

2000°Cを越える新しい超高温標準

Novel ultra-high temperature standards above 2000°C

計測標準研究部門
Metrology Institute of Japan

概要

温度計測の分野では、国家標準としての温度目盛の設定・維持から産業界への供給まで、温度定点が広く使われている。温度定点とは、温度計を校正するために一定の温度を再現性良く実現する装置で、常温以上では通常いくつかの純金属の凝固点が用いられる。しかし、銅点(1085°C)以上では金属の汚染の問題から実用性のある定点が得られないため、温度目盛の不確かさは高温になるに従い急激に増大するのが現状である。この問題を解決するため、計測標準研究部門では、世界で初めて純金属の代わりに炭素合金の一種である金属 - 黒鉛共晶を利用することにより温度定点が実現できることを見出し、一連の超高温定点を開発した。1100°Cから2500°Cの間に9つの定点が新たに実現することで、超高温での温度測定精度が現状より1桁あるいはそれ以上向上することが期待される。開発の現状と将来展望、関連分野への波及効果について述べる。

Abstract

Temperature fixed points are widely used in defining, realizing, maintaining, and disseminating temperature scale. To extend the fixed-point temperature range above the current practical limit of copper point (1085 °C), a novel series of high-temperature fixed points have been developed at the AIST, which use metal-graphite eutectic instead of pure metal as fixed-point material. Performance evaluations for 9 fixed points in the temperature range 1100 °C to 2500 °C show the fixed points can potentially improve the ultra-high temperature scale by one order of magnitude or more. The potential impact of this technique to related fields is presented.

1 はじめに

温度の計測技術は、あらゆる産業と密接に関わる最も重要な基盤技術の一つである。我々にとって一番身近な素材である鉄の製造を例に考えても、何度で溶鋼を鋳造し、何度で圧延し、どのように冷却したかで製品の材質が大きく左右される。そればかりでなく、トラブル無く安定に操業を維持し、エネルギー消費を極力節約し、設備の寿命を延ばすのも全てプロセスの温度管理次第である。また、航空宇宙用の耐熱材料開発などではより高温の温度測定技術が求められるようになってきている。

産業の現場で使われる温度計の精度を維持することはこのような観点から非常に重要で、そのために産総研の保有する国家標準器にトレーサブルな温度標準の供給体制が整備されてきた。温度の国家標準は1990年国際温度目盛(ITS-90)^{注)}に基づいて設定されている。ITS-90は、常温以上ではいくつかの純金属

の凝固点を定義定点としその温度値を与え、さらにそれらの間の補間方法を指定する形で目盛を定義している。

銅点(1085°C)より高温では定点が実用化されていない。そのため、ITS-90では、銀点(962°C)より高温域の目盛の設定は、銀点、金点(1064°C)、または銅点で校正された放射温度計の目盛をプランクの放射則に基づいて高温側に補外することで行われる。それゆえ、銅点より高温になるに従って、補外の不確かさの影響が大きくなり、温度目盛の精度は高温で急速に失われる。

そこで、計測標準研究部門温度湿度科では、高温域の温度目盛の不確かさをより小さくするために銅点を越える温度域での高温定点の開発に取り組んでいる。最近、純金属の代わりに金属 - 黒鉛共晶を定点物質として利用する新しい方法により、1100°Cから2500°Cの超高温域まで一連の高温定点が一気に実現

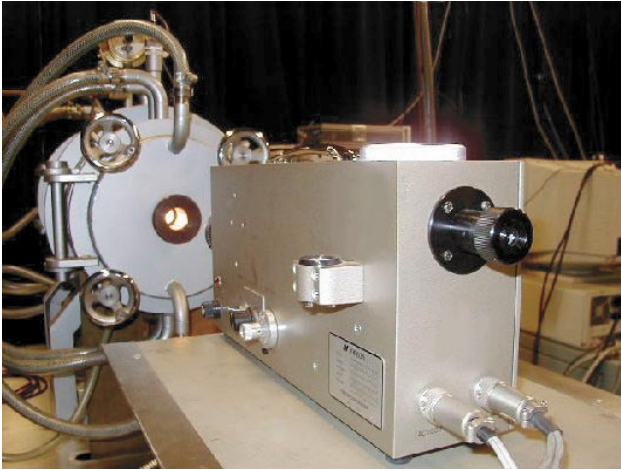


写真 放射温度計による金属 - 黒鉛共晶点の観測

できる可能性が確認された^{1,2,3}。超高温域の温度目盛精度を飛躍的に向上させる技術として期待される。

2. 金属 - 黒鉛共晶を用いた温度定点

温度目盛の国家標準器として、また、温度標準を供給するための実用標準器として、温度定点が用いられる。温度定点とは、金属の凝固点など相平衡状態の温度再現性を利用し、温度計の校正点を与えるものである。より具体的に言えば、黒鉛製のるつぼ容器の中に純金属を鑄込んだ定点るつぼを炉の中におき、凝固点近傍で炉温を上昇・下降させる。このとき、温度計によりるつぼ内の温度の時間変化を捉えると、融解・凝固の潜熱のため凝固点において温度変化がない平坦部(プラトー)が確認される。その時の温度を定点温度として温度計を校正する。

それでは何故、銅点より高温の定点が今まで実用化されていないのであろうか。銅より高融点の金属はパラジウム(1555°C)や白金(1768°C)など各種存在する。ところが、これらの純金属を黒鉛製のるつぼに鑄込んでみても定点としては機能しない。なぜならば、定点金属中にるつぼの炭素が溶けだし、金属を汚染するからである。不純物汚染により金属の凝固点は降下し、温度値の再現性が得られなくなってしまう。このため、黒鉛以外の、例えばアルミナ製のるつぼを用いる試みも行われてきたが、割れやすく繰り返し使用に耐えられないため、温度定点としての実用性は得られていない。ITS-90で銅点より高温の定義定点が存在しないのはこのためである。

この問題を解決し、実用性のある高温定点を実現する方法として、定点物質として金属 - 黒鉛共晶組成の合金を用いる方法を考案した。共晶をつくる合

金は共晶の成分比で液相として存在しうるもっとも低い温度を与える。すなわち、共晶と同じ成分比の熔融金属を冷却した場合、他のどんな成分比で冷却した場合よりも低い凝固点を得られる。温度定点に適用する場合を考えると、金属にあらかじめ炭素を加え金属 - 黒鉛共晶の成分比にしておけば、るつぼからの炭素が溶けだし汚染により凝固点がこれ以上降下することはないはずである。

このような発想のもと、金属 - 黒鉛共晶点の温度定点としての実現可能性を試験した(写真)。融解・凝固のプラトーは観測されるか、その温度に再現性があるか、黒鉛るつぼは割れることなく繰り返し測定に耐えられるかが論点である。

黒鉛と共晶をつくる高融点金属は図1に示すように10種類知られている。この中でオスミウムはその酸化物蒸気の毒性が指摘されており、検討対象から除外した。残る9種類の金属 - 黒鉛共晶は、その凝固

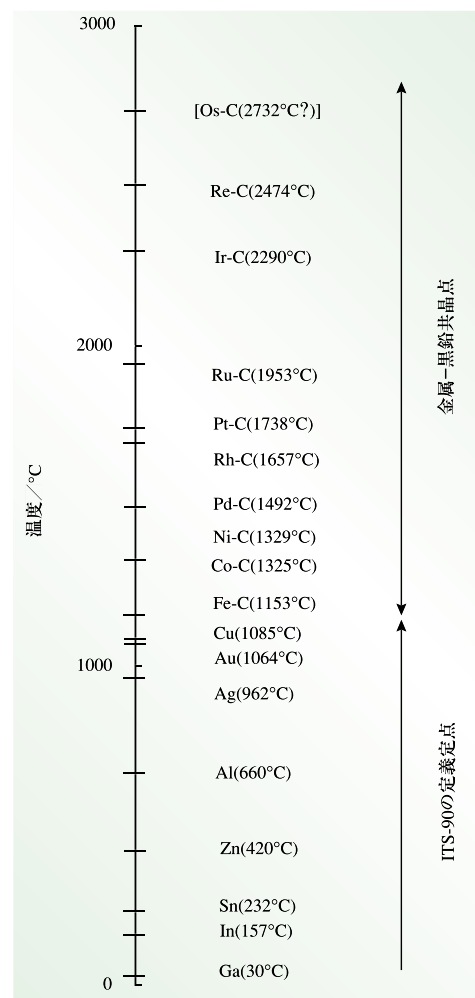


図1 1990年国際温度目盛(ITS-90)の定義定点と金属 - 黒鉛共晶点(温度値は概略の値)

点が銅点から2500°Cまでの温度域を都合良く比較的等間隔でカバーしている。これら9種類について定点をつぼを製作し、放射温度計によりプラトーの観測・評価を実施した。

その結果、図2に一例を示すように、いずれの定点も良好な融解・凝固のプラトーを示した。融解点で評価した定点温度の再現性は標準偏差でほぼ0.1°C以下であり、定点として実用性を持つ見込みが得られた³⁾。その後の詳細な評価では、個々のるつぼに関しては0.02°C程度の再現性を持つという評価結果が得られつつある。懸念されたるつぼの耐久性も、繰り返し測定に耐えることが確認され、実用上十分な寿命を持つことが期待できる。

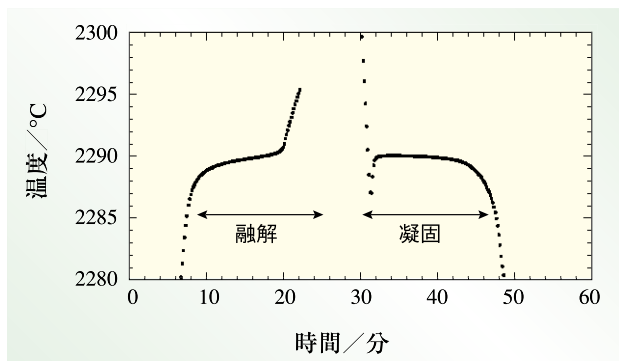


図2 放射温度計による金属 - 黒鉛共晶点の融解・凝固プラトー観測例 (Ir-C共晶)

3. 今後の研究の展開

これらの定点が最終的に実用になるためには、同じ定点物質であれば、誰が定点装置を作っても同じ温度を示す普遍性が得られなければならない。まず、そのためには、ITS-90に基づく温度目盛設定技術にさらに磨きをかけて最高精度の目盛を実現し、定点温度値を精密に測定する必要がある。そして、各国標準研究所と協力し、同じ定点をそれぞれ独自に設定した温度目盛で測定し、あるいは各国で独自に製作した定点るつぼ同士を精密に比較することで普遍的な定点温度値を決めていくことになる。

一方で、共晶の融解・凝固メカニズムのさらなる解明が求められている。というのは、金属 - 黒鉛共晶点は従来の純金属定点と必ずしも同等に扱えないことが明らかになってきたからである。例えば、観測された融解・凝固のプラトーは純金属と比べれば平坦性に欠け、小さいながらもある温度幅を持った融解・凝固曲線を描く。何故曲線を描くのか、曲線のどこを熱平衡温度と見なすべきか、金属工学の凝固理論に基

づく解明が重要である。

4. 金属 - 黒鉛共晶点開発の効果

金属 - 黒鉛共晶点を利用した温度定点が実用化された場合、温度標準あるいは関連する分野にどのようなインパクトがあるのか、考えてみよう。

4.1 国際温度目盛の高精度化

金属 - 黒鉛共晶点の実現すれば2500°Cまでの、産業的に必要なほとんどの温度域で、放射温度計の校正を補外によることなく定点間の補間によって行えるようになる。このため、目盛設定に用いる放射温度計の不確かさの影響を受けにくくなり、目盛設定の不確かさが飛躍的に低減され、高温の国家標準が著しく高精度化する。

4.2 産業界での温度計測精度の向上

超高温定点が標準供給用の標準器として実用化できれば、産業界まで標準の不確かさをほとんど増大させることなく温度目盛を供給し、産業界のニーズに応えることが可能になる。例えば、2つの超高温定点 (Pt-C (1738°C)、Re-C (2474°C)) が実用化されて産業現場で銅点 (1085°C) と合わせ3つの定点を保有し放射温度計の校正に利用できるようになったと想定する。その場合の産業現場での温度目盛の設定の不確かさをシミュレートした結果を図3に示す。(ここで、各定点の不確かさを現状の産業界への銅点供給

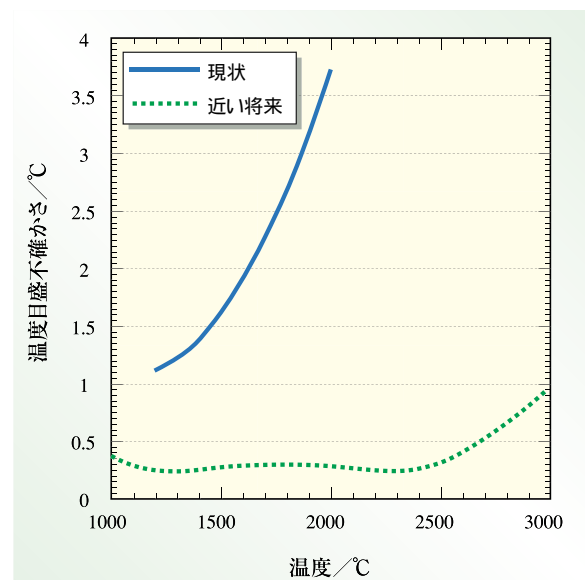


図3 産業界が入手可能な温度計測の精度

実線は現在認定された校正事業者から受けられる最高の精度、破線は近い将来期待される共晶点を利用した校正方式の精度 (不確かさは95%信頼度を示す)

不確かさと同じ0.3°C(95%信頼度)と仮定して計算した)比較のため、現状の産業界への温度目盛供給不確かさ(2001年導入予定の新しい0.9 μ mのトレーサビリティ制度による)も合わせて示している。この結果によると、現状よりも1桁あるいはそれ以上小さい不確かさで産業界での温度目盛の保持が可能になる。

4.3 熱電対標準供給の高精度化

産業界のニーズからいえば使用頻度を見ても高温定点は放射温度計よりむしろ熱電対への適用が効果が大きいであろう。現在、熱電対の定点るつぼ法による校正は銅点までしかできない。それより高温では、パラジウム点(1555°C)で簡易的な方法を用いて校正されているが、精度に限界がある。このため、るつぼ法によって校正が可能になるメリットは大きい。また、銅点からパラジウム点の間の500°C近いギャップを3つの定点(Fe-C、Ni-C、Pd-C)で埋めることができるのも高精度化に寄与する。

計測標準研究部門温度湿度科では金属-黒鉛共晶点の熱電対への適用技術の研究にも取り組んでおり、上記3定点が熱電対の校正に適用可能であることがすでに実証されている。

4.4 測光・放射測定標準の高精度化

測光・放射測定標準と放射温度標準は密接な関係がある。例えば、1979年以前は光度の単位カンデラの定義は白金の凝固温度における黒体放射輝度に基づいていた。カンデラの定義は、絶対放射測定に変更されたが、今でも実用的な黒体放射源が実現できればそのメリットは大きいと考えられる。

以上のように、金属-黒鉛共晶点は広く波及効果のあるブレークスルー技術として発展していくことが期待される。

5 金属-黒鉛共晶点実用化に向けての国際協力

金属-黒鉛共晶点を利用した超高温定点の定点温度値を普遍的なものとして精密に決定していくためには、3.で述べたように、各国標準研究機関の国際的な協力が不可欠である。このため、1999年6月に開催された温度計測・温度標準関連の国際研究集会(TEMPMEKO)において、本研究の初の学会発表を行

うと同時に我が国が中心となって金属-黒鉛共晶点に関するワークショップを開催した。12カ国の出席があり、各国の関心の高さを伺わせた。

こういった中、我が国が製作した定点るつぼを韓国・中国・オーストラリアの標準研究所が独自に設定した温度目盛で測定して定点温度国際比較を実施した。その後、我が国の定点るつぼをロシアに送って、そこで英国・ドイツ・ロシアによる3カ国の直接比較が行われ、また、我が国の温度値との比較もなされた。温度値は相互に極めて良い一致を示している。さらに、英国・オーストラリアとの間では、彼らの製作した定点るつぼと我が国の定点るつぼを比較し、異なるるつぼ間の再現性評価も実施している。

2001年6月開催予定の次回TEMPMEKOでは特別セッションが設けられ我が国が招待講演を行うことになった。また同時に開催される国際度量衡局測温諮問委員会放射温度計ワーキンググループの会でも金属-黒鉛共晶による超高温定点が主要な議題として取り上げられる予定である。金属-黒鉛共晶点の実用化に向けて、今後さらに国際協力が活発化することが期待される。

<参考文献>

- 1) 山田他: 金属と炭素の共晶による2500°Cまでの新しい温度定点基礎と開発の現状、第106回計測自動制御学会温度計測部会資料、1/7(1999)
- 2) 小野、山田: 金属と炭素の共晶による2500°Cまでの新しい温度定点、国際温度目盛とトレーサビリティ、第106回計測自動制御学会温度計測部会資料、8/12(1999)
- 3) Yamada, et al.: High-temperature fixed points in the range 1150 °C to 2500 °C using metal-graphite eutectics, Metrologia, to be published
- 4) 笹嶋: 金属-黒鉛共晶を用いた高温域放射温度標準に関する調査研究、計量研究所報告、50-1,141/159 (2001)

注)基本物理量である熱力学温度の単位ケルビンは水の三重点の1/273.16として定義されている。しかし、熱力学温度の直接測定は極めて困難であるため、熱力学温度の値を実用上十分な精度で、より実現しやすい形で近似するものとして、国際温度目盛が国際的な取り決めによって規定されている。約20年ごとに改訂される。