

論文

実用型共晶点実現の不確かさ評価

佐々木 正史*¹⁾ 沼尻 治彦*¹⁾ 水野 裕正*¹⁾Uncertainty evaluation on the Co-C Eutectic Point
Using a Small - Type Cell as the Working StandardMasashi Sasaki*¹⁾, Haruhiko Numajiri*¹⁾, Hiromasa Mizuno*¹⁾

The National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ/AIST) is currently disseminating high-temperature standards up to 2500 °C at five metal-carbon eutectic points. For calibrating a thermocouple at the eutectic point, a dedicated eutectic point furnace with a large sized cell is necessary to realize a stable and reproducible plateau.

On the other hand, if the eutectic point can be realized by a method that is simple to use, it can find much wider applications in industry. Therefore we made a eutectic point cell for thermocouple calibration with a size small enough to fit inside a palladium fixed point electric furnace for a wire-bridge method. In this study, we performed an uncertainty evaluation to spread the calibration range of the thermocouple using the eutectic point, as a result of the Co-C eutectic point uncertainty evaluation with a small-type cell as working standards; the combined standard uncertainty is 27 mK. We accomplished a Co-C eutectic point with performance sufficient for practical use in a conventional palladium-point furnace.

キーワード：金属-炭素共晶点, 実用標準, 不確かさ

Keywords : Cobalt-carbon eutectic point, Working standards, Uncertainty

1. はじめに

現在の国際温度目盛 (ITS-90)⁽¹⁾ で定められている最高温度は銅の凝固点 (1084.62 °C) であり, それ以上の高温に関して, 国内では独立行政法人産業技術総合研究所 (以下, 産総研) から金属-炭素共晶点の技術を用いて 2500 °C まで5つの定点による標準供給を行っている⁽²⁾⁽³⁾。また, 熱電対校正技術に関しても研究が行われており⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾, 2009 年にはコバルト-炭素共晶点 (Co-C, 1324 °C) において標準供給が開始された。

都産技研では, 平成 18 年度に共晶点実現装置を導入し, 現在も評価を続けている。近年では, 共晶点を用いた高温校正事業の立上げに向けての活動や共晶点技術の普及の一環として校正手法の確立, 不確かさ評価などの研究を行ってきた⁽⁷⁾。

一方, ガラス, 半導体, 鉄鋼, 航空宇宙産業など 1100 °C を超える高温度測定技術の向上が望まれているにもかかわらず, 校正事業者への金属-炭素共晶点普及の足かせとなっているのが, 新たな設備投資の負担である。金属-炭素共晶点の実現には, 大型のセル及び共晶点実現装置など専用装置の導入が必要となる。そこで平成 18 年度には, 産総研との共同研究にて, NMIJ (計量標準総合センター) が開発した Co-C るつぼを用いて既存のパラジウム点炉に設置可

能な小型 Co-C 共晶点セル (実用型共晶点セル) の開発及び共晶点温度を実現した⁽⁸⁾。それと共に, 小型共晶点研究会を立上げ校正事業者と連携し, 持ち回り試験を行い, 実用型共晶点セルの実用性を十分に確認することができた⁽⁹⁾。更なる共晶点技術の信頼性確保を目的とし, 実用標準としての実用型共晶点実現の不確かさ評価を行ったので報告する。

2. 装置

定点セルは, 定点物質を確保しプラトー持続時間を長くすることや, 熱流の影響による不確かさを小さくする観点からセル径や長さがある程度の大きさであることが一般的である。本研究で使用したセルは, 共晶点温度が 1100 °C 以上の高温であることから, 放射熱が支配的と考えられるため, 簡易な方法での共晶点実現を狙った構造として, 小型化された実用型共晶点セルを用いている。また小型化することにより, 温度分布の均一性が優れていないパラジウム点炉等の簡易炉による共晶点実現を可能としている。

2.1 共晶点るつぼ及びセル 都産技研保有の高精度型共晶点セル (従来型セル) は, 外径 50 mm, 長さ 180 mm, 測温孔は内径 9 mm, 深さ 150 mm で共晶点物質は, コバルト (純度: 99.999 %), 炭素 (純度: 99.9999 %) である。それに対し, 実用型共晶点るつぼは外径 24 mm, 長さ 110 mm, 測温孔は内径 7 mm, 深さ 99 mm で共晶点物質は, コバルト (純度: 99.999 %), 炭素 (純度: 99.9999 %) である。るつ

事業名 平成 21 年度, 22 年度 基盤研究

*¹⁾ 実証試験セクター

ぼを小型化するために、るつぼ容器の素材であるグラファイト板厚が従来型セルに比べ薄い。そのため、共晶点物質に接する、るつぼ容器のグラファイト内部面に熱分解黒鉛層が塗布された炭素繊維織布⁽¹⁰⁾を挿入することで、熱衝撃や共晶点物質による侵食を防止するなど耐久性を確保する構造となっている。図 1 に高精度型共晶点るつぼと実用型共晶点るつぼを示す。

実用型共晶点セルは内部雰囲気が置換可能なオープンタイプとした。セル容器にはアルミナ管を用い、外径 32 mm、長さ 600 mm とした。セル上部にはステンレスフランジを装備し、セル内をアルゴンガス置換可能としている。研究初期段階で実用型共晶点セルによる共晶点温度の実現性確認を行った。そのため共晶点専用炉にも設置可能であるように設計したため、あえて長さ方向の小型化はしていない。図 2 に高精度型共晶点セルと開発した実用型共晶点セルを示す。

2.2 熱電対 不確かさ評価に用いる熱電対は白金-パラジウム (Pt/Pd) 熱電対とした。素線は Pt 線 (純度: 99.999%), Pd 線 (純度: 99.99%) 線径 $\phi 0.5$ mm、長さ 1500 mm のものを使用した。また絶縁管には、高純度アルミナ製外径 $\phi 3$ mm、内径 $\phi 0.8$ mm (2穴)、長さ 600 mm のものを使用した。作製に際しては、米国立標準研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) によって提案された方法⁽¹¹⁾を参考にした。Pt 線及び Pd 線は、1200 °C で 10 時間の通電アニールを行った。均熱長 600 mm、温度特性 ± 3 °C の横型電気炉を用いて、絶縁管を 1200 °C で 3 時間の空焼きを行った。その後、熱電対の組立を行い、更に 1100 °C で 3 時間及び 450 °C で 10 時間の熱処理を行った。

2.3 電気炉 図 3 に本研究で使用したパラジウム点炉を示す。通常はパラジウム点実現に利用するための小型炉である。パラジウム点は、熱電対の標準供給における ITS-90 以外の 2 次基準点としての位置づけである。通常の定点はるつぼ法と呼ばれ、高純度黒鉛のるつぼに純金属等を鑄込む。それらを石英ガラス等のセルに密閉し、不活性ガスの封入したものを定点セルと呼ぶ。定点セルを 3 ゾーン電気炉等でるつぼの全域を均一に昇温及び降温し、内部の金属等が融解または凝固する時のプラトーを利用する。

一方、パラジウム点は、ワイヤーブリッジ法と呼ばれる手法をとる。熱電対の先端にパラジウム線を巻きつけ、昇温させた炉の中に挿入するか、または炉の中に挿入しておき炉を昇温させることで、先端のパラジウム線を融解させ、その時のプラトーを利用する方法である。そのためパラジウム点に使用する炉は、るつぼ法に使用する電気炉ほど良好な安定性や温度分布は求められていない。今回利用する都産技研保有のパラジウム点炉は室温から 1100 °C まで約 6 時間で昇温可能であり、1 ゾーン制御、発熱体には白金ロジウム線を用いた。

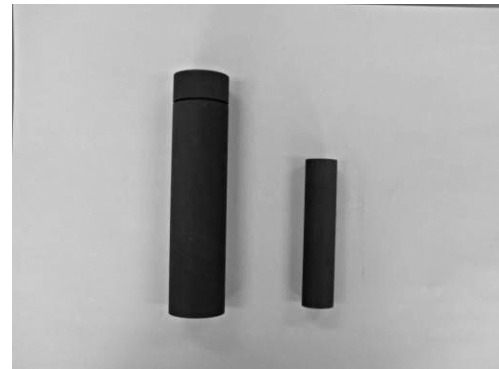


図 1. 左：高精度型共晶点るつぼ，右：実用型共晶点るつぼ



図 2. 左：高精度型共晶点セル，右：実用型共晶点セル



図 3. パラジウム点炉

(1) 安定性 共晶点温度を実現させるためには、共晶点物質の融解・凝固時に適切な温度で保持する必要がある、炉の時間的な温度安定性が重要となってくる。炉内温度が安定していれば、融解・凝固時の保持温度を必要な条件で設定する事が可能であり、共晶点温度に近づければプラトー持続時間を長く取ることができる。図4は、炉の設定温度をCo-C共晶点温度 -8°C とし、炉内の温度安定性を測定した結果である。この時の炉内温度の安定性は、共晶点の融解、凝固が観測できる6時間にわたり 0.13°C 以内の安定であった。

(2) 温度分布 良好な共晶点温度でのプラトーを実現するためには、るつぼ内の共晶点物質が、測温孔を中心として円周方向に固-液境界が存在し、その現象が熱電対挿入方向に対して均一に実現されている状態が望ましい。測温孔の熱電対挿入方向に温度分布があると、プラトーが階段状になる現象や、本来の定点温度が実現できなくなってしまう。先でも述べたようにパラジウム点炉は本来、熱電対の先端に取付けたパラジウムを融解させる事を目的とした炉であるために定点炉と比べ温度分布の均一性が悪い。図5は、横軸を測温孔底の 0mm として測温孔に沿った測温接点の位置とし、縦軸は通常、熱電対が設置されている位置を基準とした温度偏差を表したものである。比較として共晶点専用炉の温度分布についても表記した。内部に共晶点物質が存在すると考えられる 60mm の範囲での温度分布の均一性は約 10°C であった。

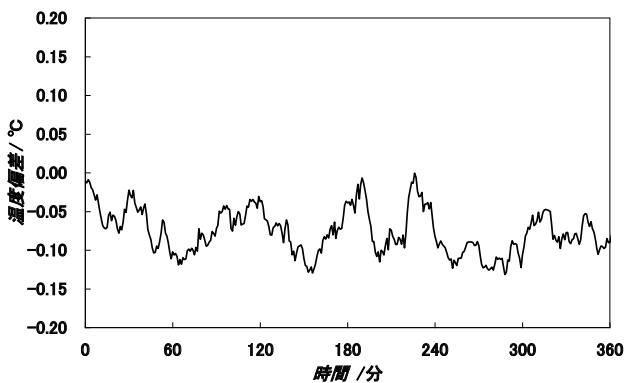


図4. 安定性

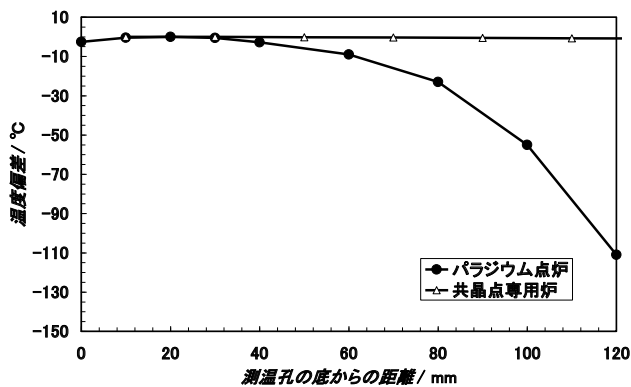


図5. 温度分布

3. 不確かさ評価

実用型共晶点実現にかかる不確かさ要因は下記の通りとし不確かさ評価を行った。

3.1 変曲点決定 金属-炭素共晶点は、純金属定点に比べプラトーの安定性に時間的な変化が大きい。そこで共晶点温度決定には近似式を用い、プラトー実現時の変曲点を共晶点温度とする方法がとられている。そのため近似式及び共晶点温度の決定点により共晶点温度に差が生じる。本研究では、近似式より決定された変曲点から、差が生じるであろう ± 2 点を含む計5点の範囲を共晶点温度とすることとし、その時の最大差を変曲点決定の不確かさとする。得られた結果を図6に示す。得られたプラトーの変曲点より前後5点の最大差は $0.73\mu\text{V}$ であったため、この半値である $0.365\mu\text{V}$ を変曲点の不確かさとした。

3.2 再現性 同一の保持温度、昇温及び降温で共晶点を実現したとき、どの程度の再現性があるかを評価する。保持温度及び融解温度を共晶点温度 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ として、同一条件で20回共晶点温度を実現したときの標準偏差を再現性の不確かさとする。得られた結果を図7に示す。再現性としては $\pm 0.3\mu\text{V}$ となり、得られた20個の平均値の標準偏差 $0.15\mu\text{V}$ を再現性の不確かさとした。

3.3 周囲温度 炉の周囲温度の影響による共晶点温度変化を評価する。周囲温度を共晶点温度(1324°C)から保持時 -16°C 、融解時 $+16^{\circ}\text{C}$ のように $\pm 16^{\circ}\text{C} \sim \pm 4^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた時の共晶点実現温度を測定する。その時の温度変化の傾きから、周囲温度における共晶点温度変化の最大差を不確かさとする。得られた結果を図8に示す。「DOWN」は $\pm 16^{\circ}\text{C} \rightarrow \pm 4^{\circ}\text{C}$ と周囲温度を変化させた時、「UP」は $\pm 4^{\circ}\text{C} \rightarrow \pm 16^{\circ}\text{C}$ と周囲温度を変化させた時の結果であり、傾きは $0.1\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ となった。これを炉の安定性である 0.13°C の時で評価すると、最大で $0.013\mu\text{V}$ となり、その半値である $0.0065\mu\text{V}$ を周囲温度の不確かさとした。

3.4 熱流の影響 熱電対の挿入深さによる熱流の影響を評価する。都産技研では、実際の校正作業において、熱電対の温接点を測温孔の底からわずかに浮かせた状態で測定を行う。その時に生じると考えられる基準位置からの挿入長誤差を約 10mm とし、熱電対設置位置を変化させ、その時の変化の最大差を不確かさとする。得られた結果を図9に示す。それぞれ3回繰返しその最大差 $2.0\mu\text{V}$ の半値 $1.0\mu\text{V}$ を熱流の影響の不確かさとした。

4. 不確かさの合成

以上、3章での不確かさ評価結果を表1にまとめる。各要因において得られた不確かさを分布に従った除数で除し、標準不確かさを求めた。得られた標準不確かさを二乗和のルートで合成したものを合成標準不確かさとし、その結果は $0.63\mu\text{V}$ となった。更にCo-C共晶点温度である 1324°C におけるPt/Pd熱電対の温度係数($23.6\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)にて換算すると合成標準不確かさは 27mK であった。

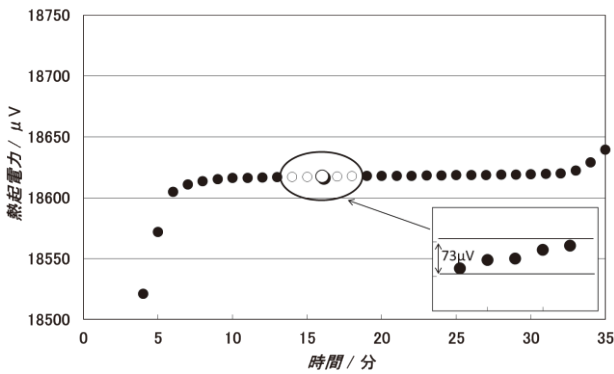


図 6. 変曲点決定の不確かさ

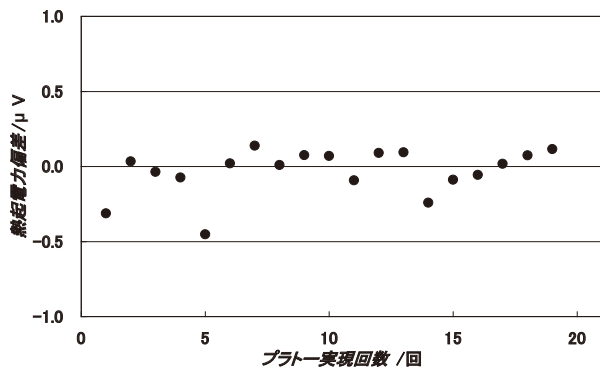


図 7. 再現性の不確かさ

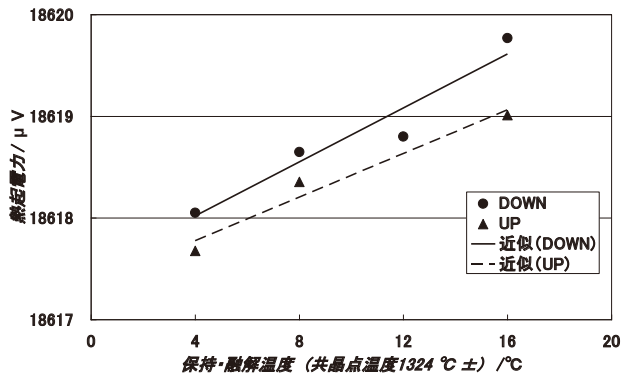


図 8. 周囲温度の不確かさ

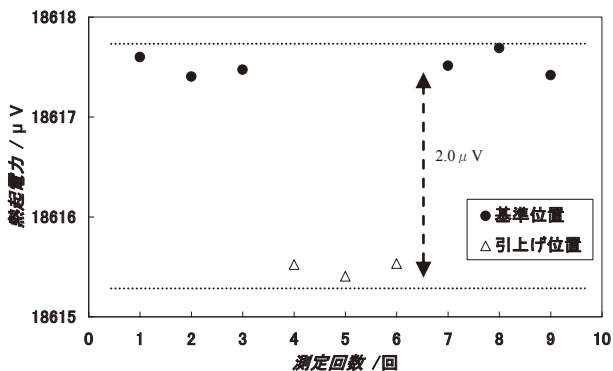


図 9. 熱流の影響の不確かさ

表 1. 不確かさバジェット表

不確かさ要因	不確かさ / μV	除数	標準不確かさ / μV	合成標準不確かさ / μV	標準不確かさ / mK
変曲点決定	0.37	$\sqrt{3}$	0.21	0.63	27
再現性	0.15	1	0.15		
周囲温度	0.0065	$\sqrt{3}$	0.0038		
熱流の影響	1.0	$\sqrt{3}$	0.58		

5. まとめ

以上、実用型共晶点実現の不確かさ評価の結果、合成標準不確かさ 27 mK と小さく、十分に実用標準として利用可能である事がわかった。この結果を持って校正を行う場合には、さらに Co-C セルの校正の不確かさ、基準接点装置における不確かさ及び計測系における不確かさを加えることで校正不確かさとすることができる。本研究における不確かさ評価の技術を活用することで、一層の共晶点を利用した校正技術の普及が見込まれる。

謝辞

本研究に際しまして、実用型共晶点るつぼの作製・提供頂きました独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門 山田善郎氏に深く感謝いたします。

(平成 24 年 5 月 25 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 : 「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)
- (4) H. Ogura, M. Izuchi and M. Arai: “Co-C Eutectic Point for Thermocouple Calibration”, SICE 2005 Proceedings, pp.2456-2459 (2005).
- (5) 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).
- (6) 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)
- (7) 沼尻治彦, 佐々木正史: 「Co-C 共晶点実現装置の不確かさ評価」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, Vol.7, pp. 42-45 (2012)
- (8) 佐々木正史, 沼尻治彦 他 : 「小型セルによる Co-C 共晶点の実現」, 平成 21 年度東京都立産業技術研究センター研究会要旨, p.3 (2009)
- (9) 沼尻治彦, 佐々木正史 他 : 「熱電対用小型共晶点セルの持ち回り試験」, 電気学会 光応用・視覚 計測合同研究会, LAV-11010~019,M-11-010~019, pp.23-27,(2011)
- (10) Y. Yamada, B. Khlevnoy, Y. Wang, T. Wang and K. Anhalt: “Application of metal (carbide)-carbon eutectic fixed points in radiometry”, Metrologia, Vol.43, pp.S140-S144 (2006).
- (11) 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).