

# 示差走査熱量測定法による 断熱材の比熱容量測定について

国立研究開発法人 産業総合研究所  
 ネット・ジャパン株式会社  
 一般財団法人 建材試験センター  
 ニチアス株式会社

阿部陽香  
 篠田嘉雄  
 田坂太一  
 松原知子  
 阿部直毅

## 1. はじめに

国際規格ISO 24144:2023 Thermal insulation — Test methods for specific heat capacity of thermal insulation for buildings in the high temperature range — Differential scanning calorimetry (DSC) method が、2023年1月に発行された。本国際規格の発行により、室温から1600Kまでの示差走査熱量測定法(Differential scanning calorimetry method, 以下DSC法)による断熱材を対象とした比熱容量測定について、国際的な共通手法が得られたといえる。本レポートでは、ISO 24144を提案するに至った背景を述べるとともに、本規格における比熱容量測定について解説する。

## 2. 背景

本規格は、経済産業省の「省エネルギー等国際標準開発(国際標準分野)」のひとつであった「断熱材の比熱の測定方法等に関する国際標準化」事業が基盤となり、その後、一般財団法人 建材試験センターが中心となって継続活動を行った成果である。近年では、省エネ対策やCO<sub>2</sub>排出削減等のため未利用熱エネルギーの有効活用に関心が高まっており、その活用に大きく寄与できる材料のひとつとして断熱材があげられる。断熱材は生活環境温度で使用する建材等のみならず、工業炉や焼却炉などの高温(800℃以上)で利用される耐熱材としても利用されており、高温での熱物性、特に熱伝導率評価が重要となる。断熱材の熱伝導

率測定<sup>1)</sup>としては、保護熱板法、熱流計法、平板比較法等が一般的ではあるが、高温域での測定は容易ではない。そこで、熱伝導率 $\gamma$ を次の関係式で算出する方法が注目されている。

$$\gamma = a c \rho \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\gamma$ ：熱伝導率、 $a$ ：熱拡散率、 $c$ ：比熱容量、 $\rho$ ：密度である。

断熱材の熱拡散率測定については、本規格に先行して、周期加熱法による熱拡散率測定についての国際規格であるISO 21901:2021 Thermal insulation — Test method for thermal diffusivity — Periodic heat methodが、日本の提案により発行されている<sup>2)</sup>。また、断熱材を対象とした規格ではないが、レーザフラッシュ法による熱拡散率測定についての日本産業規格(JIS)<sup>3)~6)</sup>がいくつか整備されている。密度については、JIS Z 8807「固体の密度及び比重の測定方法」により測定可能である。比熱容量測定については、本規格が発行されるまで、断熱材を対象とした規格がなく、既存の規格を準用する形を取らざるをえなかった。表1に比熱容量測定に関する国内・国際規格を示す。

一般に比熱容量測定は、試料の熱平衡状態を基準とする静的測定法と時間温度変化を利用する動的測定法に分類される<sup>7)</sup>。動的測定法でありかつ基準物質との比較測定であるDSC法は、静的測定法である断熱型熱量計や伝導型(カルベ型)熱量計等での測定と比較すれば、精度的には劣る。

しかしながら、熱分析機器メーカーの目覚ましい開発により、近年の産業ニーズに応えるには十分な測定能力といえる。さらに測定は簡便であり、かつ世界的に普及率の高い装置であることから、DSC法による比熱容量測定の国内外での認知度は高い。このような現状から、断熱材を対象とした高温域（800℃以上）まで対応可能なDSC法による測定規格の必要性が浮上し、本規格を日本から提案、開発に至った。

表1 比熱容量測定に関する国内・国際規格

規格番号	規格名称
JIS K 7123	プラスチックの比熱容量測定方法
JIS R 1672	長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法
JIS R 1650-3	ファインセラミックス熱電材料の測定方法－第3部：熱拡散率・比熱容量・熱伝導率
JIS C 2141	電気絶縁用セラミック材料試験方法
ISO 11357-4	Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 4: Determination of specific heat capacity
ASTM E1269-11	Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry
BS EN 1159-3	Advanced technical ceramics- Ceramic composites, thermophysical properties- Part 3: Determination of specific heat capacity

### 3. DSC法での比熱容量測定

#### 3.1 DSC法の概要

DSC法は、熱流束示差走査熱量測定（以下、熱流束DSC）と、入力補償示差走査熱量測定（以下、入力補償DSC）の二種類がある。JIS K 0129熱分析通则では、熱流束DSCは「試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を、温度の関数として測定する方法。この温度差は、単位時間当たりの熱エネルギーの入力差に比例する」と定義され、入力補償DSCは「試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、一定のプログラムによって変化させながら、その試料及び基準物質の温度が等しくなるように、両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギー

の入力差を温度の関数として測定する方法」と定義されている。

図1に、熱流束DSCと入力補償DSCの概略図を示す。両者ともに、試料ホルダーと参照ホルダーと呼ばれる二つのサンプルホルダーがあり、参照側を基準とした比較測定を行う点は共通であるが、内部構造が異なる。熱流束DSCの特徴は、二つのサンプルホルダーは同一のファーンレスによって加熱され、二つのホルダーに生じる温度差を熱エネルギー差に変換することにより測定を行う点である。一方、入力補償DSCは、試料及び参照ホルダーにそれぞれファーンレス、プラチナ温度センサー、加熱用ヒータがあり、二つのホルダー間の温度差をゼロにする制御と平均温度を制御することにより測定を行う。実際に出力されるシグナルは、2つのDSCともに試料側と参照側の熱流束の時間変化と温度変化であるが、内部構造が異なるため、これらの出力値の算出方法も異なっており、ユーザーは十分理解して使用する必要がある。測定上限温度は、入力補償DSCでは750℃であるため、それ以上の高温領域での測定では、750℃以上に対応できる熱流束DSCを使用することになる。本規格では、通常のDSCの温度範囲だけではなく、高温用の熱流束DSCを対象とした内容となっている。

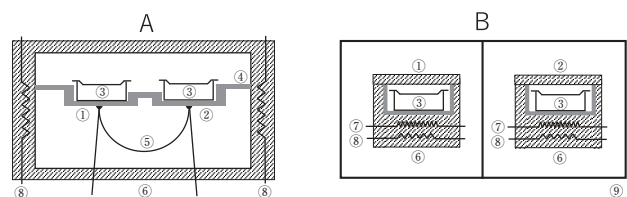


図1 装置概略図 A：熱流束DSC B：入力補償DSC  
 ①試料ホルダー ②参照ホルダー ③容器 ④ステージ  
 ⑤サーモパイル ⑥ファーンレス ⑦プラチナ温度センサー  
 ⑧加熱用ヒータ ⑨ヒートシンク

#### 3.2 測定手順・測定条件

まず測定前に標準物質もしくは純物質を用いて、DSC装置の温度および熱流校正を行う。表2にDSC校正用物質を示す。表2において標準物質として入手可能なものは、標準物質を用いることを推奨する。測定温度が校正範囲に入るように校

正用物質を選び、装置の初期状態で融点と融解エンタルピーを測定し、その結果を測定プログラムに入力することにより校正を実行する。校正実行後、校正値が反映されているかを確認するため、校正用物質でもう一度融点と融解エンタルピーを測定してみるとよい。最近では、熱容量標準物質 (NIST SRM 720, 合成サファイア) 等による熱容量測定を利用した熱流校正を選択できる装置もある。

表2 DSC校正用物質

物質	融点		融解 エンタルピー J g <sup>-1</sup>
	℃	K	
Indium	156.5985	429.7485	28.62
Tin	231.928	505.078	60.38
Lead	327.462	600.61	23.08
Bismuth	271.40	544.55	53.18
Zinc	419.527	692.677	108.09
Aluminium	660.323	933.473	399.87
Silver	961.78	1234.93	104.5
Gold	1064.18	1337.33	64
Nickel	1455	1728.15	299

次に、測定容器の選定と試験片の準備を行う。参照側と試料側の容器は、一般に同形状、同素材、同質量 (質量差2%以内) の容器を選定する。代表的な容器材としては、アルミニウム、白金ロジウム、アルミナ等がある。アルミニウム製容器については、熱伝導率も高くかつ安価であるため最も使用率が高いが、融点が660℃であるため、実際の測定では600℃以下での使用となる。白金ロジウム、アルミナ製容器については、本規格の上限温度1600Kまで使用可能である。通常、容器形状は直径4～6mm、高さ1.5mm程度で、同素材の蓋がついており、専用のクリンパーでプレスするか、もしくはそのまま蓋を被せて使用する。クリンパーを使う場合は、容器の底面に歪みを生じることが多く、容器と試料ホルダーの接触が悪くなるのが懸念されるので注意が必要である。本規格では、クリンパーせずに使用することを推奨している。容器と反応する試料を測定する場合は、試料

容器内部にアルミナシートやライナー等を設置すると良い。

測定する断熱材が、粉体や細粒等の形状である場合は、成形・緻密化して試験片を作製する。断熱材は熱伝導率が低いため、試験片-試料容器-試料ホルダー (加熱源) との熱接触に注視し、粉体のような特殊形状はバルクに近い形状に成形して測定することが望ましい。成形方法については、本規格のAnnex Bに詳細に述べられている。まず、成形したい形状の金型とプレス機を用意する。通常DSCの試験片は直径3～5mm、厚さ1mm程度であるから、プレス機は小型のもので十分である。次に、金型の中に断熱材を充填しプレス機によって荷重をかけることにより試験片を作製する。例えば、アルミナ系粉体では3～5kNの荷重を10～15分間かけることで、上記形状の試験片が作製できる。この成形方法は、断熱材に限ったことではなく、金属や樹脂系粉体等の試験片作製時にも参考になる内容である。このような試験片の成形についての指針を示した規格はこれまでになく、本規格の特徴のひとつといえる。

一般的な断熱材においても、発泡状態など緻密ではない状態のものが多いため、可能であれば圧縮して緻密な状態で測定することが望ましい。これは、上述の熱接触の改善もさることながら、測定試料量が増えることにより得られる熱流曲線が大きくなるため、より安定した測定につながるからである。

DSC内部に充填するパージガスについては、一般に不活性ガスである乾燥窒素、アルゴン、ヘリウム等を使用する。一般には20～100mL/minが適量とされるが、機種によってガス流量は異なるので確認して使用する。測定中にガス流量が大きく変動しないように、ガス供給ラインに流量計等を設置するなどの対策も必要に応じて行う。

測定プログラムは、等温 (10～20分) - 定速昇温 - 等温 (10～20分) を1回または数回繰り返すように設定する。昇温速度は10K/minもしくは20K/min程度が一般的であるが、断熱材の場合は熱伝導率が低いため、昇温速度が速

いと試験片に温度不均一な部分が生じてしまう恐れがあるので、注意が必要である。では遅いほうがよいかと考えるが、昇温速度が遅くなるにつれ、熱流曲線も小さくなるので、それらの兼ね合いに配慮しながら適切なプログラムを設定することが大切である。測定プログラムが決まったら、参照ホルダーには空容器のみを置き、試料ホルダーに①空容器、②容器+基準物質、③容器+測定試料、を置いた3測定を1セットとして、同じ温度測定プログラムによる測定を行う。3測定は連続して行い、可能であれば1日で終わることが望ましい。基準物質としては、熱容量標準物質(NIST SRM 720, 合成サファイア)等を用いる。

### 3.3 比熱容量の算出方法

物質の熱容量  $C_p$  は、その物質を温度  $T$  から  $dT$  だけ変化するのに要する熱量を  $dQ$  としたとき、次式で与えられる。

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \dots\dots\dots (2)$$

単位は  $\text{kJ K}^{-1}$ 、または  $\text{J K}^{-1}$  である。物質の質量を  $m$  とすると、単位質量あたりの熱容量である比熱  $C_p$  は、

$$C_p = \frac{1}{m} C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \dots\dots\dots (3)$$

と表され、単位は  $\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ 、または  $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$  となる。一般に、一定の圧力下で  $\Delta T$  の温度を変化させた場合は定圧比熱、一定の体積下で変化させた場合は定積比熱と区別されるが、固体材料を対象とした測定は定圧下での測定とみなせるため、添え字に「p」を付けることが多い。

では、DSC法における熱容量の算出式を導いてみよう。上述①、②、③の試料の測定から得られるDSC曲線例を図2に示す。図中で、時間  $t_1 \sim t_3$  が定速昇温であり、例えば温度  $T$  の熱容量は、時間  $t_2$  の3測定の熱流値を読み取ることで求めることができる。

参照側の空容器の熱容量を  $C_{p,rb}$ 、熱流値を  $q_r$  と

し、上述の測定①、②および③の測定時の、試料側の熱容量と熱流値をそれぞれ①  $C_{p,sb}$ ,  $q_{sb}$ 、②  $(C_{p,sc} + C_{p,sb})$ ,  $q_{sc}$ 、③  $(C_{p,ss} + C_{p,sb})$ ,  $q_{ss}$  とする。ある温度  $T$  における参照側と試料側の熱流変位差は、それぞれの測定時、以下の3式で表される。

$$\textcircled{1} \quad q_{sb} - q_r = (C_{p,sb} - C_{p,rb}) \beta \dots\dots\dots (4)$$

$$\textcircled{2} \quad q_{sc} - q_r = (C_{p,sc} + C_{p,sb} - C_{p,rb}) \beta \dots\dots\dots (5)$$

$$\textcircled{3} \quad q_{ss} - q_r = (C_{p,ss} + C_{p,sb} - C_{p,rb}) \beta \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $\beta$  は、DSCの測定プログラムにおける昇温速度である。昇温速度が遅ければ、熱流変位差は小さくなることが理解できる。式(5)から式(4)を差し引くことにより基準物質の熱流値が得られ、式(6)から式(4)を差し引くことにより、測定試料の熱流値が得られる。基準物質と測定試料の質量をそれぞれ、 $m_c$ 、 $m_s$ 、比熱容量を  $C_{p,c}$ 、 $C_{p,s}$ 、とすると、ある温度  $T$  における  $C_{p,s}$  は次式によって求められる。

$$C_{p,s} = \frac{q_{ss} - q_{sb}}{q_{sc} - q_{sb}} \frac{m_c}{m_s} C_{p,c} \dots\dots\dots (7)$$

図2では、各測定の昇温前後の等温ベースライン(等温基線)は一致しているが、必ずしも一致するとは限らず、補正が必要となる場合がある。誌面の都合上、詳しい説明は割愛させていただくが、本規格のAnnex Cに記載があるので参照していただきたい。

### 3.4 断熱材の比熱容量測定例

本規格に従って測定を行った事例として、発泡プラスチック系断熱材である押出法ポリスチレンフォームの比熱容量測定について紹介する。建材として幅広く使われている本断熱材は、微細な気泡で構成されているため、圧縮して厚さを薄くし、DSCの試料容器に入る大きさ(約5mm角)にカットした状態で測定を行った。昇温速度は速度依存性を確認するため、5、10、20K/minとした。実際に得られたDSC曲線を図3に示す。また、室温付近での測定結果を図4に示

す。昇温速度に依存する大きな差異は見られず、良好な結果が得られた。

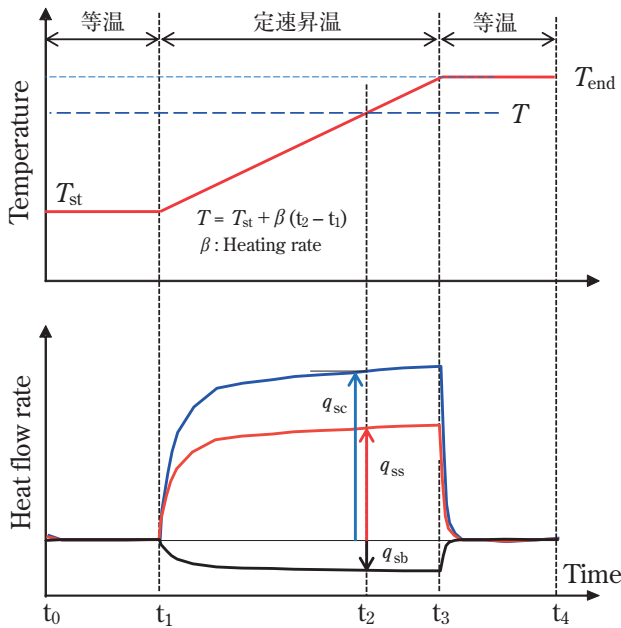


図2 DSC曲線からの比熱容量算出方法

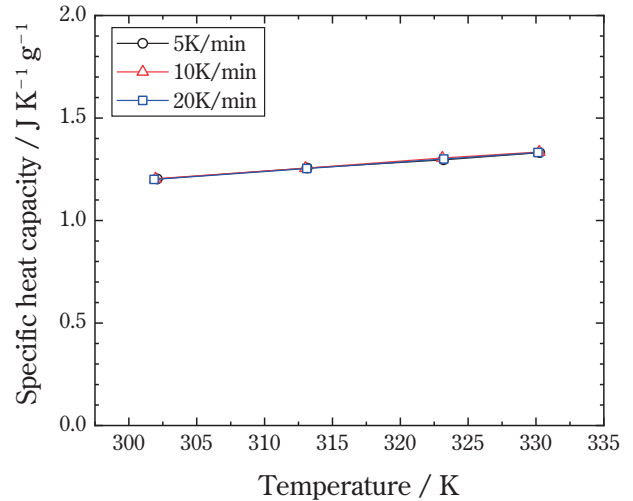


図4 押出法ポリスチレンフォーム測定結果

## 4. おわりに

断熱材のような低熱伝導率材料を対象としたDSCによる比熱容量評価は、試料形態や熱接触の観点から判断しても、うまく測定できないであろうと思われるが、しかしながら、本規格により、適切な測定手順・条件下であれば、より正確な測定を実現できるという認識を共有できた。さらに、日本が提案したISO 21901（周期加熱法による熱拡散率測定）と本規格に基づき、断熱材の熱伝導率を高温まで導き出せるようになったことは、特筆すべき点である。今回の国際標準化が、断熱材の評価体制において有益な役割を果たすことを期待したい。

## 謝 辞

本規格の事務局を担当していただいた村上哲也氏（当時 建材試験センター）、馬淵賢作氏、泉田裕介氏、武田愛美氏（建材試験センター）に謝意を表します。規格開発を円滑に進めるにあたり有益なご助言をいただいた藤本哲夫氏（当時 建材試験センター）に深く感謝申し上げます。

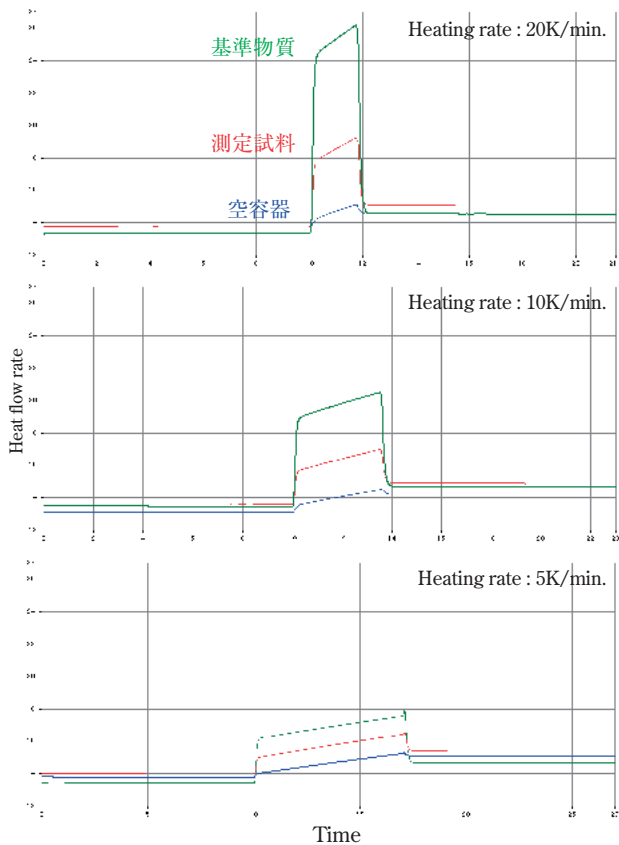


図3 DSC曲線例（押出法ポリスチレンフォーム測定時）

## 参考文献

- 1) 新編 熱物性ハンドブック 日本熱物性学会編 養賢堂
- 2) 阿部直毅, 藤本哲夫, 萩原伸治他5名 ニチアス技術時報 2022, No.1 P6-11
- 3) JIS R 1611:2010 ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法
- 4) JIS H 7801:2005 金属のレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定方法
- 5) JIS C 2141:1992 電気絶縁用セラミック材料試験方法
- 6) JIS H 8453:2018 遮熱コーティングの熱伝導率測定方法
- 7) 熱量測定・熱分析ハンドブック 第3版 日本熱測定学会編 丸善出版

## 筆者紹介



### 阿部 陽香

国立研究開発法人 産業総合研究所  
物質計測標準研究部門  
熱物性標準研究グループ 主任研究員



### 篠田 嘉雄

ネッチ・ジャパン株式会社  
代表取締役社長



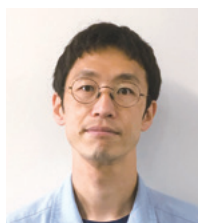
### 田坂 太一

一般財団法人 建材試験センター  
総合試験ユニット 中央試験所  
環境グループ 統括リーダー代理



### 松原 知子

一般財団法人 建材試験センター  
総合試験ユニット 中央試験所  
環境グループ 主査



### 阿部 直毅

ニチアス株式会社  
研究開発本部  
試験解析室 熱・耐火試験課 課長