

전기로 및 봉입형 응고점 셀 내의 온도구배가 미치는 표준백금저항온도계 온도측정의 불확도 요소 평가

강기훈[†] · 감기술 · 김용규 · 송창호

Evaluation of Uncertainty Sources in Temperature Measurement Using Platinum Resistance Thermometer Caused by Temperature Gradient in Furnace and Sealed-type Freezing Point Cells

Kee Hoon Kang[†], Kee Sool Gam, Yong-Gyoo Kim, and Chang Ho Song

Abstract

In the international temperature scale of 1990 (ITS-90), standard platinum resistance thermometer (SPRT) is a defining standard thermometer used in the temperature range from 13.8033 K to 961 °C. Uncertainty of SPRT is about several mK and uncertainty of defining fixed points of the ITS-90 which is used for calibrating SPRT is about several tenth of mK. Above 0 °C, the defining fixed points are gallium melting point and indium, tin, zinc, aluminium and silver freezing points which are all realized using an electric furnace or a liquid bath. To realize freezing point of tin (231.928 °C) and zinc (419.527 °C), two 3-zone furnaces which have 3 electric heaters were manufactured. Temperature gradient of the constructed furnaces were tested. Uncertainty caused by temperature gradient of furnace and immersion effect of SPRT in the sealed-type freezing point cells were evaluated 0.038 mK for tin freezing point and 0.036 mK for zinc freezing point.

Key Words : temperature, freezing point, standard platinum resistance thermometer, uncertainty

1. 서 론

온도는 열역학적 온도를 근거로 정의되지만, 실제 사용되고 있는 온도눈금은 1927년에 제 7차 국제도량형총회(conference generale des poids et mesures, CGPM)에서 채택한 국제온도눈금-1927(the international temperature scale of 1927, ITS-27)을 시작으로 약 20년에 한번씩 개정되어온 온도눈금에 따른다. 현재 사용되고 있는 온도눈금은 국제온도눈금-1990(the international temperature scale of 1990, ITS-90)으로, 이 온도눈금에서 18.8033 K부터 961.78 °C 온도영역의 표준온도계로 표준백금저항온도계(standard platinum resistance thermometer, SPRT)가 정의되어 있다¹⁾. SPRT를 수 mK의 불확도를 갖는 온도계로 사용하기

위해서는, SPRT 불확도 보다 약 1/10 이상 적은 불확도를 갖는 온도의 기준을 사용하여 교정할 수 있어야 한다. 이를 위해 ITS-90에서는 SPRT를 교정할 때 13개의 고정점(fixed point), 즉 6개의 삼중점과 1개의 용융점 및 6개의 응고점을 사용하도록 정의하고 있다. 이들 고정점들 중에서 0 °C 이상 온도영역의 고정점은 갈륨(29.7646 °C) 용융점과 인듐(156.5985 °C), 주석(231.928 °C), 아연(419.527 °C), 알루미늄(660.323 °C) 및 은(961.78 °C)의 응고점이며, 각각의 물질들이 1기압 하에서 액체와 고체가 공존하는 상태일 때 SPRT의 저항을 측정하는 것이 교정이다. 측정된 저항 값과 정의된 온도 값으로 내삽공식의 비례상수를 계산하면 SPRT의 저항측정으로 온도를 알 수 있게 된다.

응고점 셀은 석영유리 튜브 안에 6 N 이상의 고순도 금속을 채운 고순도 흑연용기와 SPRT를 삽입할 수 있는 온도계 우물이 있는 장치를 말한다. 이 응고점 셀에서 고순도 흑연용기의 내용적은 최소한 100 cm³에서 150 cm³ 이상이어야 하고, 흑연용기의 온도계 우물의

한국표준과학연구원 물리표준부(Korea Research Institute of Standards and Science, Division of Physical Metrology)

[†]Corresponding author: khkang@kriss.re.kr

(Received : September 3, 2004. Accepted : October 18, 2004)

깊이가 최소한 20 cm 이상이어야 한다^[2]. 흑연용기의 길이는 SPRT의 온도를 감지하는 센서 부분인 약 5 cm의 4배 만큼 충분히 길어서 SPRT의 보호관을 통해 생성되는 열 교환이 최소가 되도록 요구되는 것이다. 따라서 이러한 구조의 응고점 셀을 최고 수준으로 사용하기 위해서는 전기로의 온도구배가 흑연용기 길이 20 cm 이상에서 최소가 되어야 한다. 온도구배가 적은 전기로는 heat pipe의 사용 또는 여러 대의 열선을 감은 전기로의 제작으로 가능하다^[2,3].

본 연구에서는 열선이 3개인 3-zone 전기로를 주석 및 아연 응고점 실현용으로 각각 1대씩 제작하였다. 각 전기로들의 온도구배가 최소가 되는 온도조절기의 설정조건을 찾아내고, 전기로의 온도구배 특성과 석영유리 보호관을 갖는 SPRT의 봉입형 응고점 셀 내에서의 담금효과를 조사하여 그 결과들이 SPRT 온도센서의 불확도에 기여하는 값을 평가하였다.

2. 실험 장치

응고점을 실현하는데 사용되는 전기로는 균일한 온도영역이 커야하므로, 그림 1과 같이 제작하였다. 그림의 전기로는 열선이 3개가 있는 3-zone 전기로이며, 가운데 400 mm의 칸탈선을 사용한 주 열선이 있고, 주 열선 위와 아래에 150 mm의 보조열선이 있다. 그림 1

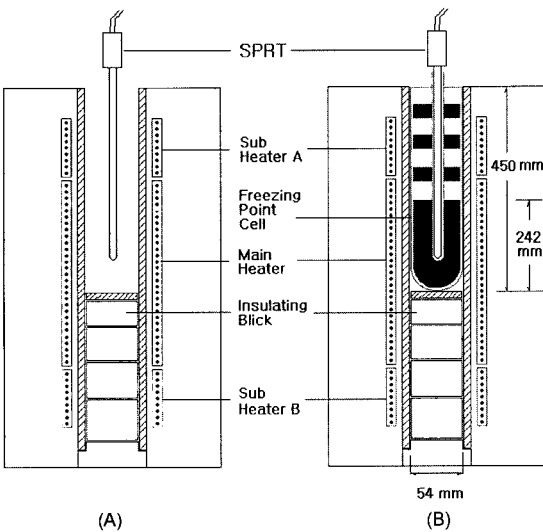


그림 1. 주석과 아연 응고점을 실현할 수 있는 3-zone 전기로. (A) 셀이 없을 때, (B) 응고점 셀이 있을 때
Fig. 1. 3-zone furnace for realizing the freezing point of tin and zinc. (A) without a freezing point cell and (B) with a freezing point cell.

의 (A)는 응고점 셀이 없는 상태에서 전기로의 온도구배를 측정하는 모습이고, (B)는 응고점 셀이 설치된 후의 온도구배 측정 장면이다. 전기로 전체길이는 900 mm이고, 응고점 셀이 장착되는 내부의 직경은 54 mm로 외경 50 mm의 응고점 셀을 여유 있게 설치할 수 있다. 응고점 셀의 바닥이 전기로의 중심에 위치하도록 전기로 하단에 단열 브릭을 설치하였다. 제작된 전기로의 온도조절을 위해 각 열선에 해당하는 온도조절기가 1대씩 연결되었고, 온도조절용 온도계는 산업용 저장 온도계 Pt100을 장착 하였다. 주 열선과 연결된 온도조절기는 일본 CHINO 회사 제작의 모델 KP1000, Digital Program 조절계로 소수점 이하 1자리까지 온도를 설정할 수 있다. 보조 열선에 연결된 온도조절기 2대는 같은 회사인 일본 CHINO 회사의 모델 DB1000, Digital 지시조절계로 역시 소수점 이하 1자리까지 온도를 설정할 수 있다. 이 두 모델의 온도조절기는 온도조절기 사이에 communication interface가 가능하며, 별도의 컴퓨터와 프로그램 없이 설정된 온도를 온도조절기 끼리 연계하여 수행하는 기능을 갖고 있다. 즉, 주 온도조절기의 온도를 100 °C에 설정하고 보조온도조절기 2대를 각각 주 온도조절기 보다 10 °C 높게 온도 차이만 설정해 주면 3대의 온도조절기가 서로 통신하여 설정된 온도 차이를 유지하는 기능을 갖고 있다. 따라서 전기로 내부의 온도 구배를 측정하여, 온도구배가 적어지는 보조 열선의 온도 차 설정 값을 찾아내면 쉽게 일정온도 영역의 폭을 넓힐 수 있게 된다. 먼저 전기로에 응고점 셀이 설치되지 않은 상태에서 전기로 내부의 온도구배가 최소가 되는 조건을 그림 1(A)의 형태로 측정하고, 온도조절기의 설정조건을 찾는다. 다음은 그림 1(B)와 같이 전기로에 응고점 셀을 설치하고 온도구배가 최소가 되는 조건을 찾아야 응고점 측정에 따른 불확도 요인을 최소화 할 수 있다.

그림 1의 전기로는 주석과 아연 응고점 셀을 각각 고정적으로 사용할 수 있도록 2대가 같은 구조로 제작되었으며, 주석과 아연 응고점 셀의 구조는 그림 2와 같다. 응고점은 압력이 1기압일 때 고체와 액체가 공존하는 상태이므로, 응고점을 실현할 경우 고순도 급속 시료가 산화되지 않고, 1기압이 유지되도록 고순도의 아르곤 가스를 응고점 셀 내부로 흘려준다. 불활성 기체를 1기압을 유지하면서 흘려주는 어려움을 줄이기 위해 응고점이 실현되는 온도일 때 기체의 압력이 1기압이 되도록 응고점 셀 내부에 아르곤 가스를 채우고 밀봉하여 사용하는 경우도 있다. 본 연구에서 사용된 응고점 셀 들을 주석 및 아연 응고점 셀 모두 밀봉형 셀이다. 셀 내부에 사용된 고순도 급속

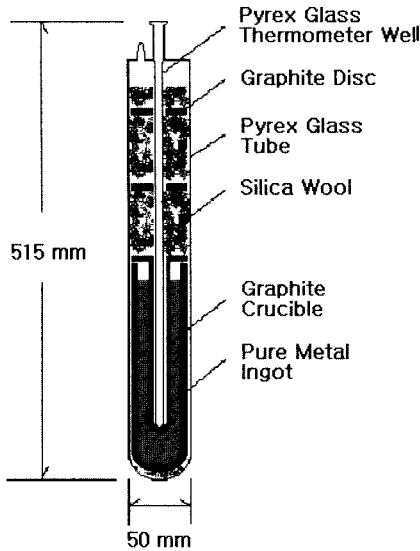


그림 2. 응고점 셀 도면
Fig. 2. Schematic diagram of freezing point cell.

표 1. 응고점 셀의 주석과 아연 시료의 순도 및 양
Table 1. Purity and Quantity of Tin and Zinc sample for freezing point cells

Material	Purity	Quantity	Manufacturer
Tin	99.9999 %	1,000 g	A Johnson Matthey Co.
Zinc	99.9999 %	1,000 g	A Johnson Matthey Co.

의 순도 및 양은 표 1과 같다. 그림의 응고점 셀은 6 N 이상의 고순도 금속이 오염되지 않도록 6 N 고순도의 흑연 용기에 담겨 있다. 고순도 흑연용기 윗부분은 단열을 위해 실리카 단열용 솜과 흑연 디스크로 여러 겹 채워주었다. 온도계 우물은 표준백금저항온도계의 보호관 외경이 7 mm이므로 10 mm 내경으로 제작되었다.

3. 실험 방법

전기로의 온도구배를 측정할 경우 전기로의 온도가 안정되지 않으면, 온도구배 측정의 의미가 없게 된다. 따라서 전기로의 온도안정도를 주석 및 아연 응고점 전기로 각각에 대하여 측정하였다. 그림 1(A)와 같이 표준백금저항온도계를 응고점 셀의 바닥이 위치하는 곳에 설치하고 전기로의 온도안정도를 측정하였다. 전기로의 온도를 응고온도보다 약간 높은 온도 값으로

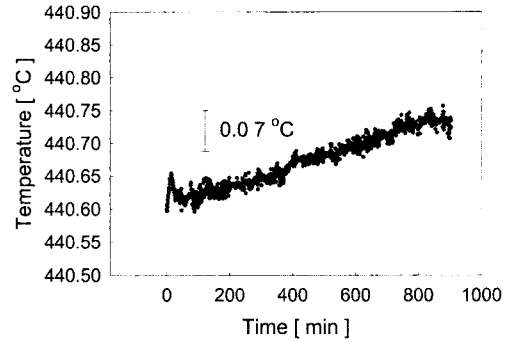


그림 3. 아연 응고점 셀 용 3-zone 전기로의 온도안정도
Fig. 3. Temperature stability of the 3-zone furnace for a Zn freezing point cell.

설정된 상태에서 두 전기로의 온도안정도는 같은 경향을 보였다. 그림 3은 약 441 °C로 전기로 온도를 설정하여 15시간 동안 전기로의 온도변화를 측정한 결과이다. 그림의 측정 결과를 통해 전기로의 온도안정도는 ± 0.07 °C임을 알 수 있다. 이 정도의 온도 변화 폭 및 안정도는 응고점의 실현 및 응고온도 측정에 급격한 변화를 주지 않으므로 안심하고 사용할 수 있는 전기로로 판단된다. 주석 응고점 전기로의 경우는 아연 응고점 전기로보다 약 200 °C 정도 낮은 온도에서 사용되며, 더 좋은 온도 안정도를 보였으므로 측정결과를 생략한다.

온도 안정도 및 전기로 온도 변화 폭이 확인된 두 전기로의 온도 구배를 측정하였다. 먼저 주석 응고점 셀 용 전기로의 온도 구배는 그림 4와 같다. 그림에서 사각형 측정 값 들은 그림 1(A)와 같이 전기로 내부에 셀이 없을 때의 온도 구배이고, 원형 측정값들은 주석

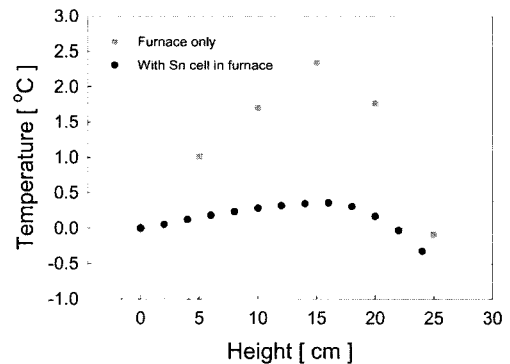


그림 4. 주석 응고점 셀 용 전기로의 온도구배
Fig. 4. Temperature gradient of the furnace for a tin freezing point.

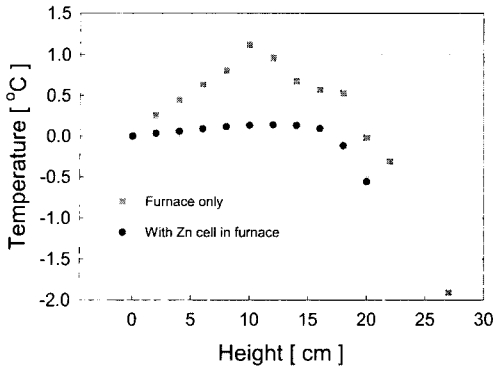


그림 5. 아연 응고점 셀 용 전기로의 온도구배
Fig. 5. Temperature gradient of the furnace for a zinc freezing point.

셀을 전기로에 장착했을 때의 온도 구배이다. 셀이 전기로에 장착되면 셀 내부의 금속이 열을 전도하여 온도구배를 줄이는 역할을 한다. 셀 내의 온도 구배가 적을수록 응고점 온도의 재현성 등 측정값의 불확도를 최소화할 수 있다. 3-zone에 부착된 3개 온도조절기의 설정 값을 바꿔가면서 최선의 온도구배를 그림과 같이 되도록 하였다. 표준백금저항온도계의 온도센서 가장 아래 바닥 부분이 응고점 셀에 닿을 때가 그림에서 높이를 표시하는 가로축 0이다. 응고점 셀이 없을 때의 온도구배 최대값은 약 2.4°C이고, 응고점 셀이 장착되었을 때의 값은 0.4°C를 얻었다. 이 온도구배는 ITS-90에서 요구하는 온도표준의 기준인 약 0.5°C 온도구배의 요구를 만족하는 결과이다⁴⁾.

그림 5는 아연 응고점 전기로의 온도 구배를 측정된 결과이다. 이 결과 역시 주석 응고점용 전기로의 결과와 비슷한 양상을 보이고 있다. 여러 시도를 통해 최소의 온도 구배를 주는 조건을 찾았다. 응고점 셀이 위치하는 안정온도 영역 약 18 cm 내의 온도구배가 0.2°C 이내임을 보였고, 20 cm까지는 온도구배가 약 0.5°C 정도로 ITS-90의 요구조건을 역시 만족하였다.

전기로 온도조절기의 온도설정을 성공적으로 실시하였고, 그 결과로부터 안정된 응고곡선을 실현할 수 있는 전기로 및 응고점 셀 내의 온도구배 특성을 얻었다. 주석과 아연 응고점 실현용 전기로의 온도구배측정을 통해 국제기준에 합당한 전기로가 준비되었음을 확인하였다. 준비된 전기로와 응고점 셀들을 사용하여 실제 응고곡선을 실현하고, 응고점이 실현된 응고점 셀 내에서의 표준백금저항온도계의 담금효과(immersion effect)를 측정하여야 전기로의 온도구배가 표준백금저항온도계 사용에 미치는 불확도를 평가할 수 있다.

4. 온도구배에 의한 불확도 요소 평가

표준백금저항온도계를 교정하여 사용하는데 따른 불확도를 평가하기 위해서는 여러 불확도 요소들을 측정, 검증 및 조사하여야 한다. 여러 불확도 요소 중에서 온도구배에 의한 불확도 요소는 앞에서 소개한 전기로의 온도구배와 표준백금저항온도계의 보호관(sheath)을 따라 흐르는 열(heat flux)이 합쳐져 나타난다. 만약 응고점을 실현하는 전기로의 온도구배가 전혀 없고, 표준백금저항온도계의 보호관을 따라 열류가 안 일어난다고 가정하면, 응고점이 실현된 응고점 셀 내부에 액체와 고체로 존재하는 금속 시료의 세로축 높이에 따른 hydrostatic head pressure effect^[1] 외에는 다른 영향을 받지 않게 된다. 따라서 응고점이 실현된 응고점 셀 내의 온도구배(immersion depth temperature profile)를 측정하여, 그 경향이 ITS-90에서 정의한 hydrostatic head pressure effect 값과 비교하여 차이 나는 정도를 통해 온도구배 및 보호관을 통한 열손실을 확인할 수 있다. 이 결과가 불확도 평가의 요소가 된다. 그림 6과

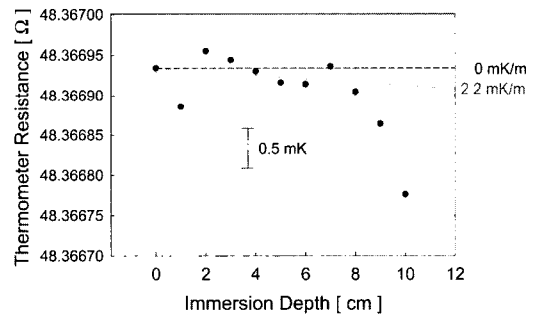


그림 6. 주석 응고점 셀의 담금깊이 온도구배
Fig. 6. Immersion depth temperature profile of tin freezing point cell.

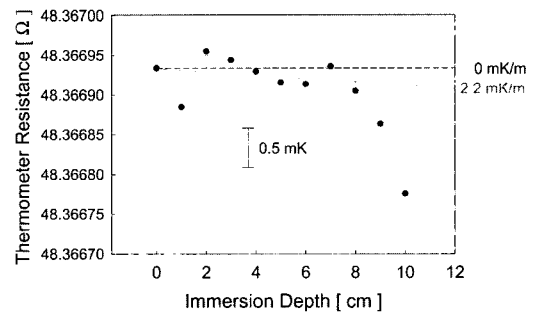


그림 7. 아연 응고점 셀의 담금깊이 온도구배
Fig. 7. Immersion depth temperature profile of zinc freezing point cell.

그림 7은 주석과 아연의 응고점이 실현된 상태에서 응고점 셀 내의 온도구배를 측정된 결과이다. 그림에서 가로축인 담금 깊이는 응고점 셀의 바닥을 0 cm로 하고, 1 cm 간격으로 표준백금저항온도계를 사용하여 측정된 결과이다. 온도구배 측정에 사용된 표준백금저항온도계는 보호관이 석영유리인 미국 Leeds & Northrup 회사의 모델 8163Q (serial number 1854020)이다. 표준백금저항온도계의 보호관 재질이 다르면 온도구배에 따른 담금효과(immersion effect)가 영향을 받아 일부 다르게 나타나지만, 전기료의 온도구배가 담금효과에 크게 기여한다. 온도구배가 다른 두 대 전기료의 담금효과가 전기료 온도구배의 차이를 통해 예상대로 다르게 얻어졌으며, 일부 측정값들의 분산은 표준백금저항온도계를 1 cm 간격으로 높여줄 때 응고점 셀 내부에서 온도계 보호관과 응고점 셀 온도계 우물사이에 접촉 등이 생기면서 나타난 결과로 예상된다. 그림 6의 담금효과 결과에서 실선은 ITS-90에 명시된 hydrostatic head pressure effect인 2.2 mK/m를 표시한 것이다. 점선은 실험으로 얻은 실제의 담금효과를 그린 것으로 약 0 mK/m의 온도기울기가 없는 형태의 값을 얻었다. 이 두 값의 차이로부터 담금효과의 불확도 요소를 평가할 수 있다⁵⁾.

표준백금저항온도계에서 온도를 감지하는 센서부분은 순도가 6N 이상이고, 직경이 약 0.07 mm인 백금선을 십자형 절연물질 판에 감아서 만들어 졌으며, 백금선이 감겨진 센서의 길이는 5 cm이다. 센서의 아래와 윗부분의 일부 공간을 고려할 경우 유효 센서길이는 약 6 cm가 된다. 그림 6의 가로축 0 cm의 측정값은 주석 응고점 셀의 바닥에서 약 3 cm 떨어진 지점에서 ±3 cm 지점의 평균온도를 표준백금저항온도계의 온도센서가 읽은 것이다. 따라서 그림에서 3 cm 지점에서의 실선과 점선 사이의 온도차가 온도구배에 따른 담금효과이다. 그림 6의 실선의 3 cm 지점에서의 기울기는 0.066 mK이다. 점선은 0 mK이므로 둘 사이의 온도차는 0.066 mK이다. 이것은 표준백금저항온도계의 온도센서가 주석 응고온도를 측정할 때 0.066 mK의 온도편차가 있는 상태에서 측정됨을 의미한다. 온도편차는 불확도가 아니므로 이를 불확도로 평가하려면 B형 불확도(type B uncertainty)로 평가해 주어야 한다. A형 불확도는 측정의 분산에 의해 통계적으로 결정되지만 온도의 편차는 B형 불확도이며, BIPM이 1993년에 발간한 “측정불확도 표현지침서(Guide to the expression of uncertainty in measurement)” 또는 이 지침서를 한글로 번역하여 동일한 내용으로 표준과학연구원 이 발간한 지침서를 참고하였다⁶⁾. 온도편차를 B형 불

확도를 평가할 경우 직사각형분포(편차를 $\sqrt{3}$ 으로 나누어 줌)와 삼각형분포(편차를 $\sqrt{6}$ 으로 나누어 줌) 중 하나로 평가할 수 있는데 본 실험의 경우 측정값의 빈도가 낮아 직사각형 분포로 평가하였다. 주석 응고점 실현용 전기료의 온도구배에 따른 주석 응고온도측정에 미치는 불확도 요소는 온도편차 0.066 mK을 으로 나누어 얻은 0.038 mK이다. 같은 방법으로 아연 응고점 실현용 전기료의 불확도 요소는 그림 7의 실선과 점선의 3 cm에서의 온도편차 0.063 mK으로부터 0.036 mK을 얻었다. 온도구배가 다소 컸던 주석응고점 셀용 전기료의 경우 담금효과가 hydrostatic head pressure effect보다 양의 값을 보였는데, 이는 표준백금저항온도계의 보호관을 통해 빠져나가는 열보다 전기료 온도구배에 의해 유입되는 열이 다소 컸음을 의미한다. 주석 응고점 셀용 전기료에서도 온도구배는 양의 값을 갖고 있었지만 담금효과는 낮아지는 경향을 보여 온도계의 보호관을 통해 빠져나가는 열이 컸음을 알 수 있다.

5. 결 론

표준백금저항온도계를 교정하는데 사용되는 주석 및 아연의 응고점 셀을 실현할 수 있는 열선이 3대 부착된 3-zone 전기료를 2대 제작하였다. 제작된 전기료의 온도구배가 최소가 되는 온도조절기의 설정을 실험을 통해 찾아내고, 온도구배를 측정하였다. 전기료의 온도조건이 최적인 상태에서 주석 및 아연의 응고점을 실현하고 석영유리 보호관을 갖는 표준백금저항온도계로 담금효과를 측정하였다. 측정결과를 통해 온도구배가 0.4 °C인 주석 응고점 실현용 전기료의 온도구배가 주석 응고온도를 SPRT로 측정하는데 미치는 불확도 요소는 0.038 mK이었고, 0.2 °C 온도구배를 갖는 아연 응고점 전기료의 온도구배 불확도 요소는 0.036 mK이었다.

참고 문헌

- [1] H. Preston-Thomas, “The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90),” *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990.
- [2] H. Preston-Thomas, P. Bloembergen, and T. J. Quinn, “Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990, the Comite Consultatif de Thermometrie (CCT) working group 1,” *BIPM*, Paris, pp. 35-40, 1990.
- [3] T. J. Quinn, “Temperature (2nd edition), Monographs in Physical Measurement,” *Academic Press*, London, pp. 153-164, 1990.

- [4] R. E. Bedford, G Bonnier, H. Maas, and F. Pavese, "Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990, the Comite Consultatif de Thermometrie (CCT) working group 2," *BIPM*, Paris, July 1990.
- [5] 강기훈, 김용규, 감기슬, "핵심국제비교용 물의 삼중점 셀 제작과 비교실험 및 불확도 평가," *센서학회지*, 제13권 제2호, pp. 114-120, 2004.
- [6] 정명세, "측정불확도 표현 지침(KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), KRISS-98-096-SP," *한국표준과학연구원*, pp. 17-26, 1998.

강 기 훈 (康 基 薰)



- 한국표준과학연구원 책임연구원
- 72. 3 - 76. 2 고려대학교 물리학과 (물리학사)
- 76. 3 - 81. 2 고려대 대학원 고체물리학 (물리석사)
- 89. 3 - 96. 2 한국과학기술원 물리학과 (이학박사)
- 81. 3 - 현재 한국표준과학연구원 책임연구원
- 주관심분야 : 저온 온도표준, 삼중점 연구

감 기 슬 (甘 基 述)

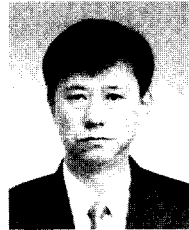


- 한국표준과학연구원 책임연구원
- 72. 3 - 76. 2 울산공과대학 재료공학 (공학사)
- 76. 2 - 82. 7 서강대학교 대학원 물리학 (이학석사)
- 92. 2 - 01. 2 충남대학교 대학원 물리학 (이학박사)
- 1982. 9 - 현재 한국표준과학연구원 책임연구원
- 주관심분야 : 고온 표준백금저항온도계 온도표준, 응고점 연구

김 용 규 (金 容 圭)

- 한국표준과학연구원 책임연구원
- 82. 3 - 86. 2 서울대학교 금속공학(공학사)
- 86. 3 - 88. 2 한국과학기술원 재료공학(공학석사)
- 88. 3 - 92. 2 한국과학기술원 재료공학(공학박사)
- 93. 4 - 현재 한국표준과학연구원 책임연구원
- 주관심분야 : 열전대 온도표준, 응고점 및 eutectic point 연구

송 창 호



- 한국표준과학연구원 책임연구원
- 71. 2 - 계룡공업고등학교 졸업 재료공학 (공학사)
- 1978. 10. - 현재 한국표준과학연구원 책임연구원
- 주관심분야 : 저온 항온조 및 물의 삼중점 셀 제작, 표준백금저항온도계 및 귀금속 열전대 교정 실험