

論文

コバルト-炭素共晶点実現の不確かさ評価

沼尻 治彦*¹⁾ 佐々木 正史*¹⁾ 水野 裕正*¹⁾

Uncertainty evaluation on cobalt-carbon eutectic point for thermocouple calibration

Haruhiko Numajiri*¹⁾, Masashi Sasaki*¹⁾, Hiromasa Mizuno*¹⁾

The metal-carbon eutectic points were proposed as new temperature standards and put into practice by the National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ/AIST). The cobalt-carbon (Co-C) eutectic point (1324 °C), a metal-carbon eutectic point, has become the new standard for the thermocouple calibration between the freezing point of copper (1084.62 °C) and the melting point of palladium (1554 °C in air).

We realized the Co-C eutectic point using an electric furnace with an open type cell and the thermocouple calibration uncertainty is evaluated using platinum versus palladium (Pt/Pd) thermocouples in our laboratory. Factors influencing measurement uncertainty are as follows: the determination of the inflection point in the melting plateau, the repeatability of the melting plateau, surrounding temperature effects and heat flux influence on the cell. The combined standard uncertainty is estimated to be 13.8 mK.

キーワード：熱電対, コバルト-炭素共晶点, 不確かさ

Keywords : Thermocouple, Cobalt-carbon eutectic point, Uncertainty

1. はじめに

現在の温度分野における標準は 1990 年国際温度目盛 (ITS-90)⁽¹⁾ に基づいて設定されており, 水の三重点 (0.01 °C) を始め 17 の定義定点で目盛付けされ, 銅の凝固点 (1084.62 °C) が最高温度となっている (図1)。一方, 鉄鋼, 石油, ガラス, 窯業, 半導体や発電など産業界の多くでは 1000 °C を超える温度標準の需要が高まってきている。現在の国内の高温熱電対センサのトレーサビリティ体系は銅の凝固点と 2 次基準点であるパラジウムの融解点 (1553.5 °C) において供給が行われている。しかしながら

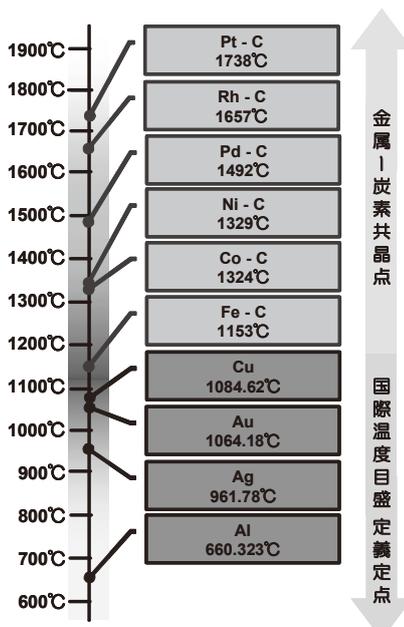


図1. 国際温度目盛の高温側定義定点と金属-炭素共晶点

ら, 銅の凝固点とパラジウムの融解点の 2 定点で校正された熱電対を中間の温度で使用する場合, 計算による補間を行わなくてはならないが, 2 定点間の温度差が約 450 °C と大きいので, 補間による不確かさが大きくなっている。

また高温域における安定性に優れていることから標準熱電対として使用されている白金パラジウム熱電対ではあるが, 素線にパラジウムを使用しているため, 融解温度に達してしまいパラジウム点による校正ができない。そのためパラジウム点においては R 熱電対が使用されているのが現状で, この点も不確かさ増大の要因となっている。

この 1100 °C 以上の温度域における新たな温度定点として独立行政法人産業技術総合研究所 (以下, 産総研) により金属-炭素共晶点^{(2)~(4)} 技術が提案され実用化に向けた研究が進展し, 放射温度計においては 2008 年より 2500 °C までの温度範囲において 5 つの定点による標準供給が開始された。さらに熱電対においても研究^{(5)~(9)} が進められ, 2009 年にはコバルト-炭素 (Co-C) 共晶点において依頼試験での供給が開始された。

そこで都産技研では金属-炭素共晶点実現装置を導入し, その基本的性能の評価⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 等を行いつつ高温域における熱電対校正技術を蓄積してきた。さらに今回, 校正温度の 1300 °C への拡大を目指し, コバルト-炭素 (Co-C) 共晶点温度実現の不確かさ評価を行った。

2. 装置

今回評価を行った金属-炭素共晶点実現装置は 3 ゾーン

事業名 平成 21 年度, 22 年度 基盤研究
*¹⁾ 実証試験セクター

制御の電気炉(株式会社チノー KT-F115)及びオープンタイプのセルで構成されている(図2)。

電気炉の発熱体にはカンタルスーパーを用い、適用温度範囲は 1100 °C から 1500 °C、室温から 1100 °C まで約 4 時間で昇温可能となっている。

共晶点物質として用いた Co-C の融解温度は 1324 °C、共晶点物質の純度はコバルト 99.999 %、炭素 99.9999 % である。共晶点物質を封入するルツボには高純度黒鉛を用い、さらにルツボを $\phi 50 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ のアルミナ管(セル)に組込んである。また装置組み込みのガス交換ユニットにより、セル内はアルゴン置換が行われ、金属の酸化を防いでいる。

また測定には現在、特定二次標準器として用いられている白金パラジウム熱電対を使用した。素線は線径 $\phi 0.5 \text{ mm}$ 、長さ 1200 mm、純度は Pt 線が 99.999 %、Pd 線が 99.99 % を使用した。また絶縁管には高純度アルミナ外径 $\phi 3 \text{ mm}$ 、内径 $\phi 0.8 \text{ mm}$ (2 穴)、長さ 600 mm のものを使用した。

作製に際しては NIST によって提案⁽¹²⁾された方法を参考に、素線をそれぞれ大気中で 1200 °C 10 時間の通電アニールを行い、組立後横型電気炉にて 1100 °C 3 時間及び 450 °C 10 時間の熱処理を行った。電気炉は 600 mm にわたり $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ の均熱長である。

炉の性能を調べるために、Co-C 共晶点温度付近でセル内の試料が全て固体の状態での炉内温度の安定性と熱電対挿入方向の温度分布を調べた。

本報告における測定値は電圧計により得られた熱起電力値を基準関数⁽¹²⁾を用いて温度換算した値である。



図2. 金属-炭素共晶点実現装置(右:電気炉)

2.1 炉の安定性 電気炉の温度調節により試料の融解・凝固を実現させるためには、電気炉内の温度が時間的に安定していなくてはならない。炉内温度が安定することで、融解・凝固時の保持温度を共晶点温度に近づけることが可能になり、プラトー持続時間を必要に応じて長く取ることができるからである。図3は炉設定温度を Co-C 共晶点温度 $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ として炉内温度を測定した結果である。横軸時間に対して炉内の温度変化を縦軸に示したものである。Co-C 共晶点温度 $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で 6 時間にわたり 50 mK の範囲で安定であった。

2.2 炉の温度分布 熱電対挿入方向に温度分布がある

と、固-液境界が測温孔に沿って移動することになり、凝固プラトーが階段状になるなど一定温度が持続せず定点としての役割を果たせない。そのため電気炉内の温度分布を測温孔に沿ってできるだけ均熱に調整することが望ましい。図4は横軸に測温孔底を 0 mm とした熱電対測温接点の位置をとった空間的な炉内温度の変化を示したものである。縦軸は通常、熱電対が設置されている位置(測温孔+10 mm)からの温度差である。図中[引上げ]は測温孔底より熱電対を引き上げたときの結果、[挿入]は熱電対を挿入していったときの結果である。試料が入ったルツボ(180 mm)より広範囲において 1 K 以内の均熱が得られた。

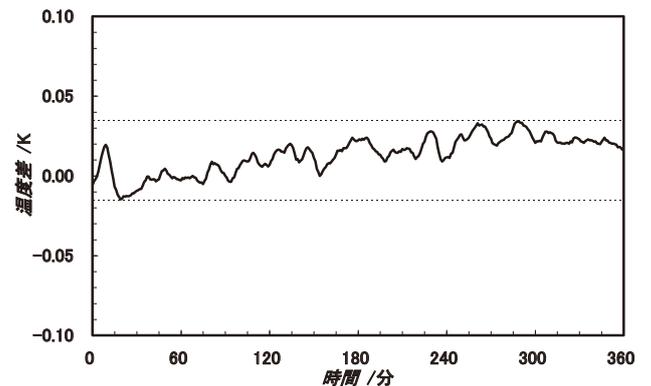


図3. 電気炉の安定性(Co-C 共晶点温度 $-8 \text{ }^\circ\text{C}$)

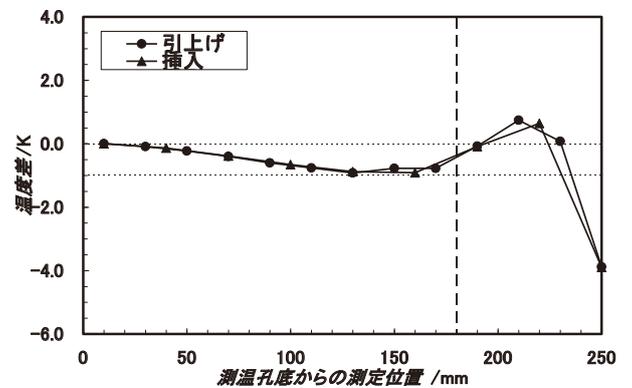


図4. 電気炉の温度分布(Co-C共晶点温度 $-8 \text{ }^\circ\text{C}$)

2.3 測定例 測定例を図5に示す。実線はセル測温孔に挿入された熱電対により測定した熱起電力を規準関数により温度換算した値である。また破線は炉の設定温度を示す。共晶点温度 $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ を保持温度とし、確認された温度安定性(50 mK)よりも大きく炉内温度を変動させているため融解・凝固が一方に進み安定なプラトーが観測できている。その持続時間は融解・凝固共に約 50 分であった。またルツボが測温孔に沿って均熱であるため、プラトーが階段状になるなどの現象も見られず、熱電対の校正に十分耐えることが確認できた。

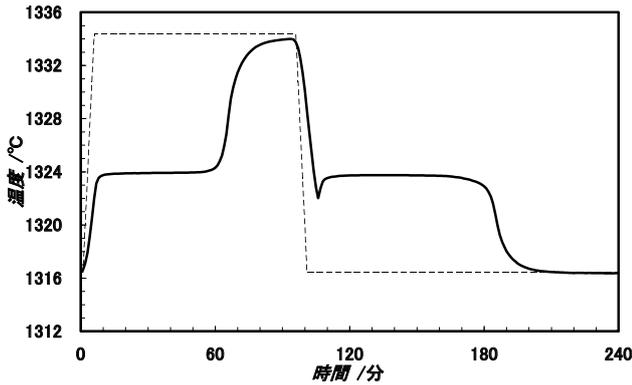


図5. Co-C共晶点の融解・凝固曲線

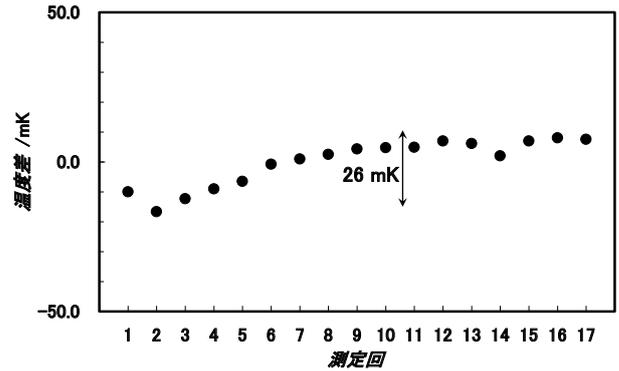


図7. 温度再現性

3. 不確かさ評価

不確かさ要因として「変曲点決定」, 共晶点温度の「再現性」, 「周囲温度の影響」, 「熱流の影響」を挙げ, これらについて評価を行った。

3.1 変曲点決定 金属-炭素共晶点においては凝固時に比べばらつきが小さい⁽⁸⁾ 融解時の温度を用いる。このとき融解曲線の変曲点を融解点として採用するため, 融解曲線を3次式で近似し変曲点を求める。そこで融解曲線設定によるずれが変曲点の不確かさとして現れる。ここで変曲点が最大5点ずれた(図6, a)として, 5点間の温度差を求める。繰返し17回測定し, 得られた温度差のうち最大のは14.2 mKであった。この値を幅にもつ一様分布と考え, 半値を $\sqrt{3}$ で除して変曲点決定の標準不確かさは4.09 mKであった。

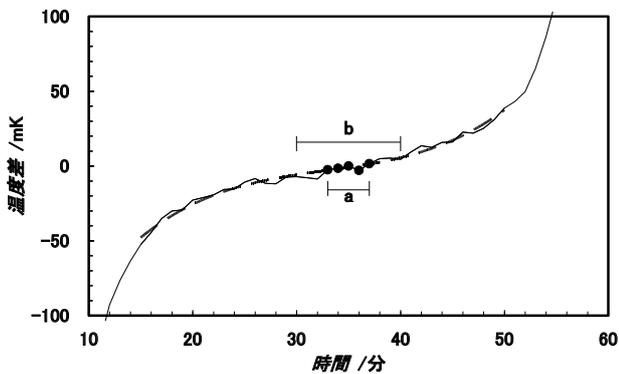


図6. 融解曲線の測定例(破線は近似曲線の一例)

3.2 再現性 共晶点温度の再現性を確認するため融解・凝固を繰返した。17回の測定に対して図6中のbの範囲(変曲点を中心に10分間)での平均値をプロットし図7に示す。再現性として ± 13 mKが得られた。この結果を正規分布と考え, 17個の平均値の標準偏差7.86 mKを再現性の標準不確かさとした。

3.3 周囲温度の影響 周囲温度の影響を調べるため, 炉の温度設定(図5破線参照)を変化させて測定した。図8は横軸の融解・凝固時の炉内の保持温度と共晶温度との差に対して得られた融解点を縦軸にプロットしたものである。通常の保持温度である ± 8 °Cを基準に温度差で表示した。結果として融解点と周囲温度には関係があり, 周囲温度1 °C当たり1.7 mKの影響があることがわかった。ここで電気炉は2.1より6時間で50 mKの安定性を有する。熱電対校正時の設定温度を通常 ± 8 °Cとすると, 融解・凝固の1サイクルに6時間は十分であるが安全を見て100 mK変化すると考えると, 融解点への影響は0.17 mKとなり, 一様分布と考え, 半値を $\sqrt{3}$ で除して周囲温度の影響の標準不確かさとして0.05 mKが得られた。

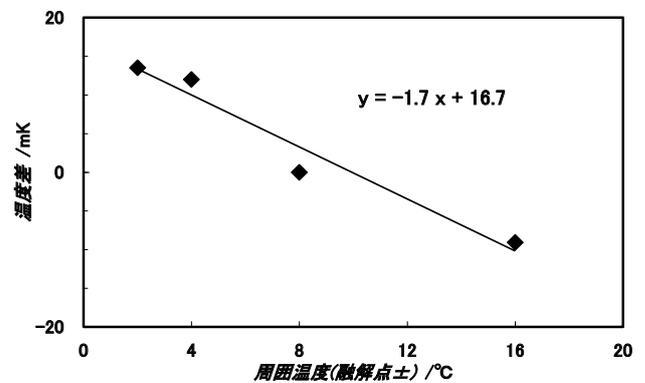


図8. 周囲温度の影響

3.4 熱流の影響 熱電対の定点校正はセルの測温孔に熱電対を挿入し内部の温度を測定する。そのため挿入した熱電対からの熱の流出入による影響を評価する。図9はこの熱流の影響を調べるため凝固中の測温孔内の温度分布を測定した結果である。横軸は通常測定位置(0 mm)からの距離, 縦軸は0 mmを基準とした温度偏差である。0~30 mm間での温度差として36.6 mKが得られ, 一様分布と考え, 半値を $\sqrt{3}$ で除して熱流の影響の標準不確かさは10.56 mKとなった。

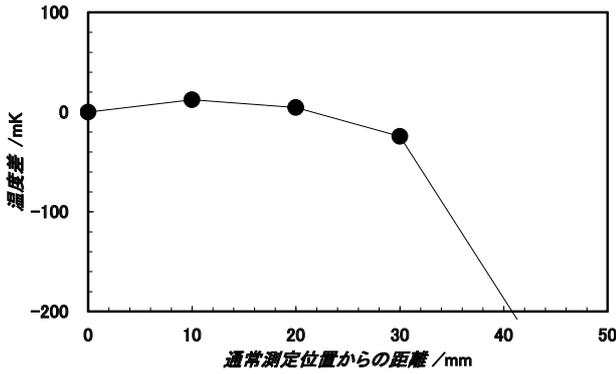


図9. 凝固中の共晶点セル測温孔に沿った温度分布

評価した不確かさをまとめ、表 1 に不確かさバジェットとして示す。不確かさ($u_1, u_2 \dots u_n$)の合成は次式

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \dots\dots\dots (1)$$

により求められるため、各要因の合成標準不確かさは(1)式より 13.8 mK となり、拡張不確かさは包含係数 $k=2$ として 28 mK となる。

表 1. 不確かさバジェット表

不確かさ要因	標準不確かさ /mK	合成標準不確かさ /mK
変曲点決定	4.09	13.8
再現性	7.86	
周囲温度の影響	0.05	
熱流の影響	10.56	

4. まとめ

今回、熱電対校正用のコバルト-炭素共晶点の実現の不確かさを評価した。変曲点決定、プラト-の再現性、周囲温度の影響、熱流の影響についての不確かさを評価した結果、合成標準不確かさで 13.8 mK が得られた。実際の校正に際しては本報告で得られた不確かさに加え、セル校正(トレーサビリティ確保)の不確かさ、熱起電力測定系(電圧計、基準接点装置等)や熱電対の不均質に起因する不確かさ等が要因として考慮されることになる。

また現在、産総研においてもコバルト-炭素共晶点温度での供給を開始しており、今後供給を受けることでトレーサビリティの確保された校正が可能となる。

一方、産総研との共同研究により、より実用的な小型のセルでの実現⁽¹³⁾に成功し、産業界における持回り試験⁽¹⁴⁾を行い妥当性の確認をすると共に、その不確かさ評価⁽¹⁵⁾を行った。これらの活動を通じて高温測定における信頼性の向上に繋げていく計画である。

(平成 24 年 5 月 21 日受付, 平成 24 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) H. Preston-Thomas : “The International Temperature Scale of 1990”, Metrologia, Vol.27, pp.3-10 (1990).
- (2) Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma and A. Ono: “High-temperature fixed points in the range 1150 °C to 2500 °C using metal-carbon eutectics”, Metrologia, Vol.38, pp.213-219 (2001).
- (3) 山田善郎 : 「2000°Cを超える新しい超高温標準」, AIST Today, Vol.1-1, 2001.4-1, pp.5-8 (2001)
- (4) 山田善郎 : 「金属-炭素共晶を用いた高温標準の動向」, 計測と制御, Vol.42, pp.918-921(2003)
- (5) Y. Yamada, F. Sakuma and A. Ono: “Thermocouple observations of melting and freezing plateaus for metal-carbon eutectics between the copper and palladium points”, Metrologia, Vol.37, pp.71-73 (2000).
- (6) H. Ogura, M. Izuchi and M. Arai: “Co-C Eutectic Point for Thermocouple Calibration”, SICE 2005 Proceedings, pp.2456-2459 (2005).
- (7) H. Ogura, M. Izuchi, J. Tamba and M. Arai: “Uncertainty for the Realization of the Co-C Eutectic Point for Calibration of Thermocouples”, SICE 2009 Proceedings, pp.3297-3302 (2009).
- (8) H. Ogura, K. Yamazawa, M. Izuchi and M. Arai: “EMF CHANGE OF Pt/Pd THERMOCOUPLES IN THE RANGE FROM 1080 °C TO 1330 °C”, TEMPMEKO 2004 Proceedings, Vol.1, pp.459-464 (2004).
- (9) 新井優, 小倉秀樹, 井土正也 : 「1550 °Cに至る高温の計測の信頼性向上 - 熱電対のための温度の標準体系構築 - 」, Synthesiology, Vol.3, No.1, pp.1-15 (2010)
- (10) 沼尻治彦, 佐々木正史, 尾出順 : 「金属-炭素実現装置の性能評価」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 3 号, pp.94-95 (2008)
- (11) 沼尻治彦, 佐々木正史, 尾出順 : 「金属-炭素実現装置の性能評価」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター平成 21 年度研究発表会要旨集, p.2 (2009)
- (12) Burns G. W., Ripple D. C., Battuello M.: “Platinum versus Palladium Thermocouples: An Emf-Temperature Reference Function for the Range 0 °C to 1500 °C”, Metrologia, Vol.35, pp.761-780 (1998).
- (13) 佐々木正史, 沼尻治彦, 山田善郎, 石井順太郎, 小倉秀樹 : 「小型セルによる Co-C 共晶点の実現」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター平成 21 年度研究発表会要旨集, p.3 (2009)
- (14) 沼尻治彦, 佐々木正史, 相川孝生, 佐藤弘康, 木村和弘, 風岡学, 山崎春樹, 浜田登喜夫, 石井順太郎, 山田善郎, 小川実吉 : 「熱電対用小型共晶点セルの持回り試験」, 電気学会研究会資料, LAV-11-010~019, M-11-010~019, pp.23-27 (2011)
- (15) 佐々木正史, 沼尻治彦 : 「実用型共晶点実現の不確かさ評価」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 7 号, pp.46-49 (2012)