


 解説

## 金属-炭素合金を利用した新しい高温定点

笹嶋尚彦

(受取日：2009年1月2日，受理日：2009年2月6日)

### Novel High-Temperature Fixed Points of Metal-Carbon Alloys

Naohiko Sasajima

(Received January 2, 2009; Accepted February 6, 2009)

Above the freezing temperature of silver, the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) is defined using Planck's law of blackbody radiation. Since the temperature is determined by ratio of its emitted radiance against the radiance from Ag, Au, or Cu freezing-point blackbody, uncertainty of the scale increases rapidly with increasing temperature. To solve this problem, AIST has been developing high-temperature fixed points of metal-carbon alloys. In this text, introduction of ITS-90 and high-temperature fixed point using metal-carbon alloys, melting and freezing behaviors of these fixed points under various conditions, and application of these fixed points for thermocouple calibration are presented.

Keywords: high-temperature fixed point; radiation thermometer; eutectic; peritectic; metal-carbon alloy

#### 1. はじめに

熱容量や熱膨張，熱伝導率など熱物性値の精密測定においては正確な温度測定が重要であるにもかかわらず，特に高温域における温度計測はこれまで十分な精度で行われていたかどうか疑わしい。ここではだいたい1000℃以上の温度域を高温とする。例えば，実際に自分で測定している物質の融点と状態図集などに掲載されている融点の値が大きく違うという経験をされた方も多いのではないだろうか。この違いは後述するように測定対象である物質の純度にも大いに関係はしているが，測定対象の温度を正確に捉えているかどうか，すなわち測定環境の影響をきちんと考慮しているか，温度計は正しく使われているか，温度計の目盛の確かさが確保されているか，などが大きく影響している。高温での温度測定には接触式温度計としてはR熱電対や

S熱電対などの貴金属熱電対が，非接触温度計としては単色や2色の放射温度計が主に使われているが，本稿では放射温度計による測定を中心にして話を進める。放射温度計を用いて高温で正確な温度計測をする場合，測定窓の汚れや粉塵など測定環境の影響を考慮しているか，高温での長時間使用による温度計のドリフトや測定対象によっては放射率が未知であったり変動したりするという影響を考慮しているかなど，多くの留意すべき問題がある。一方で例えばこれらの問題を考慮したとしても，温度計が表示する温度値が正しいかどうか，すなわち温度計が正しく校正されているかどうかという温度目盛そのものの問題もある。これまでは高温で温度計を正確に校正するための基準となる温度定点が存在しなかったため，十分高精度な標準をユーザまで供給できていなかったという標準技術側の課題があった。この課題を解決するために産業技術総合研究所（産総

研)で行われている高温定点の開発と標準供給の現状, そして熱電対への応用について簡単に紹介する。

## 2. 国際温度目盛と金属-炭素合金を用いた高温定点

### 2.1 1990年国際温度目盛 (ITS-90)

我々が日常使っている温度目盛がどのように設定されているかご存じだろうか? 一般の人に質問すると, いまだに氷点を0℃, 水の沸点を100℃としてこの定点間を熱力学的に100等分して目盛を設定している, と思いついでいる人が少なからずいるのは残念である。さらに温度目盛をわかりやすくしているのは, 「熱力学温度」と「国際温度目盛」という異なる基準が存在することである。

まず, 自然科学において温度と言えば一般に熱力学温度(記号,  $T$ )を意味し, 物理や化学の法則の中に現れる温度 $T$ は熱力学温度である。現在の熱力学温度の単位ケルビン(記号,  $K$ )は「水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ である」と定義されている。<sup>1)</sup> この水の三重点を基準として, 熱力学温度との関係が理論的に知られている他の物理量を測定することにより, 他の熱平衡状態の温度を測定することができる温度計を熱力学温度計もしくは一次温度計と呼ぶ。例として, 理想気体に関するボイル・シャルルの法則に基づく気体温度計や黒体の放射輝度に関するシュテファン・ボルツマンの法則に基づく全放射温度計などが挙げられる。これらの温度計を使用すれば様々な熱力学温度が測定できるはずである。しかしながら熱力学温度を測定するには多くの困難を伴う上, 再現性や精度が劣るという問題がある。

これを解決するために国際温度目盛 (ITS) という国際的な協約による温度目盛が規定されている。国際温度目盛は, 一定の温度値を付与された再現可能な熱平衡状態(定義定点)とその定義定点間の温度を補間するための方法(補間計器や補間式)で構成されている。国際温度目盛は1927年に採択されてから20年~30年おきに改訂され, 現在は1990年施行の「1990年国際温度目盛 (ITS-90)」が採用されている。<sup>2)</sup> 注意すべきことは, この目盛で測られる温度 $T_{90}$ はこの目盛が採用された時点での熱力学温度 $T$ の最良の近似値であるということであり, ITS-90施行後も各国で $T$ と $T_{90}$ との差( $T - T_{90}$ )が測定されている。一般に, この国際温度目盛の再現性は熱力学温度を直接測定するよりも一桁以上良く,<sup>3)</sup> 測定時間も短時間で済むという利点があり, また目盛の再現性の範囲において国際的に等価と認められる実用性の高い温度目盛である。さらにITS-90で使われている二次温度計(抵抗温度計など)は, 一次温度計に比べて装置や測定手続きが簡単で, 誰でも容易に入手できるという利点もある。

現行のITS-90においては銅の凝固点(1084.62℃)より高温には定義定点が存在せず, 銀の凝固点(961.78℃)以

上の温度域では温度 $T_{90}$ は銀点, 金点(1064.18℃), 銅点における放射輝度とその温度( $T_{90}$ )における黒体の放射輝度比を用いて次式で定義されている。

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90}(X))} = \frac{\exp(c_2/(\lambda T_{90}(X))) - 1}{\exp(c_2/(\lambda T_{90})) - 1} \quad (1)$$

ここで $T_{90}(X)$ は, 銀点, 金点, 銅点のいずれか1つを指し,  $L_{\lambda}(T_{90})$ と $L_{\lambda}(T_{90}(X))$ はそれぞれ温度 $T_{90}$ ,  $T_{90}(X)$ での黒体の波長 $\lambda$ における分光放射輝度である。また $c_2$ は放射の第2定数で,  $c_2 = 0.014388 \text{ mK}$ である。

この定義を具体化する計測器としては単色放射温度計が使用されている。しかしながら, この定義に基づいて目盛を設定すると, 定義定点近傍では不確かさの小さい目盛が実現できるものの, 高温になるに従って目盛の不確かさが急激に増大し, 現状では,  $0.65 \mu\text{m}$ の放射温度計を用いた我が国のITS-90の目盛設定の不確かさは2500℃において約1.7℃( $k = 2$ の拡張不確かさ)である。一方,  $0.9 \mu\text{m}$ の放射温度計を用いた国内トレーサビリティの不確かさは, 認定事業所レベルでの最高校正精度において2000℃で約3℃である( $k = 2$ )。<sup>4)</sup> 高温域においても補外によらずに目盛が設定, 維持, 供給できれば温度目盛の不確かさをより小さくすることが可能である。

これまでにも銅点を越える温度域に高温定点を作ろうとする試みが行われてきたが, 後述するように, 放射温度計の実用的な校正手段となる高温定点は実現できなかった。しかしながら, 金属-炭素合金を利用した新たな高温定点が産総研から提案され, 銅点から3200℃までの領域に15個の新しい温度定点が実現する可能性が実証された。<sup>4-7)</sup> これらの温度定点が実現すれば, 産業界に必要なほぼ全ての温度領域で, 放射温度計の校正を補間で行えるようになり, 不確かさを大幅に低減することができる。<sup>4)</sup> なお, ITS-90の詳細については文献2), 3), 放射温度計の校正や標準供給に関しては文献8), 9)を参考にしたい。

### 2.2 金属-炭素共晶合金を用いた高温定点

では温度定点とはどういうもので, どのようにして温度計を校正するのだろうか? 一般に温度定点は, 黒体空洞を持つグラファイト製のつば内に高純度の定点金属を封入したものをを用いる (Fig.1参照)。この金属は黒体空洞の外壁を均一に囲むように鑄込まれている。この定点セルを炉の中にセットし, 炉の温度を凝固点より高温に保持して, まず金属を融解させる。この状態から炉の温度を下降させると, 過冷却状態を経て凝固潜熱のために一定温度の状態がしばらく続く様子(凝固プラトー)が観測される。このとき放射温度計は金属に取り囲まれた黒体空洞からの熱放射を捉え, その時の温度を定点温度として温度計の校正に

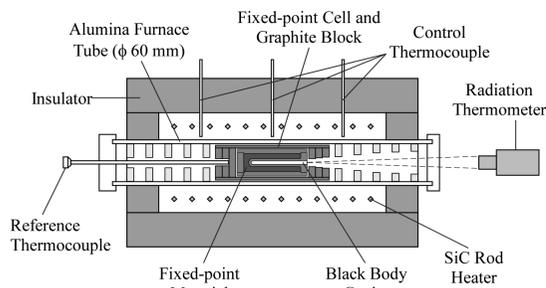


Fig.1 Fixed points blackbody 3-zone furnace by use of SiC rod heater.

使用する。この方法を用いることにより、るつぼ内部の金属を直接見ることなく、また放射率の影響を十分小さくした状態で温度計を校正することが可能になる。

ITS-90の定義定点の最高温度である銅点より高温に融点を持つ金属が多数存在するにもかかわらず、これまで銅点以上の温度域に温度定点が実現できなかった原因は、高温でのるつぼ材料と定点金属との関係にある。例えば、グラファイト製のるつぼに銅より高融点の金属を鑄込み、高温で融解・凝固を繰り返すと、金属中にグラファイトが溶出して凝固点降下をもたらし、再現性の良い温度値が得られない。一方、グラファイトの代わりにアルミナなるるつぼを用いる方法もあるが、るつぼが割れやすいこと、また、アルミナの還元により定点金属が汚染されるため炉の雰囲気には注意が必要があること、などの問題があり、実用化には至っていない。

そこで産総研ではこの事実を逆にとり、るつぼからグラファイトが溶出してもこれ以上温度が下がらない組成、すなわち共晶点組成の合金を定点物質に選び、これをグラファイト製のるつぼに溶解することで温度定点として用いるという方法を提案した。<sup>5)</sup> 仮に共晶組成を越えてグラファイトが溶出したとしても、冷却に伴い余分なグラファイトを析出しながら液相線に沿って溶液の組成が変化し、共晶組成に至ったところで残りの溶液全体が凝固するため、再現性の良いプラトーが観察される。また、この方法を用いれば、黒体空洞の実現も容易になるというメリットもある。

このような発想に基づき、これまでFe-C共晶点(1153℃)からRe-C共晶点(2474℃)まで9つの温度定点の再現性が評価されており(Fig.2)、単独の温度定点セルにおいては標準偏差で概ね0.03℃以下の短期繰り返し性が得られている。<sup>10)</sup>

### 2.3 金属炭化物-炭素共晶および包晶合金を用いた温度定点と金属-炭素合金を用いた高温定点の標準供給

Fig.2に示された9つの金属-炭素共晶点は、金属と炭素

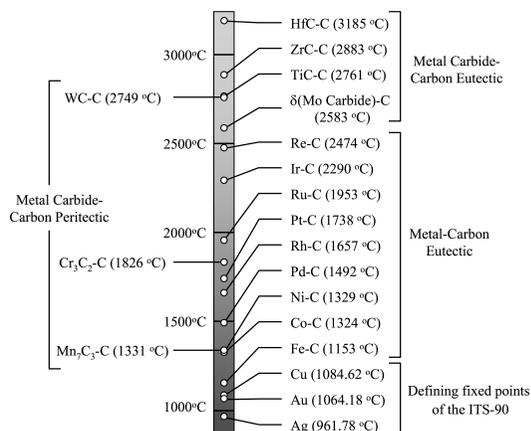
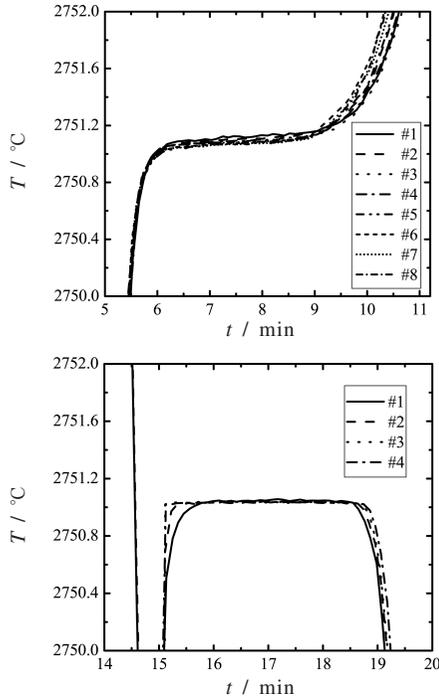


Fig.2 High-temperature fixed points of metal-carbon alloys.

が化合物を作らないシンプルな状態図を示す。この他にもオスmium (Os)が同じような状態図を示すが、この酸化物は無色で猛毒の気体であるため、定点物質には適さない。一方、その他の多くの金属は炭素との化合物を形成する。例えば、チタンと炭素は炭化チタン(TiC)を形成する。状態図集を見ると、TiCとTiの間では1648℃で共晶を作り、またTiCとCの間では2776℃で共晶を作る。<sup>11)</sup> るつぼ材であるグラファイトとの関係を考えて、TiCとCの共晶を用いれば、金属-炭素共晶と同様の挙動が期待でき、2500℃を越える温度定点が実現可能である。このように炭化物と炭素が共晶合金を作る物質で、共晶点温度が2500℃以上の物質を選んで評価したところ、Fig.2に示すように現在までにδ(Mo carbide)-C(2583℃)からHfC-C(3185℃)まで4つの再現性の良い定点が得られることが確認されており、2500℃以上の超高温域にも温度定点のできる可能性を実証した。<sup>12)</sup> 理論的にはTaCとCの共晶点(3445℃)まで温度定点が出来る可能性があるが、これを実現するための安定で温度再現性が良い高温炉を作るのはかなり難しいであろう。

では、グラファイトるつぼを用いた高温定点で、共晶以外の反応を利用する定点の可能性はないだろうか?例えば、WとCは幾つかの化合物を形成し、その中でCの割合が一番多い化合物としてWCが存在する。状態図によれば<sup>11)</sup> WCをグラファイトるつぼに入れて昇温すると2776℃で融解し液相と固相のグラファイトになる。融解が終わるまでは一定の温度(包晶温度)を示すため、温度定点として使える可能性がある。そのため、この過程における融解・凝固プラトーの観測を行ったところ、Fig.3に示したように融点の短期繰り返し性が0.02℃で融解時の温度幅が0.1℃以内という非常に優れた性能を示した。<sup>7,13)</sup> 一方、凝固の際は



**Fig.3** Melting and freezing plateaus of WC-C peritectic fixed point.

包晶反応により、グラファイトを包み込むようにWCが形成される。一般に包晶反応は固相内拡散を伴うために反応が非常に遅く、凝固に時間がかかり、平らな凝固プラトーが得られないと考えられている。しかしながらWC-C包晶点の場合、**Fig.3**に示したように平らで再現性の良い凝固プラトーが得られている。<sup>13)</sup> なお、この測定は約6時間放射温度計で連続測定した結果を示しており、放射温度計のドリフトの補正などは全く行っていない。この結果から、使用した標準放射温度計もWC-C包晶点も約2750 °Cという高温にも関わらず非常に安定であることが分かる。WC-C包晶点以外ではCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-C包晶点とMn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-C包晶点に高温定点としての可能性があるが、Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-C包晶点は極めて酸化しやすく、その結果体積膨張を引き起こしセルの破損へと至るため、実用性は低い。<sup>7)</sup>

以上の金属-炭素共晶点、金属炭化物-炭素共晶点および包晶点の種類と温度値を**Fig.2**に示す。この中でMn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-C包晶点を除いた15個の定点が実用的な温度定点として期待されており、既にRe-C、Pt-C、Pd-C、Co-C、Fe-Cの5つの共晶点が産総研から標準供給されている。<sup>8)</sup> 2.1節において、我が国のITS-90の目盛設定の不確かさが2500 °Cにおいて約1.7 °Cであると述べたが、現在のRe-C共晶点(2474 °C)の標準供給の不確かさは約1.8 °C ( $k = 2$ )であ

る。すなわち、不確かさ成分の大部分を目盛設定の不確かさが占めており、再現性を含めたRe-C共晶点そのものの性能は極めて良いことが分かる。Re-C共晶点の標準供給開始に伴い、2500 °C付近まで国家標準トレーサブルな温度目盛の標準供給が実現し、長期安定性に劣る放射温度計の高温域での目盛のチェックが可能になった。

現在、国際度量衡委員会測温諮問委員会の第5作業部会(放射温度計の作業部会)では、これらの中からいくつかの共晶点を選び、その熱力学温度値を決めるための共同研究が行われている。この活動では性能の優れた高温定点セルを各国に回して、それぞれの国の温度目盛で熱力学温度を測定し、2012年頃までに共晶点の温度値を不確かさ付きで決定することを目指している。<sup>14)</sup> この高温定点と定点間の補間式を用いた銀点以上の温度目盛の実現方法は、国際単位系(SI)の一次実現方法(*mise en pratique for the definition of the kelvin*)となることが期待されており、その不確かさは現在のITS-90に基づく温度目盛実現の不確かさに比べて1/5以下となることが予想され、<sup>14)</sup> 同時にユーザーレベルでも現状より大幅に不確かさの小さい温度目盛を受け取ることが可能になる。<sup>4)</sup>

### 3. 金属-炭素合金を用いた高温定点の開発

金属-炭素合金を利用した高温定点は短期再現性、安定性共に優れ、現在各国標準研究所が実用化に向けた開発を行っている。これらを温度計の校正に使用するためには、誰が定点を作っても同じ温度を示さねばならず、そのためには金属-炭素合金の定点温度値がどのような要因によって影響を受けるのかを明らかにする必要がある。というのも、研究が進むにつれて、金属-炭素合金を利用した温度定点が従来の純金属定点とは異なる性質を持つことが明らかになってきたからである。この章ではそれらの中から金属-炭素共晶点の実験結果を幾つか挙げて、定点温度値に及ぼす影響を考察する。

#### 3.1 金属-炭素共晶点に及ぼす温度分布の影響と高温炉

現在、金属-炭素共晶点の定点温度値として、融解プラトーの変曲点を使用している。これは、純金属定点の平らなプラトーと比較して、金属-炭素共晶点の融解・凝固プラトーが若干丸みを帯びており、また融解の開始から終わりまでに小さいながらもある温度幅を持つため、どこを融点とするか定義するのが難しいからである。もちろん、変曲点を選んだ場合、融点としての温度値の再現性が非常に良いこと以外にも、校正の際のデータ処理が簡単であるという利点を持つ。ここで熱測定などをされている方は、なぜ融点ではなく凝固点を使わないのかと思われるかもしれない。その理由については3.2節で述べるが、同じ実験条件

で測定しても純金属定点では融点と凝固点で明確な違いが出ないこと、すなわち共晶凝固に特有な事象であることを留意していただきたい。

金属-炭素共晶点の融点・凝固点の温度値およびプラトー形状に及ぼす要因としては、炉の温度分布の影響、不純物の影響、合金組織の影響などが考えられる。

例えば温度分布の悪い炉を使用して融解プラトーを測定すると、グラファイトのつばに封入された定点物質が黒体空洞を囲んで均一に融解しない。すなわち、場所によって融解速度が異なるため、融解プラトーの途中で温度が上昇し始める。そのため、Fig.1に示したような3ゾーン制御の高温炉などを使用して、定点セルのサイズよりも広い領域で均一な温度分布が実現できるように炉の温度を制御している。

現在、我々の研究室では、ヒータと炉心管にC/Cコンポジット材（炭素繊維で強化した炭素材）を使うことにより、電源やコントローラを含めた炉全体のサイズをコンパクトにすることを可能にした黒体炉（2800℃まで使用可能）と、ヒータ材として昇華に強い熱分解黒鉛（pyrolytic graphite）を使用することにより、約3200℃まで使用可能な黒体炉を主に使用して定点セルの評価や標準供給を行っている。これらの炉は全て炉の後ろから前へArを流しており、さらにパージユニットを使用することにより、炉前方の窓を開放して直接定点セルの温度を放射温度計で測定している。これら高温炉の詳細については文献15)を参照して頂きたい。

### 3.2 金属-炭素共晶点プラトーの融解・凝固速度依存性

ここでは融点・凝固点に及ぼす融解・凝固速度依存性について述べたい。<sup>16)</sup> 我々が定点プラトーを実現する場合、例えば融解プラトーを実現する場合、まず炉の温度を共晶点温度 ( $T_E$ ) より低い温度に設定してその温度で炉が安定するのを待つ。次に炉の温度を融点より高い温度まで昇温し、融解プラトーが終わるまでその温度に保持する。融解プラトーが終わったら、今度は炉の温度を融点より低い温度に設定して、凝固プラトーを実現させる。ここで注意すべきことは、炉の温度を  $T_E + 4^\circ\text{C}$  に設定した場合と  $T_E + 2^\circ\text{C}$  に設定した場合ではプラトーの持続時間が2倍違うということ、すなわち融解速度が1/2になるということである。このプラトー形状に及ぼす融解・凝固速度依存性を明らかにするため、試料としてFe-C共晶点セルを使用し、炉の設定温度 ( $T_{step\_height}$ ) を変えながらプラトー測定を行った。この結果をFig.4に示す。上記のように炉の設定温度とプラトー持続時間は反比例するため、経過時間を  $T_{step\_height}$  の逆数で規格化してプラトー形状を比較した。Fig.4から明らかのように、融点は融解速度に依存しないのに対し、過冷却後の凝固点には凝固速度依存性が見られる。後述するように、融解プラトーも直前の凝固条件によって変化するが、

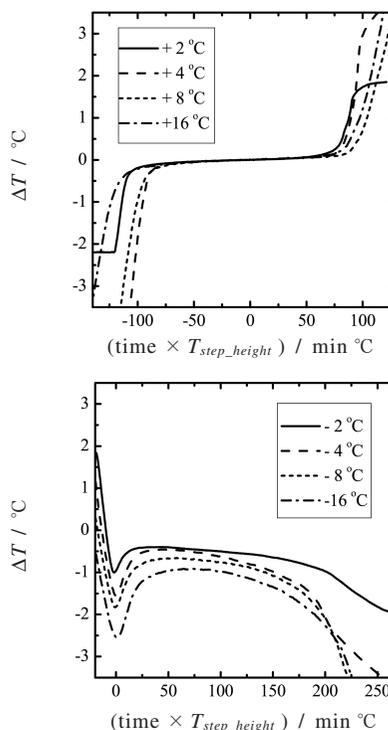


Fig.4 Dependence of plateau shapes on the melting and freezing rate of Fe-C eutectics.

その影響は凝固プラトーに比べて遙かに小さい。

ここで、共晶凝固に関して簡単に説明したい。<sup>17)</sup> 一般に一方方向に成長している層状共晶の固液界面は、共晶温度  $T_E$  よりも低い温度で成長を続ける。すなわち、界面温度を  $T^*$ 、共晶温度を  $T_E$  とすると過冷却  $\Delta T$  は

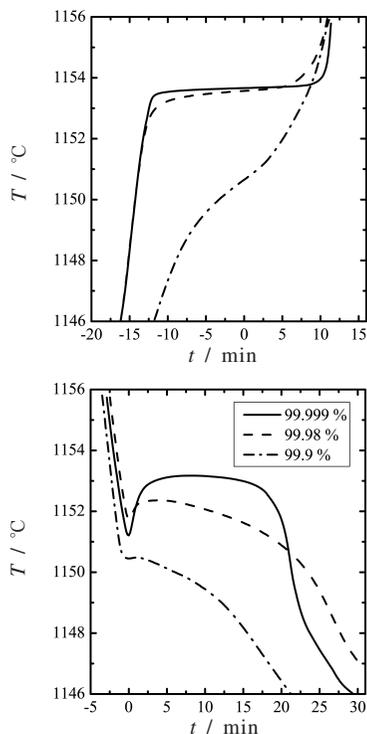
$$\begin{aligned} \Delta T &= T_E - T^* \\ &= K_c \lambda V + K_r / \lambda \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。ここで  $\lambda$  は層間隔、 $V$  は成長速度、 $K_c$  と  $K_r$  は定数である。第1項は共晶における各層が成長するために必要な液相中の溶質拡散に伴う項であり、層間隔が狭くなると拡散が容易になる。一方、第2項は固液界面における曲率半径に伴う界面エネルギーの項であり、界面エネルギーを下げるため曲率が大きくなる方向に進む。すなわち、第1項と第2項は互いに逆の方向に働く。

規則共晶の場合、最小過冷却で成長すると仮定すると、

$$\Delta T = 2 \sqrt{K_c \cdot K_r} \cdot \sqrt{V} \quad (3)$$

という関係式が成り立つ。すなわち固相の成長速度の平方根に比例して過冷却が大きくなる。このように、共晶凝固は共晶温度より低い温度で成長しかつ成長速度にも依存す

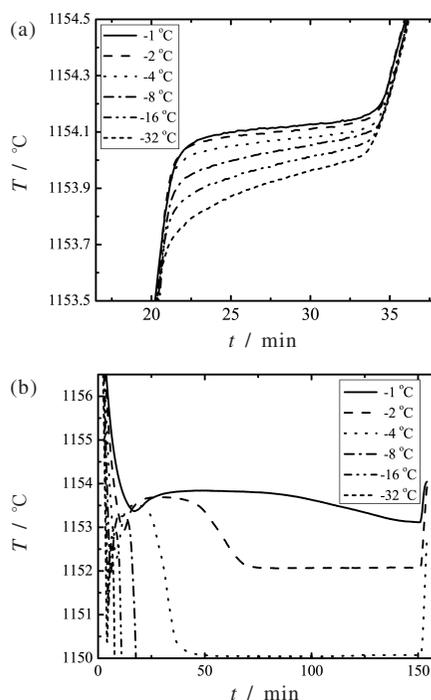


**Fig.5** Dependence of plateau shapes on the metal purities of Fe-C eutectics.

るため、我々は主に融点を定点温度として利用している。共晶凝固の詳細およびFe-Cのような不規則共晶の詳細については文献17)を参照して頂きたい。

### 3.3 金属-炭素共晶点プラトーの不純物依存性

次にプラトー形状に及ぼす不純物の影響について紹介する。よく知られているように、純金属に不純物が混入すると凝固点降下を引き起こす。その影響を評価するために純度の異なる三種類のFeを用意し、高純度グラファイト（公称純度99.9999%）と混合してFe-C共晶点セルを作製し、融解・凝固プラトーの比較を行った。<sup>16)</sup> るつばは全て同じ形状の物を使い、Feは公称純度99.999%、99.98%及び99.9%の試料を用いてセルを作製した。その結果をFig.5に示す。図から明らかなように、純度の低いFe-C共晶点セルは融解・凝固の温度値が低だけでなく、融解・凝固プラトーの傾きが大きくなっていることが確認できる。このことから、定点に使用する金属は可能な限り高純度の物が必要であることが理解できるであろう。最近では金属の純化技術、不純物の分析技術が共に向上したおかげで、以前よりも信頼性の高い高純度の試料が入手できるようになってきた。しかしながら、同じ公称純度の金属を購入した

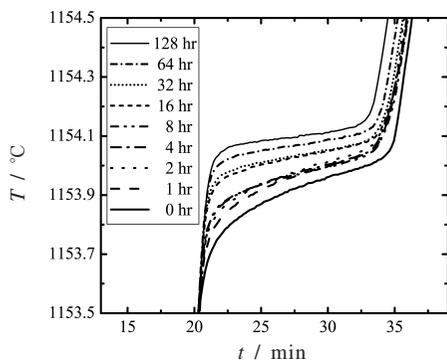


**Fig.6** (a) Dependence of melting plateaus on the preceding growth rate (determined by the furnace-temperature settings, denoted as their difference with respect to  $T_E$ ) and (b) associated preceding freezing curves.

にもかかわらず購入先の業者によって試料の性能が異なったり、また同じ金属試料中の不純物を異なる機関で分析してもらって異なる結果が出たということは良くあることである。そのため、金属を購入する際はその金属中の不純物の分析方法と分析元素数、およびその業者が高品質の金属を安定して供給できるのかを確認する必要がある。

### 3.4 金属-炭素共晶点プラトーの熱履歴依存性

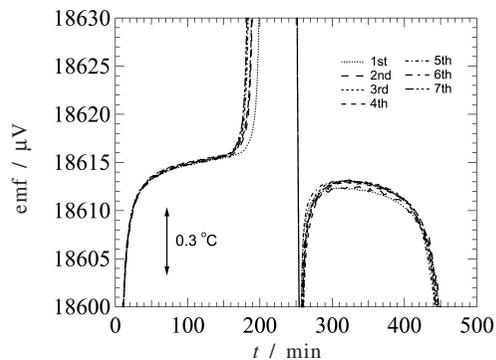
最後にプラトー形状に及ぼす熱履歴の問題について紹介したい。3.2節で融解プラトーは融解速度に依存しないと述べた。実際、融解・凝固プラトーを繰り返し測定する場合、融解直前の凝固条件が同じならば、融解プラトーは同じ形状、同じ温度値を示す。しかしながら、直前の凝固条件を変えたり焼鈍することにより融解プラトーの形状や融解温度値が変わることが明らかになった。<sup>18,19)</sup> もちろんこの影響は不純物による影響よりも遙かに小さく、また例として挙げるFe-C共晶より高温の定点においては、実用上全く問題にならないほど影響が小さいことを留意して頂きたい。<sup>20)</sup> 試料としてFe-C共晶を選び、直前の凝固条件、すなわち



**Fig.7** Dependence of plateau shapes on the annealing time followed by  $T_E - 20\text{ }^\circ\text{C}$  freezes.

凝固の間保持する炉の設定温度を変えて融解プラトーへの影響を評価した。凝固の際の炉の設定温度によって凝固に要する時間が異なるため、炉の温度はそれぞれの凝固条件で全て150分間保持した後、融解プラトーを測定した。融解の際の炉の温度はいずれも $T_E + 5\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。融解プラトーの測定結果を **Fig.6(a)**に、融解直前の凝固条件を **Fig.6(b)**に示す。この図から明らかなように、ゆっくり凝固させた場合は融解温度値が高くまた融解温度幅も小さいのに対し、速く凝固させた場合は融解温度値が低く、融解温度幅も大きい。次に炉温設定を $T_E - 20\text{ }^\circ\text{C}$ にして速く凝固させた場合、試料の焼鈍によって融解プラトーがどのように変化するかを調べた結果を **Fig.7**に示す。この図から明らかなように、速く凝固させた試料も長時間焼鈍によって融解温度値が高くなり、融解温度幅が小さくなることからわかる。

この原因を探るために、速く凝固させた試料 ( $T_E - 20\text{ }^\circ\text{C}$ )、ゆっくり凝固させた試料 ( $T_E - 4\text{ }^\circ\text{C}$ )、速く凝固 ( $T_E - 20\text{ }^\circ\text{C}$ )させた後その温度で128時間焼鈍した試料を用意し組織観察を行った。その結果、ゆっくり凝固させた試料はグラファイトが大きく成長し、また層間隔も広いのに対し、速く凝固させた試料は層間隔も狭く、組織も非常に小さかった。さらに、これを焼鈍した試料はグラファイトが大きく成長している様子が確認された。なお、どの試料においても $\text{Fe}_3\text{C}$  (セメントタイト)の存在は確認されていない。以上の結果から、直前の凝固条件・焼鈍条件による融解プラトーの変化は、凝固組織の大きさ、すなわち、単位体積に対する界面積の比率が小さくなると界面自由エネルギーが小さくなることにより、結果として融解温度の上昇へと繋がると説明できる。なお、最初に述べたように、 $\text{Fe-C}$ 共晶点より高温の定点、例えば $\text{Co-C}$ 共晶点や $\text{Pd-C}$ 共晶点に関しては、融解直前の熱履歴の影響はほとんど無視できることが明らかになっている。<sup>20)</sup>



**Fig.8** Melting and freezing plateaus of  $\text{Co-C}$  eutectic cell measured by  $\text{Pt/Pd}$  thermocouple. Furnace-temperature settings are  $T_E + 4\text{ }^\circ\text{C}$  for the melt and  $T_E - 4\text{ }^\circ\text{C}$  for the freeze.

#### 4. おわりに

金属-炭素合金を使用した高温定点の原理から融解・凝固プラトーに及ぼす様々な要因に関して紹介させて頂いた。これらの高温定点により銅点から3200℃までの高温域に温度計を校正するための安定な基準が新たに15個も実現する可能性が実証された。これらの高温定点はユーザの多さから考えてみても、特に高温熱電対への需要が多いと思われる。現在、熱電対の校正は、定点をつば法による校正が銅点までしかなく、それより高温ではパラジウム点 (1553.5℃)などを用いたワイヤ法により校正されている。しかしながら、ワイヤ法ではそれほど精度良く校正できず、また、最近高温で安定な標準熱電対として使用されている $\text{Pt/Pd}$ 熱電対<sup>21)</sup>には適用できない。このため、共晶点を用いた熱電対の校正が可能になるメリットは極めて大きく、また、銅点からパラジウム点の間の500℃近いギャップを3つの定点で埋めることができるため、目盛設定の高精度化に寄与する。2.3節で述べた $\text{Pd-C}$ 、 $\text{Co-C}$ 、 $\text{Fe-C}$ の3つの共晶点の標準供給は主に熱電対を対象にした標準供給である。さらに、より高温まで使用可能な $\text{W-Re}$ 熱電対を評価するため、約2000℃までの共晶点を校正に使用するための研究も進められている。<sup>22)</sup> 参考までに、 $\text{Pt/Pd}$ 熱電対で $\text{Co-C}$ 共晶点を測定した結果を **Fig.8**に示す。<sup>23)</sup> 70時間以上の連続測定にも関わらず、融点の再現性は標準偏差で0.0043℃以内であり、 $\text{Co-C}$ 共晶点および $\text{Pt/Pd}$ 熱電対が非常に安定であることが分かる。

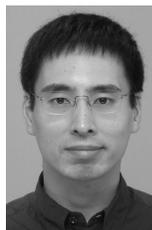
以上、主に高温定点について述べてきたが、これらの活用に関してユーザサイドから積極的なご意見を頂ければ幸いです。

文 献

- 1) 国際単位系 (SI) "安心・安全を支える世界共通のものさし", 国際文書 第8版 (2006); 産業技術総合研究所計量標準研究センター訳編, 日本規格協会 (2007).
- 2) H. Preston-Thomas, *Metrologia* **27**, 3 (1990); 日本語訳, 計量研究所報告 **40**[4], 308 (1991).
- 3) 櫻井弘久, 田村 収, 新井 優, 計量研究所報告 **41**[4] 307 (1992).
- 4) 山田善郎, 計測と制御 **42**[11], 918 (2003).
- 5) Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, and A. Ono, *Metrologia* **36**, 207 (1999).
- 6) E. R. Woolliams, G. Machin, D. H. Lowe, and R. Winkler, *Metrologia* **43**, R11 (2006).
- 7) Y. Yamada, Y. Wang, and N. Sasajima, *Metrologia* **43**, L23 (2006).
- 8) 山田善郎, 計測標準と計量管理 **58**[2], 66 (2008).
- 9) 日本規格協会, JIS C1612 (2000).
- 10) Y. Yamada and Y. Wang, *Proc. TEMPBEIJING* (2009) to be published.
- 11) *Binary Alloy Phase Diagrams*, **1**, edited by T. B. Massalski, American Society for Metals, (1990).
- 12) N. Sasajima, Y. Yamada, and F. Sakuma, in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **7**, edited by D. C. Ripple *et al.*, AIP, New York, 279 (2003).
- 13) N. Sasajima and Y. Yamada, *Int. J. Thermophys.* **29**, 944 (2008).
- 14) G. Machin, P. Bloembergen, J. Hartmann, M. Sadli, and Y. Yamada, *Int. J. Thermophys.* **28**, 1976 (2007).
- 15) 笹嶋尚彦, 工業加熱 **45**[4], 17 (2008).
- 16) N. Sasajima, Y. Yamada, B.M. Zailani, K. Fan, and A. Ono, *Proc. Tempmeko 2001*, edited by B. Fellmuth, J. Seidel, and G. Scholze, VDI Verlag, Berlin, 501 (2002).
- 17) W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification fourth revised edition*, Trans Tech Publications, LTD, Switzerland (1998).
- 18) N. Sasajima, Y. Yamada, P. Bloembergen, and Y. Ono, *Proc. Tempmeko 2004*, Cavtat-Dubrovnik, 195 (2005).
- 19) N. Sasajima, Y. Yamada, Y. Wang, P. Bloembergen, T. Wang, and J. Le Coze, *J. Alloys and Comp.* **452**, 61 (2008).
- 20) T. Wang, Y. Yamada, Y. Wang, and P. Bloembergen, *Proc. SICE Annual Conf.*, 2739 (2005).
- 21) 小倉秀樹, 計測と制御 **42**[11], 926 (2003).
- 22) R. Morice, J. O. Favreau, T. Deuze, and J. R. Filtz, *Proc. SICE Annual Conf.*, 678 (2005).
- 23) H. Ogura, M. Izuchi, and M. Arai, *Int. J. Thermophys.* **29**, 210 (2008).

要 旨

現行の国際温度目盛 (ITS-90) においては, 銀の凝固点 (961.78 °C) より高温の温度  $T_{90}$  はプランクの法則に基づき, 銀点, 金点, 銅点における放射輝度とその温度 ( $T_{90}$ ) における黒体の放射輝度比を用いて定義されている。そのため, 高温になるに従って目盛の不確かさが急激に増大する。この問題を解決するために, 産総研で開発が進められている金属-炭素合金を利用した新たな高温定点についてその原理から融解・凝固プラトーに及ぼす様々な要因, そして標準供給について解説を行った。またこれら高温定点の理解を深めるために, ITS-90の解説と高温定点の熱電対への適応についても簡単に紹介した。



笹嶋尚彦 Naohiko Sasajima  
 産業技術総合研究所 計測標準研究部門, National Metrology Institute of Japan (NMIJ), AIST, TEL. 029-861-4031, FAX. 029-861-4010, e-mail: n.sasajima@aist.go.jp  
 研究テーマ: 高温度標準, 高温定点  
 趣味: 食べ歩き