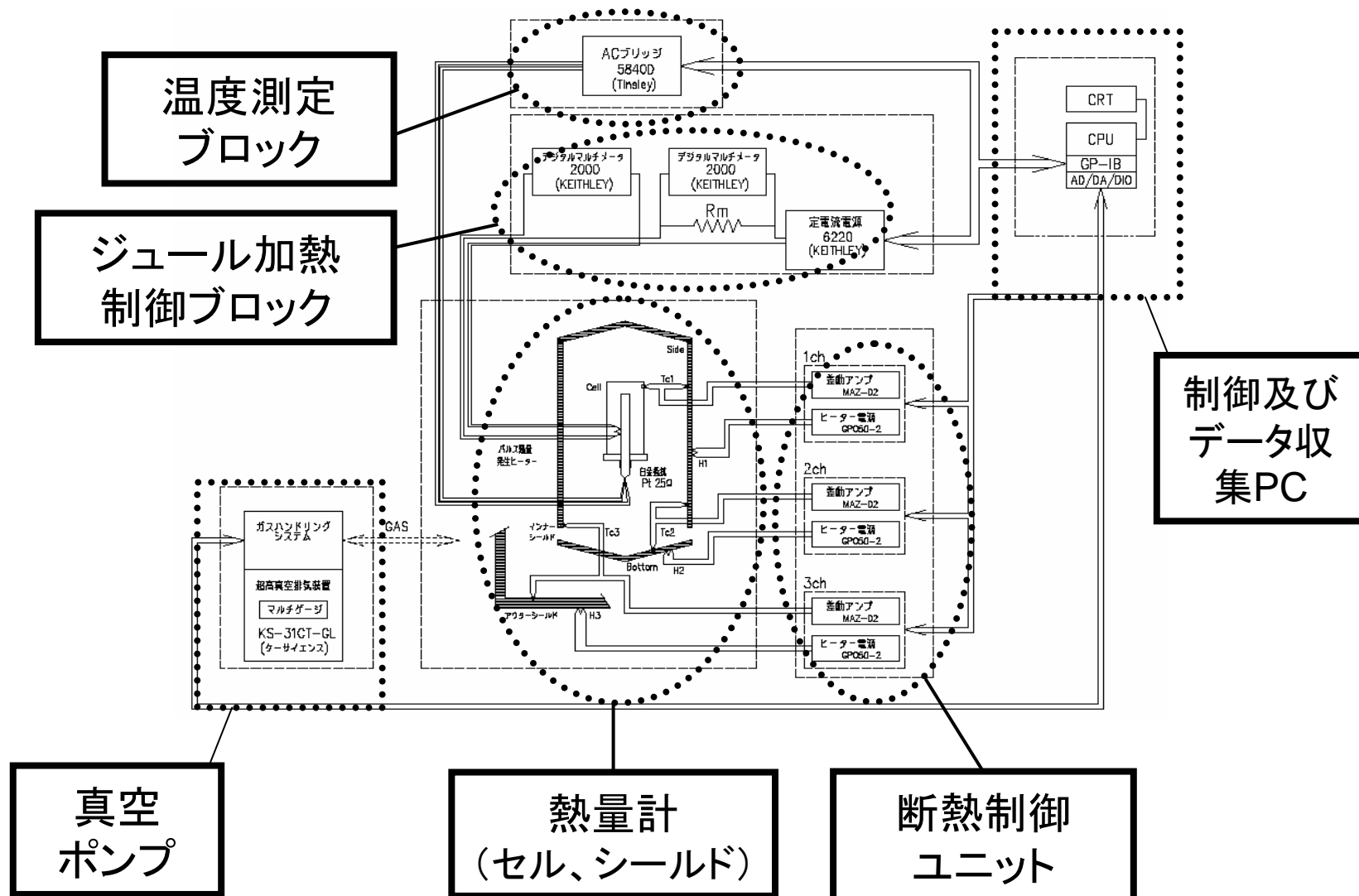
# Pulse-Tube 冷凍機式断熱型熱量計



# 断熱制御系



# 計測制御システム

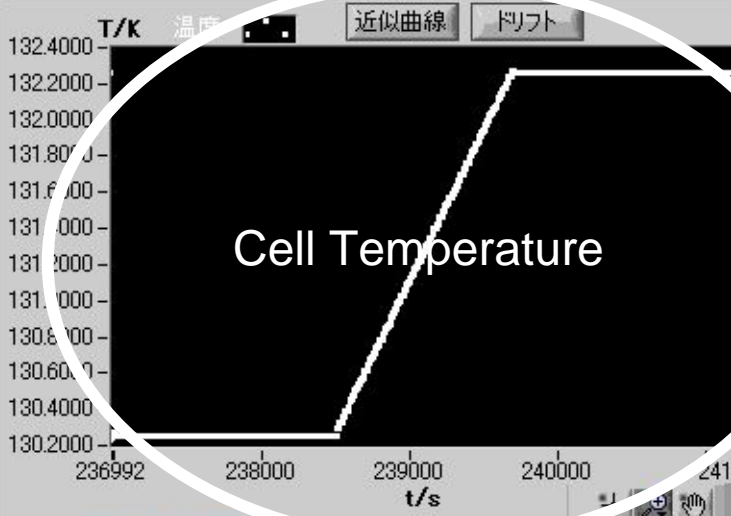




# 断熱型カロリメータの計測制御画面

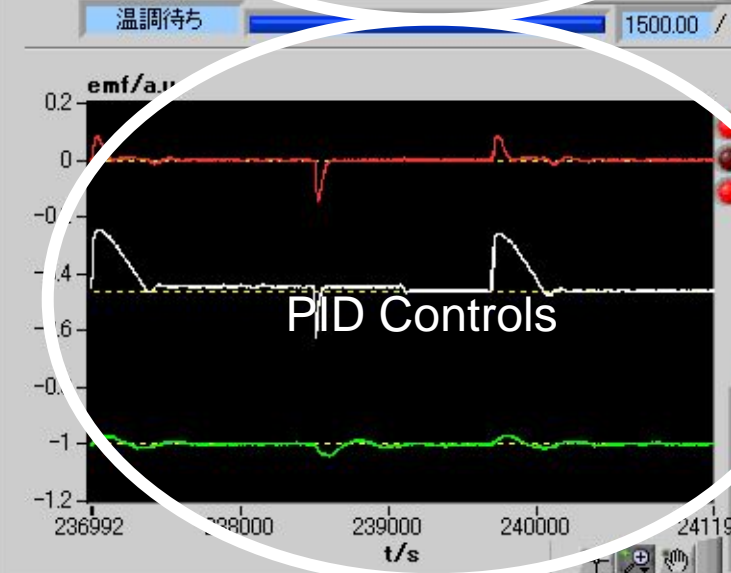
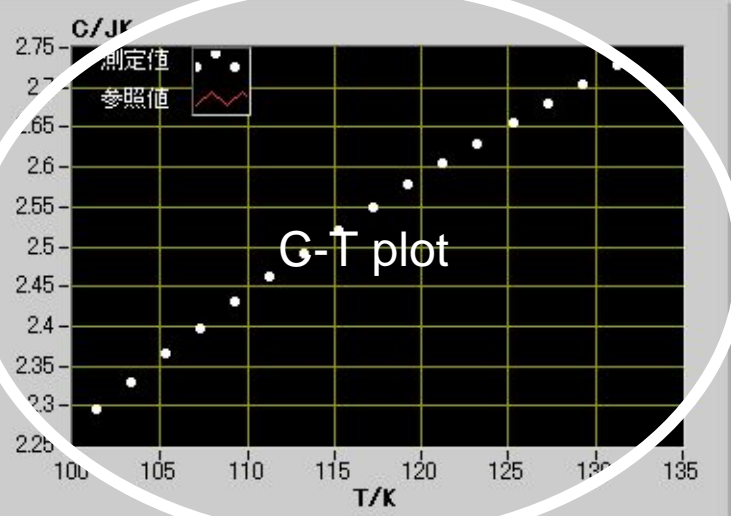
データ保存  測定値保存 保存周期 1 s

測定試料の名称  
測定試料重量(g) 0.0000000000 附帯情報(訂正用空箱重量) 0.0000000000



現在の温度(K) 132.26393  
現在の抵抗値( $\Omega$ ) 1.80926  
ドリフト値(K/s) 8.79E-9  
電流値(mA) -0.0030  
電圧値(V) -0.00000  
通電時間(s) 1200.00000

測定温度(K) 131.25987  
比熱容量C(J/K/g) 2.72756  
熱容量C(J/K) 2.72756  
昇温幅 $\Delta T$ (K) 2.00807  
加熱量 $\Delta Q$ (J) 5.47714



計測制御パラメータ

測定開始温度(K)	100.3
測定終了温度(K)	320.0
昇温幅	2.0 K
電流(mA)	7
通電時間(s)	1200
加熱待ち時間(s)	1500
平衡待ち時間(s)	1500
リセット時間(s)	420
環境温度(K)	50
測定最高温度(K)	325

電磁弁制御

運転モード **自動** 手動

測定モード **single** successive scan

パラメータ **自動** 手動

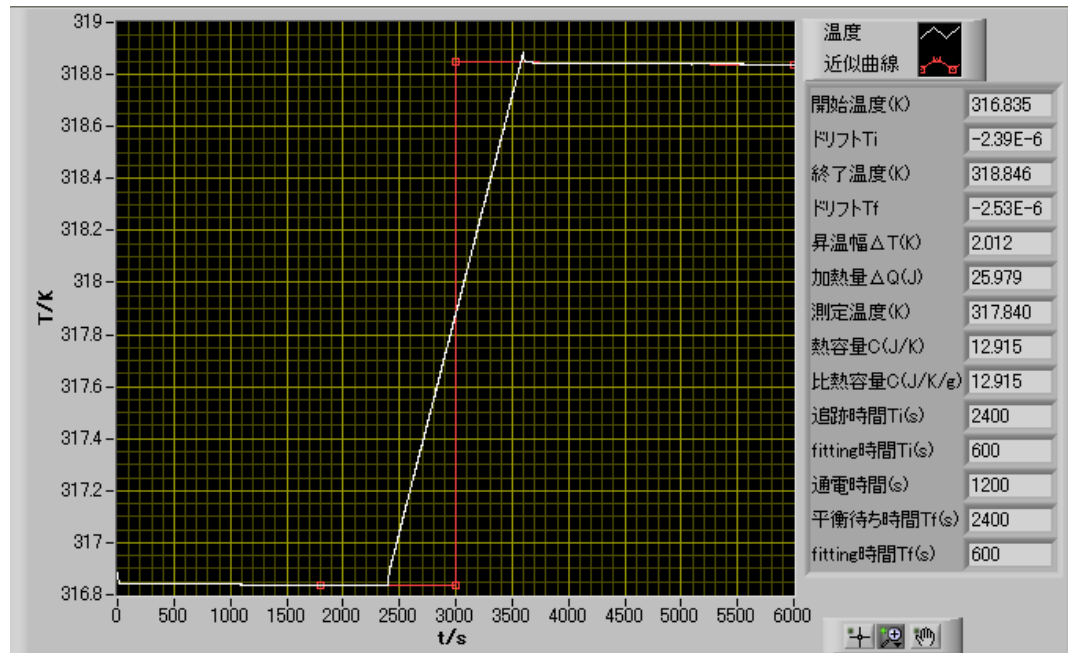
測定ステータス **高真空測定可**

環境温度 4.68000

試料セル温度 132.26393

測定開始 測定停止 測定終了

# 断熱法による比熱容量測定



<b>測定条件</b>	測定温度	50-350 K
	昇温幅	1K幅 (50K-100K ) 2K幅 (100K-350K)
	加熱時間	1200秒
	平衡待ち時間	2400秒
	フィッティング時間	600秒

$$C(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow \infty} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$$c(T_m) = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} = \frac{C(T_m)}{m}$$

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$T_m = (T_f - T_i) / 2$$

$T_i$  : 加熱前の温度

$T_f$  : 加熱後の温度

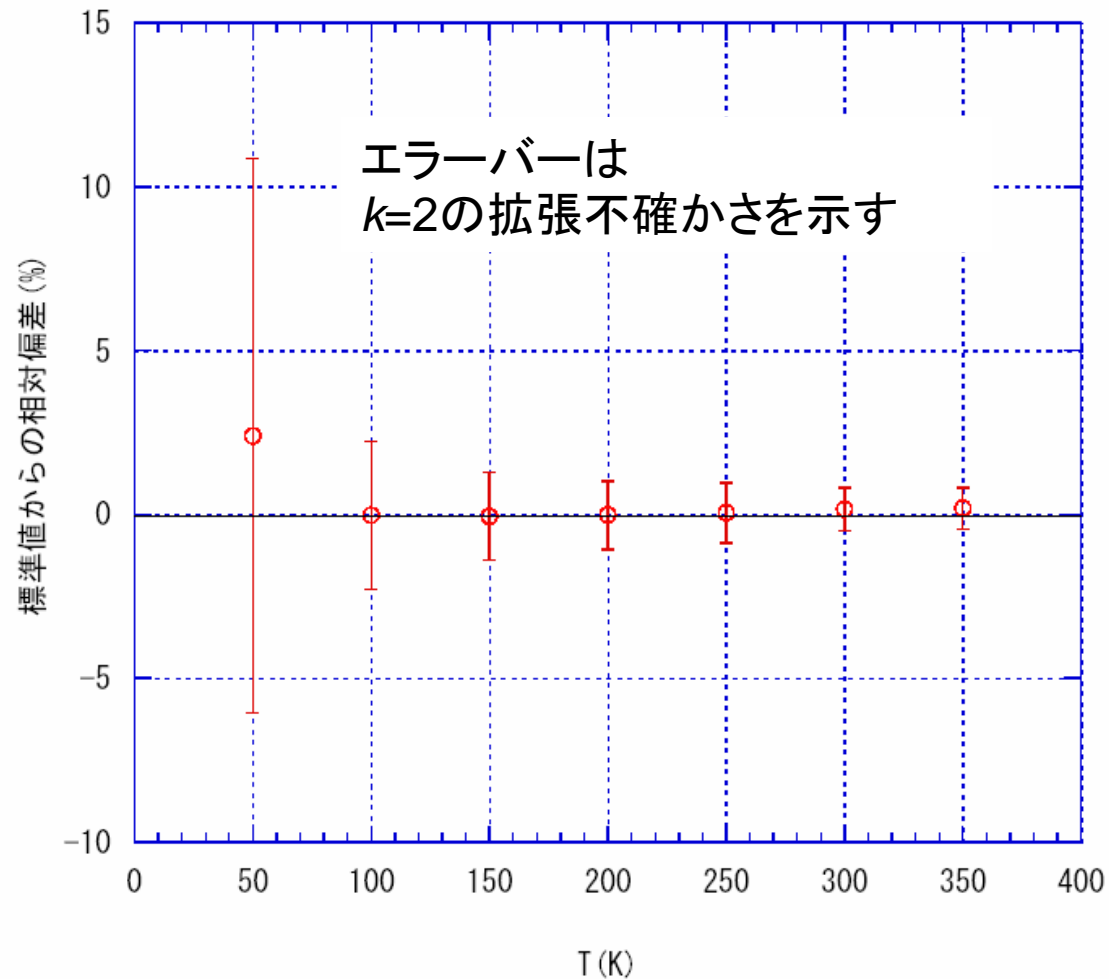
$\Delta Q$  : ヒーター加熱量

$C$  : 熱容量

$c$  : 比熱容量

$m$  : 試料の質量

# 断熱型熱量計の比熱容量測定能力 (測定試料: NIST SRM720)



# 不確かさ評価

0. 熱容量測定の不確かさ・・・以下の計算式に従う不確かさ評価を基本とする

$$C = \frac{\Delta Q_{\text{Joule}} + \delta Q_{\text{loss}}}{\Delta T} = \frac{I_m V_h \Delta t_p + \delta Q_{\text{loss}}}{\Delta R \cdot \frac{dT}{dR}} = \frac{\frac{V_m}{R_m} \cdot V_h \cdot \Delta t_p + \delta Q_{\text{loss}}}{R_f - R_i} \cdot \frac{dR}{dT}$$

1. ブランクの熱容量測定と不確かさ評価

$C_{\text{blank}}$  の測定  $\Rightarrow 0.$  に従う

2. 試料を入れた熱容量測定と不確かさ評価

$C_{\text{all}}$  の測定  $\Rightarrow 0.$  に従う

3. 試料セルの熱容量の見積もりと不確かさ評価

$$C_{\text{cell}} = C_{\text{blank}} + \delta C_{\text{He}} + \delta C_{\text{In}} + \delta C_f$$

4. 試料のみの熱容量の見積もりと不確かさ評価

$$C_s = C_{\text{all}} + \delta C_{\text{cell}} + \delta C_{\text{He}} + \delta C_{\text{In}} + \delta C_f$$

5. 試料の比熱容量の見積もりと不確かさ評価

$$c_s = C_s / m_s$$

$C$ JK <sup>-1</sup>	: 熱容量
$\Delta Q_{\text{Joule}}$ J	: 熱損失量
$\Delta T$	: 温度上昇幅
$\Delta R$ Ω	: 抵抗変化幅 (PRT)
$R_i$ Ω	: 加熱前外挿抵抗値 (PRT)
$R_f$ Ω	: 加熱後外挿抵抗値 (PRT)
$dR/dT$ Ω K <sup>-1</sup>	: 測温抵抗体感度係数
$I_m$ A	: ジュール加熱電流値
$V_h$ V	: ジュール加熱電圧値
$\Delta t_p$ s	: ジュール加熱時間
$R_m$ Ω	: 電流モニタ用標準抵抗値
$V_m$ V	: モニタ抵抗の電圧測定値
$C_{\text{blank}}$	: ブランクの熱容量
$C_{\text{all}}$	: 試料を入れた全熱容量
$C_{\text{cell}}$	: 試料セルのみの熱容量
$\delta C_{\text{He}}$	: Heガスの熱容量補正
$\delta C_{\text{In}}$	: 封止材 (In) の熱容量補正
$\delta C_f$	: フィッティングによる補正
$\delta C_{\text{cell}}$	: 試料セル熱容量の補正
$C_s$	: 試料のみの熱容量
$m_s$ kg	: 試料の質量
$c_s$ JK <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>	: 試料の比熱容量

# 不確かさ評価 事例 (SRM720、300K)

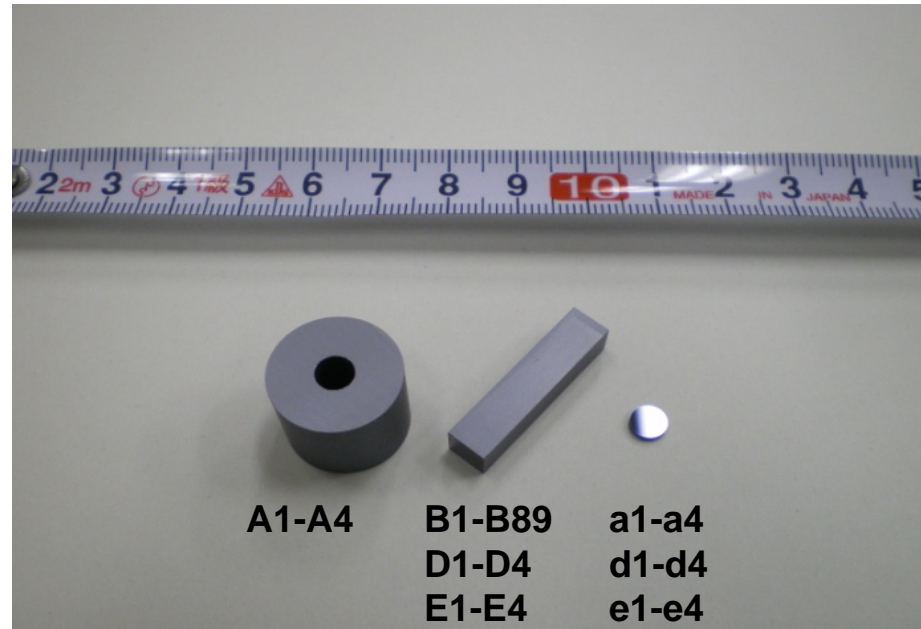
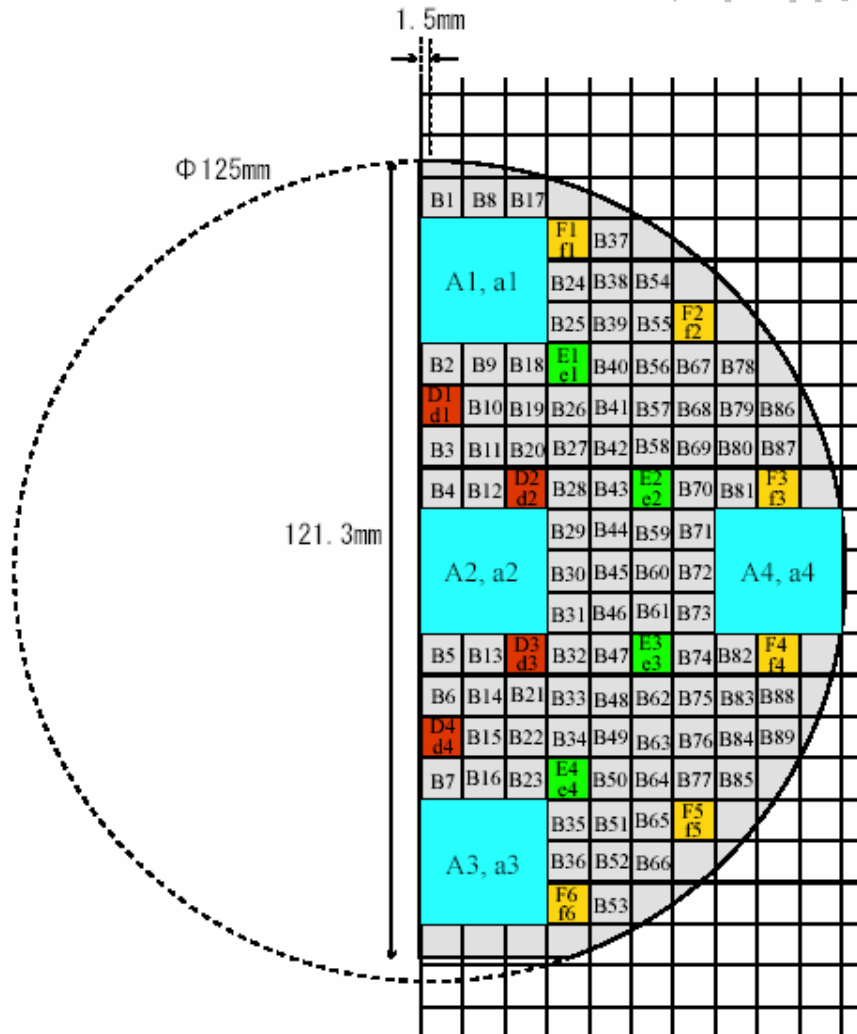
不確かさの項目	細分類	量, Xi	見積もり, xi	標準不確かさ u(xi)	分類	感度係数	不確かさの寄与
ジュール加熱量	ヒータ電圧測定	$V_h$	1.22799E+00 V	4.91E-04	A	5.88E+00	2.89E-03 JK <sup>-1</sup>
	ヒータ電流測定	$V_n$	1.01035E-01 V	2.83E-06	A	7.14E+01	2.02E-04 JK <sup>-1</sup>
	電流モータ用標準抵抗	$R_m$	1.00000E+01 Ω	2.50E-05	B	-7.22E-01	-1.80E-05 JK <sup>-1</sup>
	加熱時間測定	$\Delta t_h$	1.19976E+03 s	1.90E-02	B	6.02E-03	1.14E-04 JK <sup>-1</sup>
熱損失補正	熱損失補正	$\delta Q_{loss1}$	0.00000E+00 J	7.98E-06	A	4.85E-01	3.87E-06 JK <sup>-1</sup>
	ドリフト補正	$\delta Q_{loss2}$	0.00000E+00 J	-1.48E-03	B	4.85E-01	-7.16E-04 JK <sup>-1</sup>
温度上昇量	测温抵抗体感度係数	dR/dT	1.00986E-01 Ω K <sup>-1</sup>	1.32E-04	B	7.15E+01	9.43E-03 JK <sup>-1</sup>
	加熱前外挿抵抗値	$R_i$	2.82172E+01 Ω	2.83E-05	A	-3.46E+01	-9.79E-04 JK <sup>-1</sup>
	加熱後外挿抵抗値	$R_f$	2.84255E+01 Ω	5.39E-05	A	3.46E+01	1.87E-03 JK <sup>-1</sup>
300.57K	補正前熱容量	$C_b$	7.21702E+00 J/K				1.01E-02
熱容量補正	フィッティング補正	$\delta C_b$	-3.43093E-03 J/K	2.08E-03	A	1.00E+00	2.08E-03 JK <sup>-1</sup>
	アデнда補正	$\delta C_n$	-2.32643E-02 J/K	-6.72E-04	B	1.00E+00	-6.72E-04 JK <sup>-1</sup>
	Heガス補正	$\delta C_{He}$	-2.10756E-03 J/K	-7.38E-05	B	1.00E+00	-7.38E-05 JK <sup>-1</sup>
試料セルのみの熱容量		$C_{cell}$	7.1882 JK <sup>-1</sup>	合成標準不確かさ			1.04E-02 JK <sup>-1</sup>
温度		T	300.00 K				

不確かさの項目	細分類	量, Xi	見積もり, xi	標準不確かさ u(xi)	分類	感度係数	不確かさの寄与
ジュール加熱量	ヒータ電圧測定	$V_h$	1.70591E+00 V	6.82E-04	A	8.20E+00	5.59E-03 JK <sup>-1</sup>
	ヒータ電流測定	$V_n$	1.40405E-01 V	3.93E-06	A	9.96E+01	3.92E-04 JK <sup>-1</sup>
	電流モータ用標準抵抗	$R_m$	1.00000E+01 Ω	2.50E-05	B	-1.40E+00	-3.50E-05 JK <sup>-1</sup>
	加熱時間測定	$\Delta t_h$	1.19976E+03 s	1.90E-02	B	1.17E-02	2.21E-04 JK <sup>-1</sup>
熱損失補正	熱損失補正	$\delta Q_{loss1}$	0.00000E+00 J	7.98E-06	A	4.87E-01	3.88E-06 JK <sup>-1</sup>
	ドリフト補正	$\delta Q_{loss2}$	0.00000E+00 J	-8.12E-04	B	4.87E-01	-3.95E-04 JK <sup>-1</sup>
温度上昇量	测温抵抗体感度係数	dR/dT	1.01007E-01 Ω K <sup>-1</sup>	1.32E-04	B	1.38E+02	1.83E-02 JK <sup>-1</sup>
	加熱前外挿抵抗値	$R_i$	2.81508E+01 Ω	2.64E-05	A	-6.74E+01	-1.78E-03 JK <sup>-1</sup>
	加熱後外挿抵抗値	$R_f$	2.83583E+01 Ω	5.29E-05	A	6.74E+01	3.57E-03 JK <sup>-1</sup>
299.91K	補正前熱容量	$C_{cal}$	1.39849E+01 J/K				1.95E-02 JK <sup>-1</sup>
熱容量補正	フィッティング補正	$\delta C_b$	1.00432E-03 J/K	3.52E-05	A	1.00E+00	3.52E-05 JK <sup>-1</sup>
	アデнда補正	$\delta C_n$	-2.20077E-02 J/K	-7.70E-04	B	1.00E+00	-7.70E-04 JK <sup>-1</sup>
	Heガス補正	$\delta C_{He}$	-1.00312E-03 J/K	-3.51E-05	B	1.00E+00	-3.51E-05 JK <sup>-1</sup>
	試料セル補正	$\delta C_{cell}$	-7.18822E+00 J/K	1.04E-02	A	1.00E+00	1.04E-02 JK <sup>-1</sup>
試料のみの熱容量		$C_s$	6.7747 JK <sup>-1</sup>	合成標準不確かさ			2.21E-02 JK <sup>-1</sup>
温度		T	300.00 K				

試料の比熱容量	試料のみの熱容量	$C_s$	6.77472E+00 JK <sup>-1</sup>	2.21E-02	A	1.15E-01	2.55E-03 JK <sup>-1</sup> q <sup>-1</sup>
	試料の質量測定	$m_s$	8.68475E+00 g	9.00E-05	A	-8.98E-02	-8.08E-06 JK <sup>-1</sup> q <sup>-1</sup>
試料の比熱容量		$c_s$	7.8007E-01 JK <sup>-1</sup> q <sup>-1</sup>	合成標準不確かさ			2.55E-03 JK <sup>-1</sup> q <sup>-1</sup>
				拡張不確かさ(k=2)			5.09E-03 JK <sup>-1</sup> q <sup>-1</sup>
				相対拡張不確かさ			6.53E-01 %
温度		T	300.00 K				



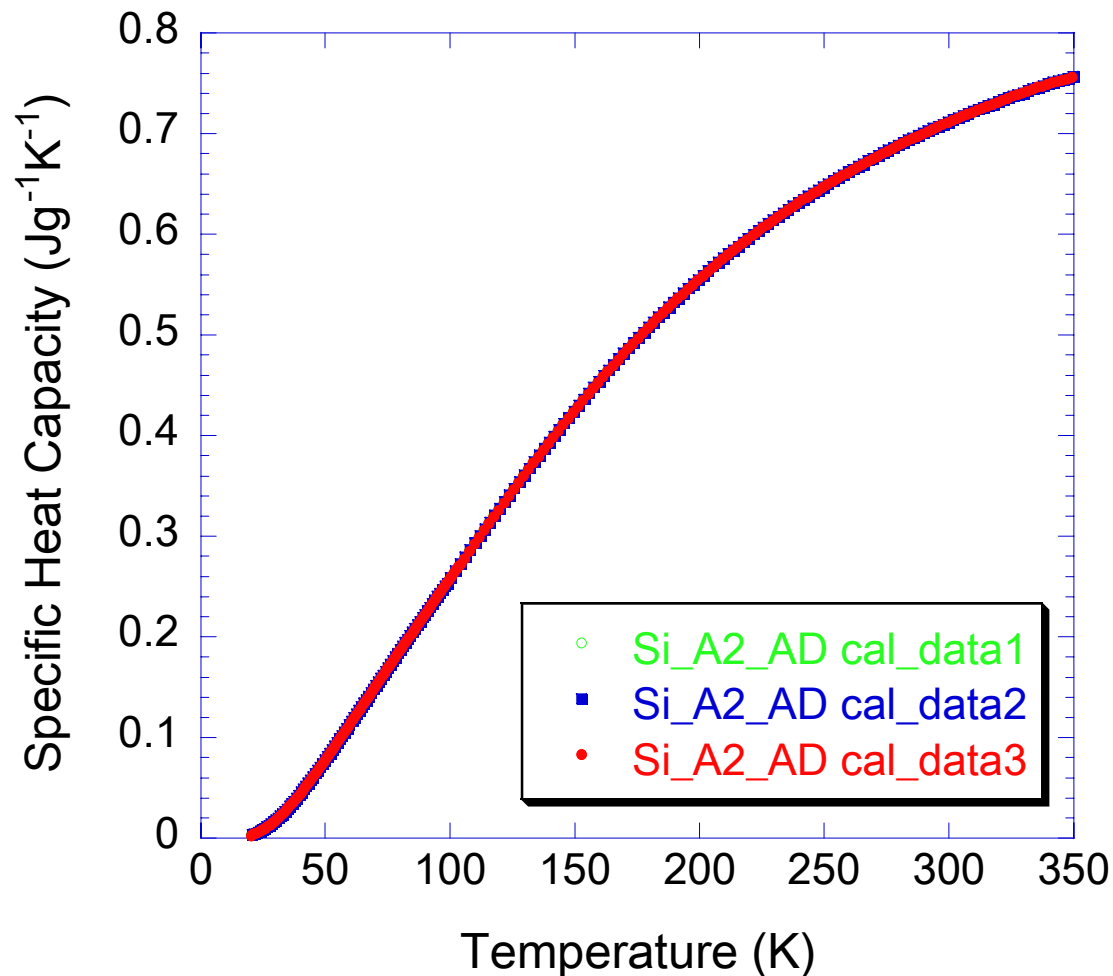
# 標準物質候補材料のサンプリング (単結晶シリコン)



<b>A1-A4</b>	<b>B1-B89</b>	<b>a1-a4</b>
	<b>D1-D4</b>	<b>d1-d4</b>
	<b>E1-E4</b>	<b>e1-e4</b>
	<b>F1-F6</b>	<b>f1-f6</b>

# 単結晶シリコンの比熱容量測定結果

(温度範囲20K-350K, 3回繰り返し測定)



# 比熱容量標準のまとめ

- ◆ 示差走査熱量計による比熱容量標準の開発
  - NISTの標準物質SRM720とのトレーサビリティを確保
  - 現状で、300K~900Kの温度範囲で、約2~3%の相対拡張不確かさ( $k=2$ )
  - 依頼試験による標準供給の実施
  
- ◆ 断熱型熱量計による比熱容量標準開発
  - 冷凍機を用いた寒剤フリーの比熱容量測定装置を完成
  - 不確かさ評価の実施、50K~350Kで約 8%~0.6% ( $k=2$ )
  - 今年度、依頼試験による標準供給を開始
  - 断熱型熱量計による比熱容量標準物質開発  
(現在進行中、2010年度頒布開始予定)
    - 候補材料はシリコン単結晶
    - 値付け、不確かさ評価
    - 均質性評価、安定性評価の検討