

이원계 Co-C 공정계 온도 고정점의 특성

김용규[†] · 양인석 · 감기술

Phase transition features of binary Co-C eutectic temperature fixed-point

Yong-Gyoo Kim[†], In-Seok Yang, and Kee-Sool Gam

Abstract

A Co-C eutectic cell for thermocouple calibration was manufactured and tested to investigate its phase transition characteristics using Type B thermocouples. It was observed that the freezing plateaus were flatter than those of melting, but the melting points were closer to the true transition temperature than the freezing points. The expanded uncertainty of melting temperature was calculated not to exceed 0.2 °C ($k = 2$). Based on the observed results, the melting process is recommended for the calibration of thermocouples.

Key Words : Co-C eutectic, fixed-point, thermocouple, melting temperature

1. 서 론

상온 이상의 온도영역에서 국제온도눈금은 다양한 종류의 금속 고정점을 이용하여 현시된다. 물의 삼중점(0.01 °C)에서 은 응고점(961.78 °C) 영역에서는 표준백금저항온도계를 이용하여 국제온도눈금이 정의되며, 은 응고점 이상에서는 광고온계를 이용하여 정의된다^[1]. 그런데 국제온도눈금에 정의된 금속고정점은 구리 응고점(1084.62 °C)까지만 정의되어 있고 그 이상의 온도에서는 2차 기준기급인 팔라듐(1554.8 °C)과 백금(1768.1 °C)이 정의되어 있다^[2]. 팔라듐과 백금은 응고점이 너무 높고, 통상의 그라파이트 도가니를 사용할 수 없어 많은 국가표준기관(NMI, National Measurement Institute)에서는 쉽게 구비할 수 없는 응고점으로 알려져 있다^[3]. 또한 구리응고점 이상에서는 각 응고점 간의 온도간격이 넓어 온도눈금체계의 일치성을 확인하기 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.

위와 같은 단점을 극복하기 위하여 일본 국가표준기관에서는 금속과 탄소 이원계 합금 중에서 공정조성을 형성하는 물질을 대상으로 온도표준 고정점으로써

가능성을 연구해왔다^[4,5]. 그 결과 많은 물질에서 탄소와 공정합금을 형성하는 것이 밝혀졌으며, 광고온계를 이용하여 그 변태온도를 측정하여 보고하였다^[6]. Table 1은 지금까지 보고된 각종 금속-탄소 공정계 고정점의 성분 및 조성, 그리고 변태온도를 정리하여 나타낸 것이다.

Fig. 1은 여러 순금속 고정점과 금속-탄소 공정 고정점의 온도분포 거동을 나타낸 것이다. 기존 순금속 고정점 온도 사이에 다수의 공정계 고정점이 존재하고 있어 여러 온도센서의 선형성에 대한 조사가 가능함을 알 수 있다. 고온에서 사용되는 대표적 센서인 열전대의 교정시 기존에 구리와 팔라듐 혹은 백금만을 사용하는 것에 비하여 더 많은 고정점에서 측정함으로써 열전대 고정점 교정의 정확도를 높힐 수 있으며, 복사온도계의 경우에도 구리 혹은 은 응고점에서 측정한 값만을 사용하는 것에 비하여 역시 선형성 평가가 가능하다. 특히 Co-C 시스템은 구리 응고점(1084.62 °C)과 니켈(1455.4 °C) 혹은 팔라듐 응고점(1554.8 °C) 사이에 존재하고 있어 상용의 열전대 교정에 널리 사용될 수 있다.

금속-탄소 공정계 합금이 가지고 있는 여러 가지 장점으로 인하여 현재 많은 해외 NMI에서 이에 대한 연구가 진행되고 있다^[7]. 현재의 금속-탄소계 고정점 연구는 대부분 복사온도계를 이용한 측정이 대부분이다. 반면 접촉식 온도센서를 대상으로 한 연구는 거의 없

한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹(Temperature-Humidity Group, Div. of Physical Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS))

*Corresponding author: dragon@kriis.re.kr

(Received : August 22, 2005, Accepted : September 7, 2005)

표 1. 금속-탄소 공정계의 특성 요약

Table 1. Summary of the metal-carbon eutectic systems

	공정온도 °C	탄소 함량 wt %	평균 원자량 g/mol	평균 밀도 g/cm ³
Fe-C	1153	4.2	54.0054	6.909
Co-C	1324	2.6	53.4888	8.1286
Ni-C	1329	1.75	54.9732	8.368
Pd-C	1492	2.7	103.8512	10.1475
Rh-C	1657	2.09	101.0018	10.827
Pt-C	1738	1.2	192.8929	18.2244
Ru-C	1953	2.5	98.8432	10.409
Ir-C	2290	1.6	189.3365	18.2088
Re-C	2474	2.0	182.7160	16.6875

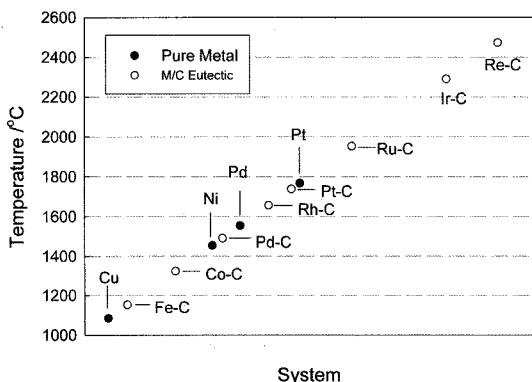


그림 1. 여러 고정점들의 온도 분포 거동

Fig. 1. Distribution of several fixed-point temperatures.

는 실정이다^[4,8]. 이 연구에서는 열전대 고정점 교정의 정확도를 향상시키고 측정 불확도를 감소시키기 위하여 열전대용 Co-C 고정점 셀을 제작하고자 하였다. Co-C 고정점은 2005년 국제온도기술자문위원회 회의에서 2차 금속 고정점으로 사용하자는 의견이 개진되었으며^[9], 변태 온도가 1324 °C(불확도 0.6 °C, $k=2$)로 귀금속 열전대 교정에 높은 활용도를 가지고 있다.

2. 실험 준비

Fig. 2는 금속-탄소 공정계 고정점 개발을 위하여 설계된 특별 도가니의 개요도이다. 실험에 사용된 그라파이트는 일본 TOKAI Carbon의 G348 (ash 함량 S형, 최대 20 ppm) 모델이었다. 제작된 그라파이트 부품은 1000 °C에서 수 시간 진공 열처리하여 제품 내에 함유되어 있을 각종 불순물들을 제거하였다. 도가니 외경은

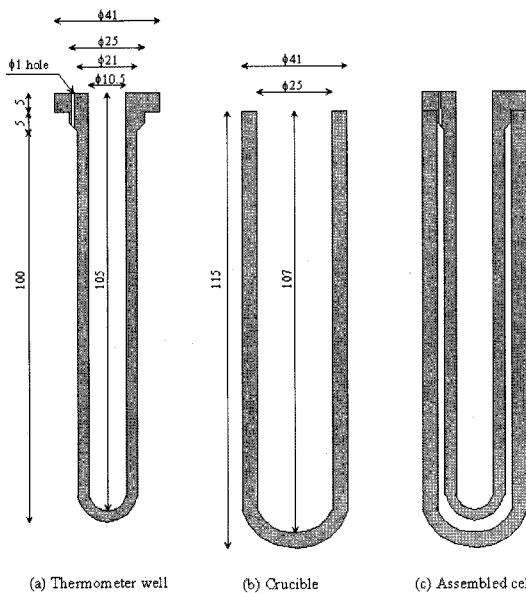


그림 2. 그라파이트로 제작된 온도계 우물과 도가니와 조립된 셀의 개요도

Fig. 2. Schematic design of the (a) graphite thermometer well, (b) crucible, and (c) assembled cell.

41 mm이며 내경은 25 mm로 그 두께가 8 mm이었다. 온도계 삽입을 위한 우물의 내경은 10.5 mm로 설계하여 충분한 굵기의 센서도 측정할 수 있도록 하였다. 온도계 우물의 외경은 21 mm로 설계하여 우물의 두께는 약 5 mm이고 전체적으로 금속-탄소 합금층의 두께가 약 2 mm 정도 되도록 하였다. 센서 삽입부 길이는 105 mm로 하였으며 도가니와 우물을 결합한 전체 셀의 길이는 120 mm가 되도록 하였다. 이 셀의 부피는 약 14.6 cm³로 계산되었다. 이 연구에서는 전체 부피의 약 95 % 정도가 채워지도록 장입량을 조절하였다. 장입된 Co-C 혼합분말의 양은 약 112 g이었다.

실험에 사용된 Co(순도 99.998 %)와 C(순도 99.9995 %) 분말은 Johnson Matthey사에서 구입하였다. 시편은 각 분말을 정량 측정하여 별도의 용기에 넣고 밀봉한 후 혼들어서 혼합하였다. 혼합된 금속-탄소 분말을 도가니에 필요량의 70 %를 장입하였다. 이 도가니를 한 쪽 끝이 막혀있는 알루미나튜브에 넣고 1차 용융을 시도하였다. 이때 시편의 산화를 방지하기 위하여 알루미나 튜브 내의 분위기를 조절하였다. 실험에 사용된 가스는 99.999 % 순도의 아르곤에 0.5 % 수소가 함유된 혼합가스였다. 먼저 분말이 들어있는 도가니를 알루미나 튜브에 넣고 밀봉 캡을 장착한 후 진공펌프를 이용하여 1.3 Pa까지 공기를 제거한 후 분위기 제어용 혼

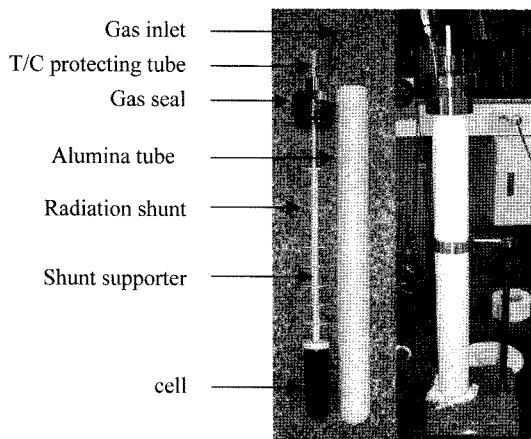


그림 3. Co-C 셀의 외형 및 내부 사진
Fig. 3. Photograph of the Co-C cell.

합가스를 흘려주었다. 혼합가스의 압력은 대기압보다 약간 높은 정도로 설정하였으며 오일 버블러를 이용하여 지속적으로 가스를 흘려주었다. 시편이 녹은 것을 확인한 후 상온으로 냉각시켜 밖으로 꺼낸 다음 나머지 분말 30%와 센서 우물을 같이 넣은 후 다시 녹여 센서 우물과 도가니를 결합시켜 제작을 하였다. 최종적인 금속/탄소 조성은 도가니 및 온도계 우물의 재료가 탄소이므로 용융시 탄소가 도가니 재료에서 유입되어 초기 목표치인 공정조성에서 벗어나 과공정이 되나 이는 공정합금의 용융/응고 온도에 영향을 주지 않는다.

Fig. 3은 이 연구에서 제작된 Co-C 고정점 실현 셀의 외형 모습 및 내부 모습을 보여준다. 제작된 셀은 알루미나 보호관에 넣고 0.5 mm 두께의 알루미나 복사차단판을 설치시킨 후 진공 처리가 가능한 마개를 설치하여 내부 분위기를 조절하도록 하였다. 각각의 복사차단판은 50 mm 길이의 알루미나 튜브에 의하여 지지되고 있다. 고정점 셀의 분위기는 앞 절의 시편 용융 과정과 동일하게 조절하였으며, 셀의 용융 및 응고 변태특성은 B형 열전대를 이용하여 평가하였다. 열전대는 내경 5 mm, 외경 8 mm인 알루미나 튜브 안에 장착되었다.

실험에 사용된 열전대용 알루미나 튜브는 한 쪽 끝이 막힌 제품이었다. 측정에 사용된 열전대는 통상의 방법으로 준비되었으며^[3], 전 실험기간동안 동일한 열전대를 사용하여 측정하였다. 열전대의 삽입깊이는 모든 실험에서 동일한 깊이를 유지하였으며, 이것은 열전대의 불균질성에 의한 열기전력의 삽입깊이 효과가 배제되었음을 말하여주고 있다. 실험에 사용된 열전대의 구리 응고점에서 기전력을 Co-C 셀의 상변태 연구 전

표 2. 실험에서 사용된 전기로의 설정 온도
Table 2. Furnace temperature set parameters

	1차	2차	3차	4차
T_{ms} (용융 유도온도)	+18 °C	+13 °C	+8 °C	+4 °C
T_{fs} (냉각 유도온도)	-3 °C	-5 °C	-7 °C	-9 °C
실험 회수	10	3	3	3

후에 측정한 결과 ± 0.05 °C내에서 일치하였으며, 따라서 열전대의 안정도에 따른 변화는 이 연구에서 큰 영향을 미치지 못함을 확인하였다.

공정 셀의 용융 및 응고점 실현은 칸탈수페 열선을 사용한 수직형 전기로에서 실시하였다^[10]. 기전력 측정은 Keithley DVM 2182 모델을 이용하였으며, 컴퓨터로 3초 간격으로 데이터를 수집하였다. 열전대 기준점은 상용의 물+얼음 혼합물을 사용하였고 순수 구리선을 열전대 선에 접합시켜 기전력을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 분석

Co-C 공정 고정점의 변태온도는 약 1324 °C로 보고되었다. Co-C 셀의 실현은 여러 실험 조건에서 반복하였다. Table 2는 실험에 적용된 실험 변수를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서 T_{ms} 와 T_{fs} 는 각각 용융과 응고가 일어날 수 있도록 변태온도보다 높게 혹은 낮게 설정해주는 온도를 의미한다. 모두 4가지 형태의 실험조건을 설정하였고, 각 실험조건에 따라 최소 3번에서 많게는 10회 반복 측정하였다.

공정 셀의 용융 및 응고현상을 실현하기 위해 먼저 셀의 온도를 예상되는 용융온도보다 낮은 온도에서 안정화시킨 다음 용융 유도 온도(T_{ms})로 전기로 온도를 상승시켜 용융이 일어나게 하였다. 용융반응이 완료되어 다시 셀의 온도가 안정화되면 온도를 분당 1 °C의 속도로 하강시켜 예상 변태온도보다 약 3 °C 정도로 높게 설정하였다. 이 온도에서 용탕의 온도가 안정화되면 분당 0.5 °C 정도의 냉각속도로 응고 유도(T_{fs})로 전기로 온도를 하강시켜 응고가 일어나도록 하였다.

Fig. 4는 각 설정조건에서 구한 용융 및 응고곡선의 예이다. 그림에서 보는 바와 같이 용융과 응고평탄부가 잘 나타나고 있음을 알 수 있다. 응고는 약 1.5 °C정도의 과냉각 후 뚜렷한 평탄부를 형성시키며 진행되고 있다. 용융 설정온도가 높아질수록 평탄부의 길이는 짧아지며 상대적으로 높은 기전력값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 응고과정에서도 동일한 경향을 나타난다. 즉,

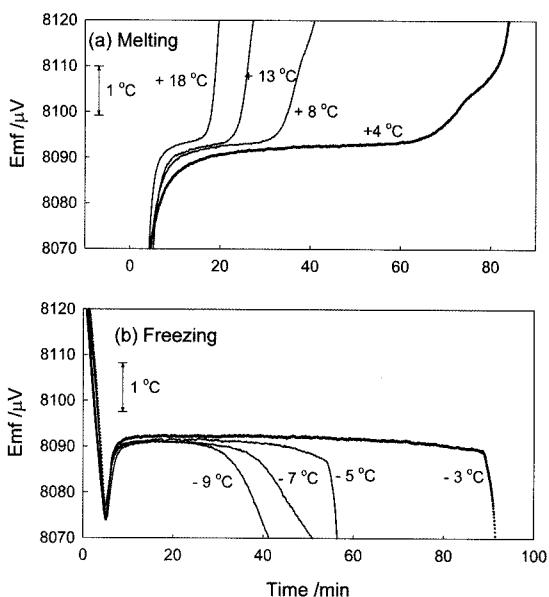


그림 4. Co-C 공정계의 용융 곡선과 응고 곡선의 예
Fig. 4. Typical melting and freezing curves of Co-C eutectic cell.

설정온도가 낮을수록 평탄부의 길이가 짧아지며 기전력 값이 낮게 나타나고 있다^[8]. 결국 용융 및 응고온도의 크기는 상변화를 유도하는 설정온도 정도에 영향을 받으며 그 정도는 응고과정에 더 심하게 나타나고 있다.

용융곡선과 응고곡선의 평탄부 기울기를 살펴보면 용융곡선의 평탄부가 응고곡선에 비하여 훨씬 더 기울어지게 나타났다. 즉, 시간이 경과함에 따라 평탄부의 온도가 지속적으로 증가하였으며, 그 변화 정도는 (2~3) μV로 관찰되었다. 반면 응고곡선의 평탄부 변화 정도는 매우 작아 (0.1~0.2) μV에 불과하였다. 이는 용융에 비하여 십분의 일 정도 수준이다. 따라서 Co-C 합금의 응고곡선이 용융에 비하여 매우 평坦하게 관찰됨을 알 수 있었고, 이것은 응고현상이 용융현상에 비해 상반대 기전력을 측정하기에는 훨씬 더 유리하다는 것을 의미하고 있다.

Table 3은 각 설정조건에서 구한 용융 및 응고 곡선

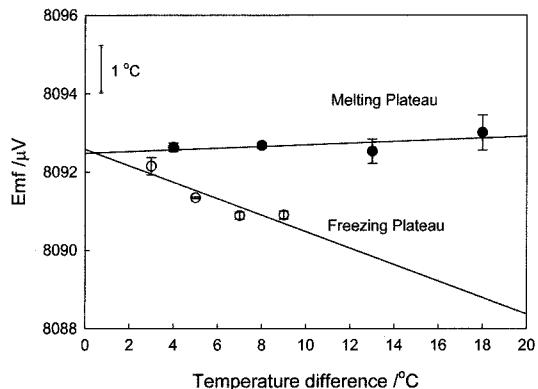


그림 5. 유도온도 설정에 따른 용융 평탄부와 응고 평탄부에서의 평균 기전력의 변화

Fig. 5. Variation of the average melting and freezing plateau emfs with the set temperature.

의 기전력을 평균하여 나타낸 것이다. 용융 기전력은 용융 평탄부의 변곡점으로부터 구하였으며, 응고기전력은 평탄부에서 나타나는 최대값으로 결정하였다. 용융 평탄부의 경우 용융 유도온도에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있으나 응고 평탄부의 경우에는 설정온도가 감소할수록, 즉 응고온도와 설정온도와의 차이가 클수록 평탄부의 기전력 값이 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 경향을 도식적을 살펴보기 위하여 상변화 유도온도 설정에 따른 용융/응고 기전력의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 여러 바는 각 설정온도에서 측정한 평탄부 기전력 값들의 표준편차를 나타낸다(Table 3 참조). 용융곡선의 평탄부는 설정온도와 용융온도와의 온도차이가 증가함에 따라 약간 증가하고 있다. 그러나 그 폭은 매우 작아 단지 0.03 °C 정도의 증가에 그치고 있다. 따라서 용융온도는 설정온도에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 반면 응고평탄부의 변화는 매우 크게 나타나고 있다. 온도 차이를 3 °C로 하였을 때와 9 °C로 설정하였을 경우를 비교하면 0.07 °C 정도의 차이를 보이고 있다. 결국 Co-C 공정계 합금의 응고온도는 전기로 설정온도에 영향을 받으며, 응고현상은 온도

표 3. Co-C 공정점에서의 B형 열전대의 평균 평탄부 기전력

Table 3. Average plateau emfs of Type B thermocouple at Co-C eutectic point

유도온도 / °C	용융				응고			
	+4	+8	+13	+18	-3	-5	-7	-9
평균 기전력 / μV	8092.63	8092.68	8092.53	8093.01	8092.15	8091.34	8090.88	8090.90
표준편차 / μV	0.11	0.07	0.31	0.45	0.22	0.02	0.09	0.10

표 4. Co-C 공정계의 용융점과 응고점에서의 불확도 평가
Table 4. Uncertainty budgets for the melting/freezing of Co-C eutectic

불확도 인자	분포함수	표준불확도/ μV			
		+4 °C	+8 °C	+13 °C	+18 °C
1. 재현성	정규	0.06	0.04	0.18	0.14
2. 기전력 측정	사각형	0.10	0.10	0.10	0.10
3. 평탄부 결정	사각형	0.58	0.64	0.75	0.81
4. 진온도와의 편차	사각형	0.08	0.10	0.02	0.29
5. 열전대 단기안정도	사각형	0.40	0.40	0.40	0.40
확장 불확도 ($k = 2$)		1.44	1.54	1.76	1.94

고정점으로 사용하기에는 적절한 상변화 현상이 아님을 알 수 있었다. 따라서 Co-C 공정합금을 이용한 온도측정은 용융 곡선을 사용하는 것이 적절한 것으로 판명되었다.

용융 평탄부의 변화를 1차 직선으로 내삽하였을 경우 Y축과 만나는 절편은 이상적인 용융 온도에 해당된다. 또한 응고 평탄부 내삽직선의 Y축 절편값은 역시 이상적인 응고온도에 해당된다. Fig. 5에서 볼 수 있듯 이 연구에서 제작한 Co-C 고정점의 경우 용융 기전력과 응고 기전력의 내삽 직선이 서로 근접한 Y축 값에서 교차하고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 제작된 Co-C 고정점 셀의 성능이 우수함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

용융 기전력 측정에 대한 불확도 평가를 실시하였다^[11]. Table 4는 각 용융 유도온도 조건에서 불확도 인자와 그에 해당하는 표준불확도를 나타내었다.

재현성은 Table 3에 나타낸 용융 기전력의 표준편차로부터 구하였다. 기전력 측정을 위한 전압측정기의 불확도는 전압측정기의 고정불확도 및 장기안정도, 그리고 최소눈금 영향에 의한 불확도를 포함하여 계산된 것이다. 평탄부 기울기에 의한 불확도 인자는 각 평탄부의 최대 변화폭의 절반 값을 적용하였다. 그리고 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 각각의 설정온도에서의 용융 평탄부는 설정온도를 영으로 하였을 때 예상되는 온도 값, 즉 내삽 직선이 Y축과 만나는 기전력과 차이를 보이고 있다. 이 차이를 진온도와의 편차로 평가하였으며, 이 값을 불확도 인자로 적용하였다. 열전대의 단기 안정도에 따른 불확도 인자는 구리 응고점에서의 고정점 기전력 변화(± 0.05 °C)로 평가하였으며, 이 값을 Co/C 공정온도에서의 값으로 외삽하여 평가하였다. 이 연구에서는 동일한 열전대를 이용하여 동일한 주변 온도조건 상황에서 실험을 하였으므로 열전대의 불균질성은 불확도 평가에 반영하지 않았다. 계산된 측정불확도(포함인자 $k=2$)는 약 1.4 μV 에서 2.0 μV 정도이며 이를

온도로 환산하면 약 (0.13~0.18) °C에 해당한다. 이 계산결과는 열전대의 불균질성 효과를 제외한 것이므로 제작된 Co-C 고정점 셀 자체의 측정불확도에 해당된다고 볼 수 있으며 비교적 우수한 결과로 판단되고 있다. 용융 유도온도가 높아질수록 측정불확도는 점차 증가하며 이 증가의 주요 원인은 진온도와의 편차가 증가하기 때문인 것으로 평가되었다. 결론적으로 Co-C 공정계 고정점 셀을 이용하여 온도를 측정할 경우 용융 곡선을 이용하는 것이 적절하며, 그 설정온도는 용융점 온도에 비하여 약 3 °C~5 °C 정도 높게 설정하는 것이 적당한 것으로 평가되었다. 제조된 셀의 측정불확도 ($k=2$)는 0.2 °C를 넘지 않는 것으로 평가되었다.

4. 결 론

금속-탄소 공정계 고정점을 이용한 열전대 고정 정확도 향상을 위하여 Co-C 고정점 셀을 제작한 뒤 용융과 응고 특성을 B형 열전대를 이용하여 여러 설정온도에서 조사하였다. 용융 유도온도가 높아짐에 따라 용융 평탄부의 길이는 점차 짧아졌으며, 평탄부 기전력의 크기는 점차 증가하였다. 설정온도와 평탄부의 변화 거동은 응고과정에서도 동일한 형태로 관찰되었으며 설정온도 폭이 커짐에 따라 발생하는 응고점 기전력의 감소 현상은 더욱 크게 발생하였다. 용융 곡선의 경우 설정온도에 따른 평탄부 기전력의 변화가 매우 적으므로 Co-C 공정계 고정점은 용융 곡선을 사용하는 것이 타당한 것으로 판명되었다. 이 연구에서 제작된 Co-C 셀의 용융점 측정 불확도는 0.2 °C($k=2$) 이내인 것으로 평가되었다.

참고 문헌

- [1] H. Preston-Thomas, "The international temperature scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-

- 10, 1990.
- [2] R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Mass, and F. Pavese, "Recommended values of temperature on the ITS-90 for a selected set of secondary reference points", *Metrologia*, vol. 33, pp. 133-154, 1996.
- [3] Y.-G. Kim, K. S. Gam, and K. H. Kang, "Realization of the palladium freezing point for thermocouple calibrations", *Metrologia*, vol. 36, pp. 465, 1999.
- [4] Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, and A. Ono, "Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal-carbon eutectic points in the range 1330 °C to 1950 °C", *Metrologia*, vol. 36, pp. 207-209, 1999.
- [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] 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.
- [7] M. Sadli, J. Fischer, Y. Yamada, V. Sapritsky, D. Lowe, and G. Machin, "Review of metal-carbon eutectic temperatures: proposal for new ITS-90 secondary points", *Proc. TEMPMEKO 2004 (Cavtat-Dubrovnik)*, 2004.
- [8] R. Morice, M. Megharfi, J.-O. Favreau, E. Morel, I. Didialaoui, and J.-R. Filtz, "Realization of metal-carbon fixed points for calibration of contact thermometers at high temperatures", *Proc. TEMPMEKO 2004 (Cavtat-Dubrovnik)*, 2004.
- [9] CCT/05-21, "Working Group 2 Report to the CCT", BIPM, 2005.
- [10] Y.-G. Kim, K. S. Gam, and K. H. Kang, "A nickel freezing-point cell for thermocouple calibration", *Metrologia*, vol. 38, pp. 319-323, 2001.
- [11] 측정불확도 표현지침, 한국표준과학연구원, KRISS-99-070-SP, 1999.

김 용 규 (Yong-Gyoo Kim)

- 『센서학회지 제3권 제1호』 논문 94-3-1-09, pp. 61 참조
- 현재 한국표준과학연구원 온습도그룹 책임연구원



양 인 석 (In-Seok Yang)

- 1999년 한국과학기술원 물리학과 졸업 (이학사)
- 2005년 University of Chicago 물리학과 졸업(이학박사)
- 2005년 ~ 현재 한국표준과학연구원 온습도그룹 선임연구원
- 주관심분야 : 온도센서, 저온물리

감 기 술 (Kee-Sool Gam)

- 『센서학회지 제3권 제1호』 논문 94-3-1-09, pp. 61 참조
- 현재 한국표준과학연구원 온습도그룹 책임연구원