

# 液体高圧力標準に関する調査研究

梶川 宏明\*

(平成19年1月17日受理)

## A survey on hydraulic high-pressure standard

Hiroaki KAJIKAWA

### Abstract

Pressure standard has been advanced steadily according to the needs from the industrial world. Today the precise measurement and control of high pressure become important in many scientific and industrial fields. Improvements of pressure standard with respect to the range and uncertainty are expected. In this survey, the present state of pressure standard in the National Metrology Institute of Japan (NMIJ) and other national metrology institutes is reported first. Next, the principle and characteristic of pressure balances, which are most commonly used to establish pressure standard, are reviewed. To reduce the uncertainty of pressure generated by the pressure balance, the precise estimation of the effective area of a piston-cylinder unit under pressure is essential. Several methods to estimate the mechanical distortions of the piston-cylinder unit and the effective area under high pressure are investigated. Moreover, improvements of the pressure balance attempting to extend the range of pressure to more than 1 GPa are reported. Finally, pressure fixed points and their possible use for pressure calibration services are described.

### 1. はじめに

圧力は、物質の状態、性質を変える「状態変数」として、また、物体の変形、破壊をもたらす「力」として幅広い分野で利用されてきた。現在、多くの産業分野、科学技術分野において、圧力の高精度な測定、制御は欠かすことのできない重要な技術となっており、その利用分野や利用される圧力範囲はますます拡大している。それに伴い圧力測定の基盤となる液体圧力標準も一層の高度化を求められている。本報告では、液体高圧力標準に対する社会的なニーズと日本及び諸外国の圧力標準の現状、課題をまとめた。また、液体高圧力標準の高度化に向けた技術開発についての調査結果も報告する。

本章では、まず、圧力についての簡単な説明を行い、液体高圧力の利用分野について紹介する。第2章では、日本や諸外国における液体圧力標準の現状、国際比較の結果について報告する。第3章では、高圧力での国家圧力標準の実現に最も多く利用されている重錘形圧力天びんについて、原理や特徴を詳しく述べる。また、不確かさの評価を行い、解決すべき問題点を明らかにする。第

4章では、液体高圧力標準の高度化のための研究開発について詳しく述べる。さらに、第5章では、圧力定点について述べる。水銀やピスマスといった代表的な圧力定点を紹介し、圧力定点を標準供給へ利用する可能性についても述べる。最後に、第6章でまとめを行う。

#### 1.1 圧力の定義

圧力は、単位面積あたりに働く法線方向の力として定義される。静止した流体においては、任意の一点の圧力は考える面に無関係にすべての方向に等しい大きさをもつ。このような流体内での圧力の等方性を「静水圧性」という。静水圧性が成り立つとき、流体内では重力場による鉛直方向の圧力勾配のみが存在する。圧力標準は、この静水圧性を前提にして設定されている。

圧力媒体としては、液体と気体がある。気体は流動性に優れているが圧縮率が大きく、漏れたときの危険が大きいので高圧下での使用には注意が必要となる。気体の圧力媒体には、純窒素や乾燥空気、希ガス（アルゴンなど）が多く用いられる。圧力標準の実現、供給においては一般に純窒素が用いられている。液体は圧縮率が小さく、高圧での取り扱いが気体に比べて容易であるため、高圧での圧力標準の実現に使用されている。圧力媒体に

\* 計測標準研究部門 力学計測科

は高圧でも流動性を維持し、固化しないものを選ぶ必要がある。現在、1 GPaまでの液体圧力標準には合成潤滑油のセバケート (Di-2-Ethyl Hexyl Sebacate) が広く用いられている。

圧力の表示には、基準の取り方によって「ゲージ圧力」、「絶対圧力」、「差圧」の3種類が存在する。ゲージ圧力は大気圧を基準とした圧力、絶対圧力は完全真空を基準とした圧力、差圧は任意の圧力（「ライン圧力」と呼ぶ）を基準とした圧力である。高圧になるほど大気圧の変動による影響が小さくなるため、高圧力標準においては圧力をゲージ圧力で表示することが多い。本報告においては、特に断らない限り、圧力はゲージ圧力で表示する。

## 1.2 液体高圧力の利用

圧力の利用の仕方には、2種類ある。一つは、「状態変数」としての利用である。圧力を変化させることによって物質の原子構造、電子状態、熱力学的性質に変化を引き起こす。平衡の移動や反応速度の増大など、化学反応の促進、制御にも利用されている。もう一つは「力」としての利用であり、材料の合成、成形、加工等に広く利用されている。また、力の増幅器としても利用される。圧力の利用は非常に多岐にわたっているが、ここでは液体の高圧力、特に100 MPaを超える圧力の利用について紹介する<sup>1)-4)</sup>。

100 MPaの静水圧は、地球上で最も深いマリアナ海溝（深さ約11000 m）の底での圧力に相当し、自然界においては生物の住む環境としての限界であるといわれている。生命科学分野においては、100 MPa以上の圧力で、タンパク質をはじめとする生体関連物質の圧力変性についての研究が進められている。タンパク質の変性は、水溶液中での立体構造の変化が原因となる。この変化は水が液体であることが前提となるため、常温で水が凝固する約1 GPa（25℃で970 MPa）までの圧力範囲で研究が行われている。これらの研究は、生体に関する学術的探究としてだけでなく、その成果が食品分野などにも広く応用されている。

食品分野における圧力の利用は、食品の保存性を高めることを目的として始まった。現在保存性向上のために一般的に用いられている加熱処理では、食品によっては微生物の殺菌と同時に必要な栄養分まで壊したり、風味を損ねたりする恐れがある。加熱によりかえって異常物質を生成することもある。また、加熱殺菌のための消費エネルギーも大きい。そこで、室温付近で微生物を殺菌し、食品を腐敗に導く酵素の反応を抑制するために高圧力の利用が注目されている。対象により異なるが、500 MPa

程度の圧力で微生物の殺菌や、酵素の不活性化が実現できることが知られている。これまで、高圧力により加工されたジャムやジュースなどが製品化されてきた。現在ではさらに、熱に変わる手段としてだけでなく、食品に新たな機能を付与するために圧力を利用しようとする研究も盛んに行われている。食品中に含まれる栄養成分を濃縮した製品、アレルギータンパク質を圧力により変性、除去した低アレルギー化食品の開発も進んでいる。また、圧力で食材をやわらかくするなど、嚥下困難者用食材の開発も進んでいる。

材料・製造分野、機械加工分野では、1 GPaを超える液体圧力が利用されている。材料・製造分野で液体圧力を利用する最大の利点は、用いる力の等方性である。これにより製品の密度を均一にでき、残留応力も低減できるため、品質、歩留まりが飛躍的に向上する。熱間等方加圧（HIP）や冷間等方加圧（CIP）により、各種金属やセラミックスの製造が行われている。機械加工分野においては、高圧の液体が蓄えたエネルギーを加工に利用する。高圧ジェット切断では、ダイヤモンドなどの研磨剤を混ぜた水を高圧で噴出させて材料を切断する。高強度レーザーなどによる切断に比べて高精度で、熱や有毒ガスの発生が少ない等の利点がある。また、パルジ加工では、両端を閉じた中空材料の内側に液体を満たし、圧力により材料を内側から変形させて目的の形に成形する。この方法で複雑な形の流体導管や自動車のボディ等の製作が行われている。

このように、産業界の広い分野で1 GPaを超える液体高圧力が利用されるようになってきた。圧力標準の確立は、生産工程の管理や品質の維持のために重要となる。特に、経済活動のグローバル化が進み、生産拠点の海外移転や国際的な商取引が盛んに行われている現在では、国際整合性の確保された圧力標準を維持・供給する意義は大きい。また、反応の制御や品質の向上、精密化のために、圧力のより高精度な発生や測定も求められている。それに伴い、1 GPaを超える圧力でも使用できる高分解能の圧力計器も開発、製品化されており、それらの評価、校正が必要とされている。産業界における高圧力利用の基盤として、液体高圧力標準を高精度化し、トレーサビリティ制度を通じて産業界に広く供給していくことが求められている。

## 2. 圧力標準の現状

本章では、日本及び諸外国の圧力標準の現状について紹介する。2.1節では、日本における圧力の一次標準につ

いて述べる。2.2節では、主要国の国家計量標準機関が実施する校正サービスにおける最良の不確かさを表す校正・測定能力（Calibration and Measurement Capabilities: CMC）をまとめた。2.3節では、高圧の液体圧力標準について各国の標準の同等性を確認するために行われた国際比較の結果を紹介する。

## 2.1 圧力の一次標準

（独）産業技術総合研究所 計量標準総合センター（National Metrology Institute of Japan: NMIJ）では、水銀柱を用いた光波干渉式標準圧力計とピストン式一次圧力標準器群によって圧力の一次標準を実現している。ピストン式一次圧力標準器は、一般的に用いられている「重錘形圧力天びん」と同様の原理による標準器である。重錘形圧力天びんの原理、特徴については第3章で詳しく説明する。ここで、ピストン式一次圧力標準器「群」と表現されているのは、重錘形圧力天びんの構成要素であるピストン・シリンダが使用する圧力範囲に応じて複数存在するためである。低い圧力用のピストン・シリンダでより高い圧力用のピストン・シリンダを比較校正することによって、順々に高い圧力へと標準の拡張を行っていく。現在、NMIJでは、重錘形圧力天びんによって、液体圧力では1 MPaから1 GPaまでの圧力標準を実現し、供給を行っている。500 MPa以上の圧力では重錘形圧力天びんと増圧器を組み合わせ実現している。高圧になると、発生圧力の不確かさは圧力の増加に伴って増大していく。これは、主に、ピストン・シリンダが圧力によってどの程度変形するかを表す圧力変形係数による不確かさの増大が原因である。高圧での発生圧力の不確かさを低減するためには、ピストン・シリンダの圧力変形量の把握、制御が必要となる。発生圧力の不確かさの低減にむけた研究開発については、第4章で詳述する。

## 2.2 NMIJ及び諸外国の校正・測定能力(CMC)

NMIJ及び諸外国の国家計量標準研究機関における校正・測定能力（CMC）を100 MPa以上の液体圧力について図1にまとめた<sup>5)</sup>。2006年11月現在、NMIJでは、圧力標準の供給における拡張不確かさ（ $k=2$ ）を、1 MPa以上500 MPa以下の圧力では $100 + 20p + 0.2p^2$ （ $p$ : MPa）[Pa]、増圧器を用いた100 MPa以上1 GPa以下の圧力では $20000 + 0.3p^2$ （ $p$ : MPa）[Pa]としている。このうち、500 MPa以下の圧力については、CMCへ登録済みである。500 MPa以下の圧力では、NMIJの校正・測定能力は主要国と同等の高い水準にあるといえる。

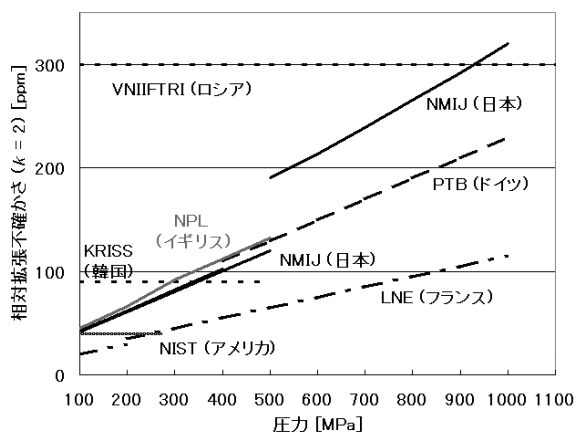


図1 NMIJ及び諸外国の国家計量標準機関の校正・測定能力(CMC)

## 2.3 国際比較

近年、経済活動のグローバル化に伴って、各国の計量標準の同等性を認め、発行する証明書を相互に承認する制度（Mutual Recognition Arrangement: MRA）の確立が進められている。圧力標準においても、各国の保有する標準の同等性を確認するための国際比較が行われてきた。本節では、高圧の液体圧力標準の国際比較について紹介する。

### 2.3.1 CCM. P-K7 (10 MPa ~ 100 MPa)

2002年から2004年にかけて、国際度量衡委員会質量関連量諮問委員会（Consultative Committee for Mass and Related Quantities: CCM）により基幹比較CCM.P-K7が行われた<sup>6)</sup>。参加国は、PTB（ドイツ、幹事国）、IMGC-CNR（イタリア）、BNM-LNE（フランス）、NPL（イギリス）、CENAM（メキシコ）、NIST（アメリカ）、INMS/NRC（カナダ）、NMIJ/AIST（日本）、NPLI（インド）の9カ国である。測定圧力範囲は、10 MPa ~ 100 MPaで、仲介標準器には重錘形圧力天びんが用いられた。最大圧力である100 MPaの比較結果を図2に示した。すべての参加国の中央値が $\pm 10$  ppm以内に入っている。各国の主張する相対拡張不確かさ（ $k=2$ ）の範囲内に十分収まっており、高い国際整合性が得られているといえる。

また、CCM.P-K7と連動して、アジア太平洋計量計画（Asia Pacific Metrology Programme: APMP）による基幹比較APMP.P-K7も行われた<sup>7)</sup>。NMIJが幹事国となり、アジア太平洋地域の16機関が参加した。測定圧力範囲は、10 MPa ~ 100 MPaで、仲介標準器には水晶振動子を利用した高精度圧力トランスデューサが用いられた<sup>8)</sup>。この国際比較においても、参加国の主張する不確かさの範囲内で液体圧力標準の同等性が確認されている。

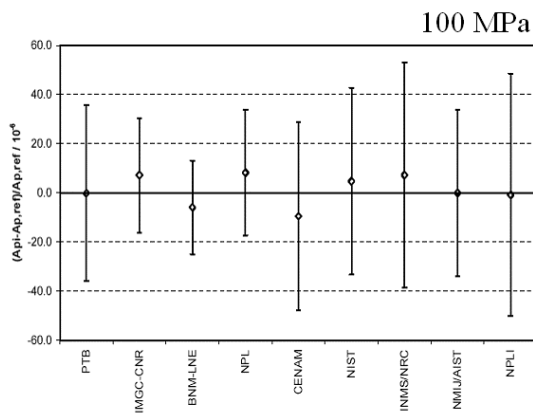


図2 国際比較CCM.P-K7における100 MPaでの比較結果<sup>9)</sup>。縦軸は参加国の結果の参照値からの相対偏差。各国が主張する相対拡張不確かさ( $k = 2$ )を誤差範囲で示した。

2.3.2 EUROMET Project 110 (100 MPa ~ 700 MPa)

1991年から1992年にかけて、ヨーロッパ地域において、液体圧力100 MPa ~ 700 MPaの国際比較EUROMET Project 110が行われた<sup>9)</sup>。参加国は、BNM-LNE (フランス, 幹事国), IMGCC (イタリア), NPL (イギリス), PTB (ドイツ), CEM (スペイン), IPQ (ポルトガル)の6カ国である。仲介標準器には100 MPaの重錘形圧力天びんと増圧比約10倍の増圧器が用いられた。図3に700 MPaでの比較結果を示す。各国の主張する拡張不確かさ( $k = 2$ )は、100 MPaで22 ppm ~ 186 ppm, 700 MPaで54 ppm ~ 432 ppmであった。これに対し、参加国によって示された圧力値の差は、100 MPaで $\pm 50$  ppm, 700 MPaで $\pm 170$  ppmであった。図3からもわかるように、各国の結果が不確かさの範囲内には入っているものの、高い整合性が得られているとは言い難い。

2.2節で紹介したように多くの国家計量標準研究機関が500 MPa又は1 GPaまでの校正測定能力を認められているにもかかわらず、100 MPa以上の基幹比較はEUROMET Project 110以降基幹比較のデータベース (BIPM key

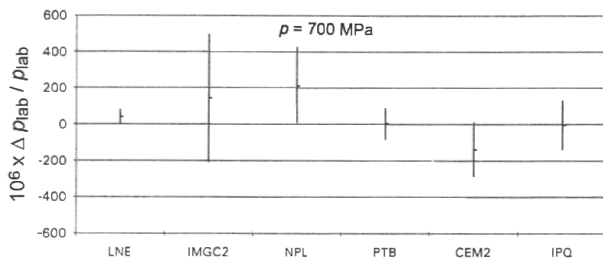


図3 国際比較EUROMET Project 110における700 MPaでの比較結果<sup>9)</sup>。縦軸は参加国の結果の参照値からの相対偏差。各国の主張する標準不確かさ( $k = 1$ )を誤差範囲で示した。

comparison database: KCDB)には登録されていない。CCMによる500 MPa以上の液体圧力の基幹比較が近い将来計画されている。

3. 重錘形圧力天びん

NMIJをはじめ多くの国家計量標準研究機関において、液体高圧力標準の実現には重錘形圧力天びんが用いられている。本章では重錘形圧力天びんの原理と特徴、不確かさ評価について述べる<sup>10)-12)</sup>。なお、ここでの記述は主に液体媒体による、高圧での使用を想定している。

3.1 重錘形圧力天びんの原理と特徴

重錘形圧力天びんは、「圧力」=「力」/「面積」という定義どおりに圧力の発生を実現した装置である。重錘形圧力天びんの原理図を図4に示した。重錘形圧力天びんにおける主要な構成要素は、ピストン、シリンダ、重錘である。ピストンと重錘の質量による力とピストンに働く圧力による力が釣りあって、ピストンがシリンダの内部で浮いた状態にあるときに、安定な圧力が発生する。このとき、ピストンを手動またはモータによってシリンダの内部で回転させ、ピストンとシリンダの接触により力が奪われることを防いでいる。発生圧力は、ピストンと重錘の質量による力をピストン・シリンダの有効断面積で割って求めることができる。発生圧力の安定度は、環境の変化が十分に小さい場合、重錘の質量やピストン・シリンダの有効断面積を適切に管理することにより、相対的に $10^{-6}$ 程度で維持することができる。

ある温度  $T$  での、重錘形圧力天びんによる発生圧力  $p(T)$  は、次式のように表すことができる。

$$p(T) = \frac{M \cdot \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_w}\right) \cdot g + \pi \cdot d \cdot \gamma}{A(T, p)} + (\rho_f - \rho_b) \cdot g \cdot H \quad (1)$$

右辺第一項は、圧力天びん自体が発生する圧力である。

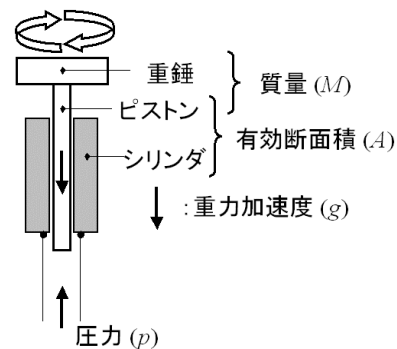


図4 重錘形圧力天びんの原理図。

$M$  は重錘とピストンの質量和,  $g$  は重力加速度である.  $\rho_b, \rho_f, \rho_w$  は, それぞれ, 空気密度, 圧力媒体密度, ピストンと重錘の平均密度を表す.  $d$  はピストンの直径,  $\gamma$  は圧力媒体の表面張力である. 質量は, 標準分銅と高精度天びんを用いて $10^{-6}$ 程度の不確かさで決定することができる. ピストンと重錘が及ぼす力を正確に求めるためには, ピストンと重錘が空気から受ける浮力を補正する必要がある. また, ピストンとシリンダの隙間に存在する圧力媒体による表面張力も考慮する. 第一項の分母  $A(T, p)$  はピストン・シリンダの有効断面積であり, 発生圧力決定のために特に重要な量である. ピストン・シリンダの有効断面積については次節で詳述する.

右辺第二項は, 重錘形圧力天びんの圧力基準面と圧力測定位置の高さの差(ヘッド差  $H$ )による補正項である. ヘッド差補正により, 加圧された液柱による圧力を補正している.

### 3.2 ピストン・シリンダの有効断面積

重錘形圧力天びんによる発生圧力の決定には, 圧力発生時のピストン・シリンダの有効断面積の評価が特に重要である. ピストンとシリンダは対を成すもので, 高精度のものは $1\ \mu\text{m}$ 程度の狭い隙間で同心で嵌め合うように精密に製作されている. 標準状態(大気圧下)と圧力発生時のピストン・シリンダの概念図を図5に示した. ピストン・シリンダの有効断面積とは, ピストン底面の断面積ではない. ピストンの側面に働く上向きの力と, ピストンとシリンダとの環状のすきまを(下から上へ)流れる圧力媒体による粘性揚力とを考慮したときの実効的な断面積である. ピストンとシリンダが理想的な円柱形で完全に同心である場合(図5(a)), ピストン・シリンダの有効断面積は, ピストン直径とシリンダ内径の平均値を直径とする円の面積となる. しかし, 図5(b)で示すように, 実際の圧力発生時には, 一般的にはピストン下部は内側に縮められ, シリンダ下部は外側に広げられる. このときの有効断面積は, 実用上, 次の式で表す.

$$A(p) = A_0 \cdot f(p) \cong A_0 \left( 1 + \sum_{i \geq 1} \lambda_i \cdot p^i \right) \quad (2)$$

$A_0$  は標準状態, 基準温度での有効断面積である.  $A_0$  を基準として, そこからのずれを圧力の多項式で表している. 係数  $\lambda_i$  を圧力変形係数と呼んでいる.

ピストン・シリンダには, その用途や圧力範囲に応じていくつかの種類があり, 有効断面積の評価方法も異なる. 代表例として, 図6に単純型, 内包型, 隙間制御型のピストン・シリンダの概念図を示した.

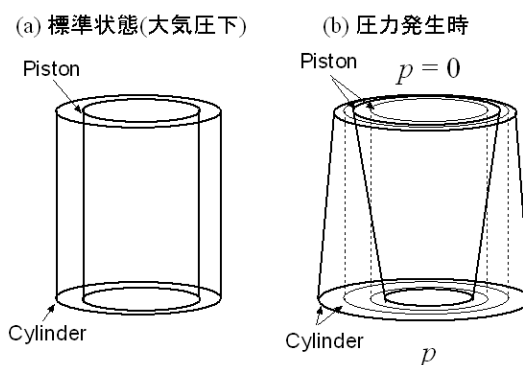


図5 ピストン・シリンダの概念図. (a):大気圧下で変形を受けていない状態(標準状態). (b):圧力発生時の様子. ピストンとシリンダの上面は大気圧( $p = 0$ ),下部は発生圧力( $p$ )を受ける. この圧力により, 一般的にはピストン下部は内側に, シリンダ下部は外側に変形を受ける.

単純型(図6(a))は, 設計, 操作が簡単であり, 現在最も一般的に使用されている. 単純型ピストン・シリンダの有効断面積は, 一般的に次の式で表される.

$$A(T, p) = A_0 \cdot \{1 + \alpha \cdot (T - T_r)\} \cdot \{1 + \lambda \cdot p\} \quad (3)$$

$\alpha$  はピストン・シリンダの温度係数(ピストンとシリンダの線膨張係数の和),  $T$  は測定時の温度,  $T_r$  は基準温度(一般的には $23^\circ\text{C}$ )である. 単純型では, 圧力に対する変化に線形性を仮定している. しかし, 数百 MPa を超える圧力ではピストン・シリンダの変形量が大きくなり, 線形性の仮定が成り立たなくなる可能性がある.

内包型(図6(b))は, 測定圧力自体を利用してシリンダを締め付ける構造をしており, シリンダの過度の変形や圧力媒体の流出を防いでいる. 有効断面積の表式は単純型と同じであるが, 圧力変形係数が負の値をとることが多い. 高圧下でシリンダがピストンを締め付けられないように配慮した設計が必要となる.

隙間制御型(図6(c))は, 測定圧力とは独立な圧力(制御圧力)をシリンダの外周面に作用させ, ピストンとシリンダの隙間を能動的に制御することができる. 構造, 操作は単純型や内包型に比べて複雑で, 制御圧力に関するパラメータを事前の特性評価により決定する必要がある. しかし, 他の標準器との比較によらず, 独立に有効断面積の圧力変化を評価できることから, 多くの国で高圧力用の国家標準器として使用されている. NMIJにおいても, 圧力標準の高度化に向けて隙間制御型ピストン・シリンダの開発を進めている. 隙間制御型ピストン・シリンダの有効断面積の具体的な評価方法については4.1.1節で詳述する.

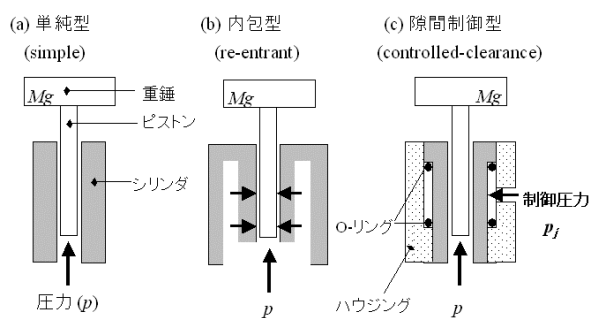


図6 ピストン・シリンダの種類。

### 3.3 重錘形圧力天びんの不確かさ評価

前節で示したように、重錘形圧力天びんによる発生圧力の決定には多くのパラメータの測定が必要であり、それぞれが不確かさの要因となる。不確かさの要因について、以下に列挙する。

#### (a) ピストン基準面に働く力に関する不確かさ

- ・ピストンの質量
- ・ピストンの密度
- ・重錘の質量
- ・重錘の密度
- ・周囲の空気密度
- ・重力加速度
- ・表面張力
- ・ピストンの直径

#### (b) ピストン・シリンダの有効断面積に関する不確かさ

- ・標準状態での有効断面積
- ・ピストン・シリンダの温度
- ・ピストン・シリンダの温度係数
- ・ピストン・シリンダに加わる圧力
- ・ピストン・シリンダの圧力変形係数

#### (c) ヘッド差に関する不確かさ

- ・ヘッド差の測定
- ・圧力媒体の密度
- ・空気の密度
- ・重力加速度

#### (d) その他、式に直接は含まれない不確かさ要因

- ・ピストン・シリンダの磁化
- ・ピストンの傾き
- ・ピストンの回転に伴う応力
- ・圧力媒体の粘性
- ・環境の変動（振動、風）

など

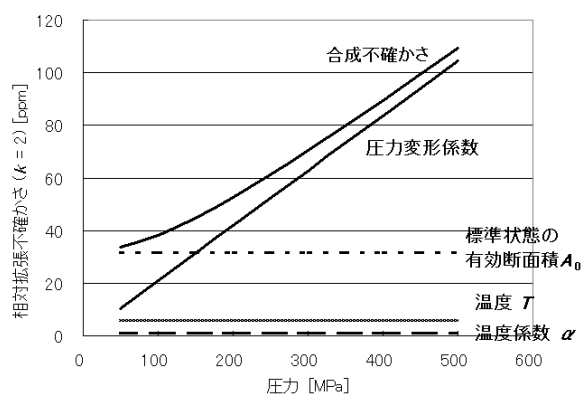


図7 単純型ピストン・シリンダの有効断面積の相対拡張不確かさ( $k=2$ )見積もり例。

これらの要因のうち、高圧では、(b)のピストン・シリンダの有効断面積に関する不確かさが支配的になる。500 MPa用の単純型ピストン・シリンダの有効断面積に関する不確かさを評価した例を図7に示す。一般的な条件下での使用を想定し、温度測定の不確かさ $u(T)$ を0.2%、温度係数 $\alpha$ の不確かさ $u(\alpha)$ を $\alpha$ の6%、圧力変形係数 $\lambda$ の不確かさ $u(\lambda)$ を $\lambda$ の13%として計算を行った。低圧力側では標準状態の有効断面積による不確かさが主要な要因となるが、これは圧力によって変化せず一定値をとる。高圧力側では、圧力の増加に伴って増大する圧力変形係数による不確かさが支配的な要因となる。よって、高圧における圧力標準の高精度化には、圧力変形係数による不確かさの低減が最も重要となる。

## 4. 液体高圧力標準の高度化

本章では、液体圧力標準を高度化するための研究開発について紹介する。圧力標準は、標準の確立、産業界への供給とともに比較的整備の進んだ分野である。また、第1章でも紹介したように高圧力を利用する分野は多岐にわたり、その利用方法によって解決すべき課題も様々である。そのため、一口に「高度化」といっても、圧力発生・圧力測定の高精度化、圧力標準の範囲拡大、圧力標準の実現方法の多様化、標準供給における校正作業の簡便化、標準供給形態の多様化など多くの方向への発展が考えられる。本章では、特に、圧力標準の高精度化と範囲拡大を目指した研究開発について紹介する。4.1節では、現在圧力標準の実現・供給に広く用いられている重錘形圧力天びんを利用して、数百 MPaから約1 GPaまでの圧力範囲において圧力標準を高精度化する研究について紹介する。4.2節では、液体圧力標準の範囲拡大に向けた装

置開発について述べる。重錘形圧力天びんの利用を1 GPaをこえる圧力にまで拡大する場合の課題と、開発例を紹介する。最後に4.3節では、近年急速に性能の向上が進んでいる圧力センサについて紹介する。

#### 4.1 重錘形圧力天びんを利用した圧力標準の高精度化

重錘形圧力天びんを利用して液体圧力標準を高精度化するためには、高圧力発生時のピストン・シリンダの有効断面積を高精度に決定することが重要になる。ピストン・シリンダの有効断面積は、式(2)で表されているように標準状態での有効断面積( $A_0$ )と圧力による変化を表す圧力変形係数( $\lambda$ )で表される。

$A_0$ については、水銀柱圧力計や低圧で使用されている重錘形圧力天びんと比較校正を行い決定する方法や、ピストン・シリンダの直径や真円度等の形状測定から計算する方法がある。しかし、高圧力発生時に問題になるのは、圧力とともに不確かさが増大する原因となる、 $\lambda$ に関する不確かさである。ここでは、 $\lambda$ の高精度決定のために行われている研究開発を紹介する。4.1.1節では隙間制御型ピストン・シリンダを利用する方法を紹介し、4.1.2節では有限要素法を用いた計算によって圧力発生時のピストン・シリンダの変形量や有効断面積を決定する方法を紹介する。これは、現在、主にヨーロッパの国家計量標準研究機関において共同で研究が進められている。4.1.3節では、水銀柱による発生圧力を積み重ねることで、高圧における有効断面積を決定する方法を紹介する。4.1.4節ではその他の実験的な試みについても触れる。最後に4.1.5節でNMIJでの現在の取り組みについて述べる。

##### 4.1.1 隙間制御型ピストン・シリンダを利用する方法

隙間制御型ピストン・シリンダ(図6(c)参照)では、シリンダの外周面に発生圧力とは独立な制御圧力を加えることにより、ピストンとシリンダの隙間を能動的に制御することができる。また、以下に述べる特性評価により、他の標準器との比較校正を経ないで独立に発生圧力を評価することができる。

##### (1) 隙間制御型ピストン・シリンダの有効断面積

隙間制御型ピストン・シリンダの有効断面積を表す式は多く提案されているが、ここでは、HeydemannとWelchにより提案された式を示す<sup>13)</sup>。

$$A(T, p, p_j) = A_0(T_r, 0, 0) \cdot \{1 + \alpha \cdot (T - T_r)\} \cdot \{1 + b_p \cdot p\} \cdot \{1 + d \cdot (p_z - p_j)\} \quad (4)$$

標準状態の有効断面積と温度変化に対する上式第2項

までは3.3節で紹介した単純型ピストン・シリンダと同じである。第3項は発生圧力 $p$ による変化を表し、理論から求められるピストンの圧力変形係数( $b_p$ )を用いる。ピストンの圧力変形係数は、ピストン材質のヤング率 $E$ とポアソン比 $\mu$ を用いて、 $b_p = (3\mu - 1)/E$ と表される。第4項は、制御圧力 $p_j$ による変化を表す。パラメータ $d$ は制御圧力係数で、制御圧力をかけたときの有効断面積の変化率を表す。 $p_z$ はゼロクリアランス制御圧力で、ピストンとシリンダの隙間がゼロになるときの制御圧力である。この式は、 $p_j$ を $p_z$ と等しくなるまで加えた時、ピストンとシリンダの隙間がなくなり、ピストン・シリンダの有効断面積の変化はピストン断面積の圧力変化に等しくなることを表している。ただし、 $p_z$ はあくまでも仮想的な量であり、ピストンとシリンダの機械的接触を避けるため、実際に $p_j$ を $p_z$ まで大きくすることはない。制御圧力に関するパラメータの $d$ と $p_z$ は、発生圧力の関数として実験的に求めることができる。

ゼロクリアランス制御圧力は、制御圧力をかけたときのピストン降下速度 $v$ の変化より決定することができる。圧力天びんでは、圧力媒体がピストンとシリンダの隙間を通して常に外に流れ出ている。ピストンはこの流量に比例する速度でシリンダ内を降下する。流量は、流れが定常粘性流の場合、隙間の距離の3乗に比例する。また、この隙間は制御圧力をかけることによって変化し、 $(p_z - p_j)$ に比例すると考える。結局、ピストンの降下速度は $(p_z - p_j)$ の3乗に比例する。よって、制御圧力とピストン降下速度の関係として

$$p_j = p_z - \frac{1}{K} \cdot v^{1/3} \quad (5)$$

が得られる。 $K$ は比例定数であり、個々のピストン・シリンダや発生圧力により異なる。制御圧力を変えてピストン降下速度を測定し、降下速度がゼロになる極限の制御圧力としてゼロクリアランス制御圧力を求める。図8(a)には、制御圧力と降下速度の関係を示した<sup>14)</sup>。 $p_z$ は、 $v = 0$ のときの制御圧力として求められ、発生圧力または荷重の関数として表される(図8(b))。

制御圧力係数は、制御圧力をかけたときの発生圧力の変化率から求める。実際の測定方法を図9により説明する。隙間制御型の圧力天びんを別の圧力天びんと接続し、両者の発生圧力をつりあわせる(図9(a))。隙間制御型の圧力天びんに対し、重錘質量を変えないで(ピストンに加える力を変えないで)制御圧力を加えると、有効断面積が小さくなるため発生圧力が増大する(図9(b))。この増加した圧力 $\Delta p$ は別の圧力天びんに微小な分銅(質量 $m$ )を加えて隙間制御型圧力天びんによる発生圧力とつ

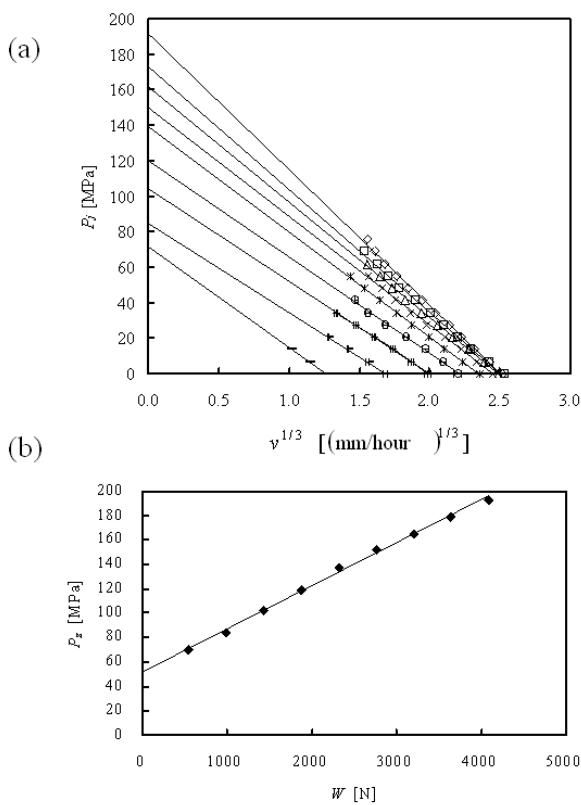


図8 ゼロクリアランス制御圧力  $p_z$  の決定<sup>14)</sup>。(a)：ピストン降下速度( $v$ )の1/3乗と制御圧力( $p_j$ )の関係。線形性を仮定し、 $v$ が0となる制御圧力として  $p_z$  を求める。(b)： $p_z$  の荷重( $W$ )依存性。

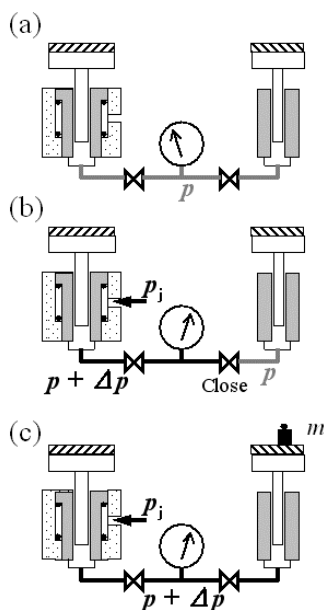


図9 隙間制御型ピストン・シリンダの制御圧力係数  $d$  の決定方法。

りあわせることによって求めることができる(図9(c))。このとき、制御圧力係数  $d$  は、

$$d = \frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta p_j} \quad (6)$$

で求めることができる。式(6)からも分かるように、必要なのは圧力の変化率であるから、比較に使用する圧力天びんが圧力の絶対値を校正されている必要はない。この  $d$  も発生圧力(または荷重)と制御圧力の関数として表される。

上述の方法により、発生圧力(または荷重)と制御圧力の関数として、パラメータ  $d$  と  $p_z$  を求めることができる。制御圧力  $p_j$  は発生圧力と独立に設定することができる。よって、 $p_j$  を適切に選択することにより式(4)の第4項で表される変化量を制御し、その結果、有効断面積の圧力変化や不確かさを小さくすることができる。

## (2) 有効断面積の不確かさ評価

標準状態での有効断面積や温度、温度係数による不確かさは単純型の場合と同じである。ピストンの圧力変形係数の不確かさは理論値の10%程度であるが、単純型ピストン・シリンダでの圧力変形係数と比べて絶対値が小さいため、有効断面積に及ぼす不確かさは小さい。パラメータ  $d$  と  $p_z$  による有効断面積の不確かさは、パラメータ自身の不確かさを  $u(d)$ 、 $u(p_z)$  とすると、それぞれ  $u(d) \times (p_z - p_j)$ 、 $u(p_z) \times d$  で計算できる。よって、 $p_j$  を大きくすることで、ピストン・シリンダの圧力変形量が抑えられ、制御圧力係数による不確かさを低減することができる。図10にはKobataらによる隙間制御型ピストン・シリンダの有効断面積の相対拡張不確かさ( $k=2$ )を例示した(ref. 14より計算)。制御圧力を発生圧力の約40%まで加えた場合、制御圧力をまったく加えない場合に比べ

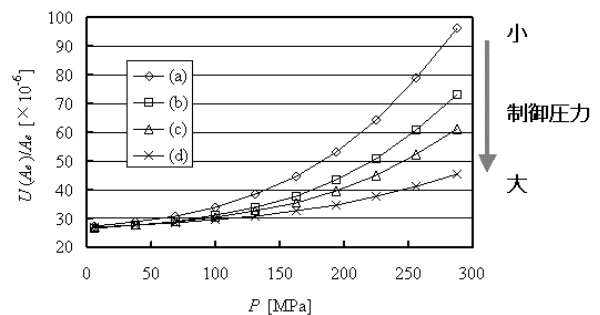


図10 隙間制御型ピストン・シリンダの有効断面積の相対拡張不確かさ( $k=2$ )<sup>14)</sup>。制御圧力  $p_j$  を測定圧力  $p$  に対して変化させたときの見積もり。(a):  $p_j = 0$  (b):  $p_j = 0.12p + 15.4$  (c):  $p_j = 0.25p + 10.0$  [MPa]、(d):  $p_j = 0.40p + 7.2$  [MPa]。



で有効断面積の不確かさを半減させることができている。

#### 4.1.2 有限要素法を用いた有効断面積の計算

ピストン・シリンダの有効断面積を正確に求めるには、ピストン・シリンダの全体にわたる形状を把握することが必要である。ピストン・シリンダは1 μm程度の間隙で嵌合するように非常に精密な加工がされているが、ミクロに見ると完全な円柱形ではなく、表面に凹凸が存在する。そのためピストンとシリンダの間隙は実際には一定ではなく、狭い部分と広い部分が分布する。また、3.2節でも説明したように、圧力発生時にはピストン・シリンダは大きく変形する。以下では、実際のピストン・シリンダの凹凸や圧力変形を考慮した有効断面積の計算について述べる。

##### (1) 有効断面積の計算原理 – Dadsonの理論

ピストン・シリンダの有効断面積を計算で求める方法について、Dadsonの理論<sup>15)</sup>を基に紹介する。Dadsonの理論では、ピストンがシリンダの内部で回転しながら浮揚している時にピストンが圧力媒体から受ける力を計算し、発生圧力で割ることによって有効断面積を求める。圧力発生時の実際のピストン・シリンダの変形を表す概念図を、以下の式で使われる記号とともに図11に示した。 $R, r$ は、圧力による変形を受けていないピストン半径、及びシリンダ内径の平均値である。 $2H$ はピストンとシリンダの間隙を表す( $2H = R - r$ )。また、 $\Delta R(x), \Delta r(x)$ は圧力発生時のピストン半径及びシリンダ内径の平均値からの差を表す。このときの間隙を $2h(x)$ と表す。また、ピストンとシリンダの間隙での圧力を $p(x)$ と表す。ピストンが圧力媒体から受ける力は、以下の3種類である。

(a) ピストンの底面に加わる力、

$$p(0) \cdot \pi \cdot r^2 \left[ 1 + 2\Delta r(0)/r \right] \quad (7)$$

(b) ピストンの側面に加わる力、

$$2\pi \cdot r \cdot \int_0^l p(x) \cdot \frac{d(\Delta r(x))}{dx} \cdot dx \quad (8)$$

(c) 粘性によってピストンの側面に加わる力

$$2\pi \cdot r \cdot \int_0^l \left( -h(x) \cdot \frac{dp(x)}{dx} \right) \cdot dx \quad (9)$$

計算の詳細は省略するが、これらの力を足し合わせ、発生圧力 $p(0)$ で割ると、有効断面積 $A$ が、

$$A = \pi \cdot r^2 \cdot \left[ 1 + \frac{2H}{r} + \frac{\Delta R(0) + \Delta r(0)}{r} + \frac{1}{rp(0)} \int_0^l p(x) \left( \frac{d(\Delta R(x))}{dx} + \frac{d(\Delta r(x))}{dx} \right) dx \right] \quad (10)$$

と表される。右辺括弧内の第4項で表されるように、ピ

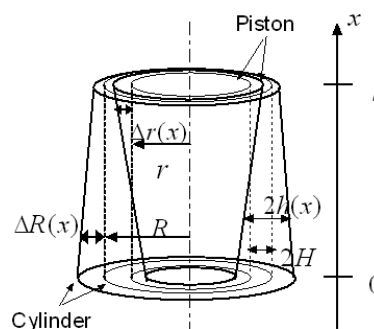


図11 圧力発生時のピストン・シリンダの概念図。

ストン・シリンダの有効断面積の正確な決定には、ピストン底面だけでなくピストンとシリンダの全長にわたる形状を知ることが必要である。また、圧力発生時には、ピストンとシリンダの間隙に沿った圧力分布を知る必要がある。なお、式(10)において、ピストンとシリンダが理想的な円柱である場合を考えると、 $\Delta R(x) = \Delta R(0) = 0$ かつ $\Delta r(x) = \Delta r(0) = 0$ であるから、このときの有効断面積 $A_0$ は、

$$A_0 = \pi \cdot r^2 \cdot \left[ 1 + \frac{2H}{r} \right] \quad (11)$$

となり、ピストン半径とシリンダ内径の平均値を半径とする円になる。

##### (2) 標準状態での有効断面積の計算

標準状態での有効断面積 $A_0$ は、原理的には、ピストン・シリンダの直径や真円度等の形状測定を行って $\Delta R(x)$ と $\Delta r(x)$ を決め式(10)により計算することができる。しかし、形状測定を行う位置や測定点数、精度には限りがあり、形状測定データの処理によって $A_0$ の値や不確かさに影響を与えてしまう。欧米諸国の間では、国家標準に用いているピストン・シリンダの形状測定を行い、各国でその測定値から $A_0$ の計算を行い、計算結果の比較、検討が行われている(CCM.P-K1.a (1995年-1998年)<sup>16)</sup>, EUROMET Project 740 (2004年-2005年)<sup>17)</sup>)。

##### (3) 圧力発生時の有効断面積の計算

圧力発生時の有効断面積を計算するには、圧力発生時のピストン・シリンダの形状変化と、ピストンとシリンダの間隙での圧力分布の両方を知る必要がある。構造の変化については、圧力分布が与えられたときにピストン・シリンダの変形量を求める計算を有限要素法で行う。圧力媒体の流れについては、ピストンとシリンダの間隙の形状が与えられたときに、流体力学の計算により間隙を流れる圧力媒体の圧力分布と流量を求める。これら2つ

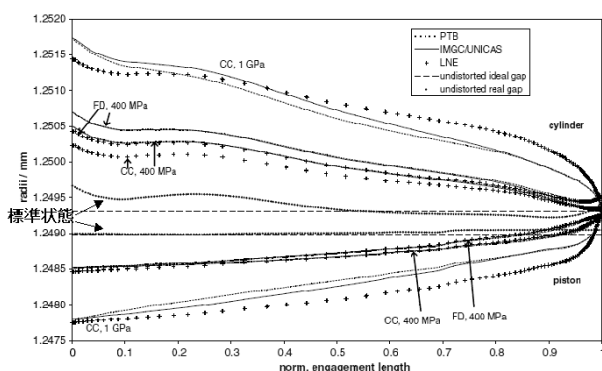


図12 有限要素法による、圧力下でのピストン・シリンダの変形量の計算例<sup>19)</sup>。破線は、標準状態でのピストン半径、シリンダ内径の平均値を表す。3つの機関による計算結果が比較されている。

の計算を解が収束するまで繰り返し行う。

ヨーロッパの研究機関の間では、形状測定を行った特定のピストン・シリンダについて、各国が独自に行った計算結果の比較が行われている(EUROMET Project 256<sup>18)</sup>, EUROMET Project 463<sup>19)</sup>)。図12には、EUROMET Project 463における、圧力発生時のピストンとシリンダの変形量の計算結果を示した。圧力によってピストン・シリンダが標準状態から大きく変形し、隙間が増大する様子が分かる。1 GPaでは、標準状態に比べ、ピストン底面の位置で隙間が5倍以上になっている。また、400 MPaでは制御圧力(40 MPa)をかけた場合(CC, 400 MPa)とかけない場合(FD, 400 MPa)とを比較している。ピストンは制御圧力による影響をほとんど受けず、主にシリンダの変形量が抑えられている様子が分かる。図12で示されたピストン・シリンダの形状から、Dadsonの式(10)により圧力発生時の有効断面積、圧力変形係数を求めることができる。

#### (4) 測定との比較

計算と実際の測定とは、「圧力変形係数」と「ピストン降下速度」という量で比較できる。圧力変形係数は、ピストン・シリンダの凹凸形状をきちんと考慮したモデルでは主張する不確かさの範囲内で一致していた。しかし、ピストン降下速度では、実験による値のほうが計算結果よりも常に高い値を示した。実験ではピストンとシリンダの隙間以外からも圧力媒体が漏れる可能性も考えられるが、この不一致を定量的に説明することはできていない。

#### (5) 不確かさ評価

計算による圧力変形係数の不確かさは、パラメータをその不確かさ分変化させて実際に計算を行い、結果がど

のくらい変化したかで評価する。主要な不確かさ要因は、標準状態でのピストン・シリンダの形状測定に関する不確かさと、有限要素法における境界条件に関する不確かさである。ピストン・シリンダの弾性係数(ヤング率、ポアソン比)の不確かさも要因となる。その結果、EUROMET Project 463では、隙間制御型ピストン・シリンダの圧力変形係数の標準合成不確かさ( $k=1$ )として、400 MPaで $(0.078 - 0.17) \times 10^{-6}$  [1/MPa]、1 GPaで $(0.04 - 0.098) \times 10^{-6}$  [1/MPa]という値が得られている。

#### 4.1.3 液柱形圧力計を用いた方法

液柱形圧力計は、発生圧力を、その圧力とつりあう液体柱の密度と高さから求める方式のものである。圧力の絶対測定が可能であるため、水銀を用いた液柱形圧力計が大気圧付近の一次標準器として広く用いられている。本節では、水銀柱圧力計による圧力の精密測定を、100 MPaを超える高圧まで拡張する方法を紹介する。この方法の特徴は、ピストン・シリンダのような器物ではなく、物性値を用いて圧力を決定できることである。また、発生した圧力で圧力天びんを比較校正することで、(圧力変化の線形性などの)特定のモデルを仮定しないで、圧力発生時のピストン・シリンダ有効断面積を評価できる<sup>20), 21)</sup>。

##### (1) 水銀柱を用いた圧力累積法

Holmanら<sup>21)</sup>は、高さ30 mの水銀柱と二台の圧力天びんを利用して、水銀柱によって発生できる最大圧力を積み重ね、圧力天びんに対して順次値付けを行う方法(圧力累積法: cumulative method)を報告している。圧力累積法の手順を図13に示した。まず、片方の圧力天びん(A)を高さ30 mの水銀柱とつり合わせる(図13(a))。30 mの水銀柱による発生圧力 $\Delta p_1$ は約4 MPaである。次に、Aの圧力を保ったまま、この配管を水銀柱の上部に接続し、もう一方の圧力天びんBを水銀柱の下部で発生する圧力とつり合わせる(図13(b))。すると、Bでの圧力は、Aの発生圧力( $\Delta p_1$ )と水銀柱による圧力( $\Delta p_2$ )の和になる。さらに、再び水銀柱につながる配管を逆にすると、AにBの圧力と水銀柱による圧力の和( $\Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3$ )が加わる(図13(c))。この操作を繰り返して次々と高い圧力を発生させる。Holmanらの報告では、この方法で圧力天びんを約4 MPaずつ比較校正しながら約300 MPaまでの圧力発生を達成している。

##### (2) 不確かさ評価

水銀柱を用いた圧力累積法では、水銀や圧力媒体(オイル)の密度と柱の高さが不確かさの要因となる。図14

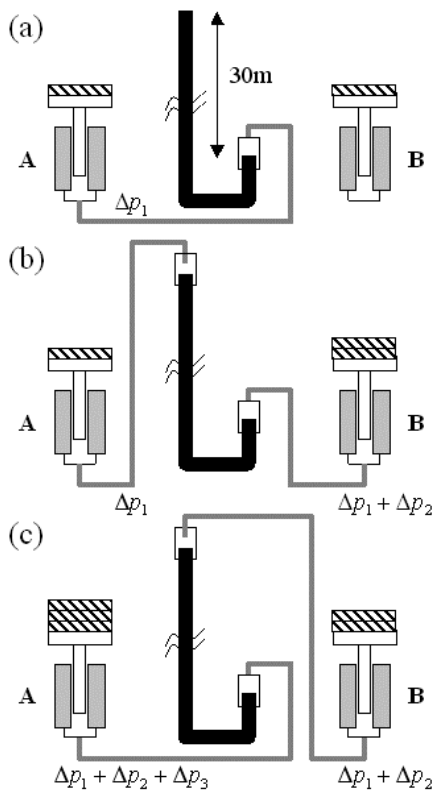


図13 高さ30 mの水銀柱を用いた圧力累積法の原理。

は、一回の操作ごとに累積される圧力について、不確かさ要因とその割合を表したものである。高压になるほど水銀の密度による不確かさが支配的になる。水銀の密度とその不確かさはHolmanらにより計算されており<sup>22)</sup>、標準不確かさが300 MPaで69 ppmとなっている。有効断面積の相対拡張不確かさ( $k = 2$ )は250 MPaで64 ppmである。

(3) 課題

水銀柱を使用する方法をさらに高压まで拡張するには、高压での水銀の密度を精確に求めることが必要となる。また、高さ30 m以上の巨大な設備となるため、温度等の環境制御が課題となる。圧力累積法では、圧力天びんに値付けを行いながら目的の高压に達するまでに、非常に時間がかかるという問題もある。Holmanらの測定では300 MPaまでの測定に約2年かかっている。

4.1.4 その他の実験的な試み

圧力をかけたときのピストン・シリンダの変形量やピストンとシリンダの隙間の変化は、実験的には、ピストン降下速度という間接的な手段でしか評価されていない。圧力変形についての、有限要素法を用いた計算結果の妥当性を検討するために、変形量を直接観測する方法も検

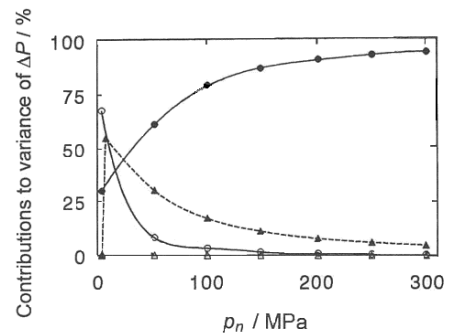


図14 圧力累積法において、一回の操作ごとに累積される圧力の不確かさに及ぼす各不確かさ要因の寄与<sup>21)</sup>。○：水銀の密度，□：オイルの密度，△：水銀柱の高さ，◇：オイル配管の高さ。

討されている。

Moisoiらは、ピストンとシリンダを電極にしてそれらの隙間での静電容量を測定することでピストンとシリンダの隙間を求め、有効断面積の計算を行った<sup>23)</sup>。測定の再現性は良いが、ピストン降下速度測定による結果との整合性は悪く、回転中のピストンがシリンダに接触して電的にショートすることもあり、解決すべき問題点は多い。

ピストンとシリンダの隙間を光やX線の干渉を使って測定する手段も検討されている<sup>24)</sup>。有限要素法を用いた計算結果の妥当性を検討するためには、数nmの不確かさでピストン・シリンダの隙間を決定する必要がある。しかし、測定のためには、シリンダの一部にプローブを埋め込んだり光学的に透明な材質を用いたりする必要があり、耐圧性と両立させるのは難しい。

4.1.5 NMIJにおける取り組み

現在、NMIJでは4.1.1節で紹介した隙間制御型圧力天びんの開発を進めている。隙間制御型ピストン・シリンダの特性評価の後、現在圧力標準の実現に用いている単純型ピストン・シリンダへの値付けを行い、現行の設定値との比較や、HeydemannとWelchによるモデルの妥当性の検討を行う予定である。また、500 MPaから1 GPaまでの圧力発生は、現在100 MPa用の重錘形圧力天びんと増圧比が約10倍の増圧器との組み合わせにより実現されているが、この圧力範囲においても隙間制御型ピストン・シリンダを用いた単独発生による圧力標準を実現する予定である。NMIJの物理標準整備計画では、重錘形圧力天びん単体による直接発生で500 MPaから1 GPaまでの圧力標準の立ち上げを予定している。

#### 4.2 液体圧力標準の範囲拡大に向けた装置開発

この節では、液体圧力標準の範囲を1 GPaを超える圧力まで拡大させる方法を検討する。ここで考える圧力範囲は、通常用いられる液体圧力媒体の静水圧性が成り立つ限界と考えられている約3 GPaまでである。

高圧での一次標準を確立するためには、安定な圧力発生装置が不可欠である。しかし、安定で高精度な圧力発生が可能な重錘形圧力天びんは、現在、約1.4 GPaまでしか製品化されていない。重錘形圧力天びんの圧力発生範囲を拡大するための課題と、1 GPaを超える圧力の高精度発生を目指した装置の開発について以下で述べる。

##### 4.2.1 重錘形圧力天びんでの課題

重錘形圧力天びんを約1 GPaを超える圧力で用いる場合に直面する課題を以下に挙げた。

###### 1. ピストン・シリンダの材質

現在、高圧で使用されているピストン・シリンダには、一般的にタングステンカーバイド（WC）が使用されている。WCはヤング率が高く、変形しにくい材料であるが、圧縮応力に比べて引っ張り応力に対する耐性が悪い。シリンダに使用した場合、系の圧力が700 MPa以上で破断する可能性がある指摘されている<sup>25)</sup>。新たな材質の探索に加え、シリンダの外側に別材質のスリーブを配置する、シリンダの外周面に制御圧力をかける等の設計上の工夫も必要となる。

###### 2. 圧力媒体の流出

高圧発生時はピストンとシリンダの隙間が大きく広げられ、圧力媒体の流出量が増大する。そのため、圧力媒体を装置内に維持することは困難になる。また、配管系の接続部分での圧力シールが困難になるため、配管を通じた圧力媒体の供給も難しい。

###### 3. 圧力媒体の選択

発生された圧力が系全体へ急速に伝播し静水圧性が保たれるためには、高圧下で凝固しないことに加え、粘性が著しく増加しない圧力媒体を選ぶ必要がある。圧力媒体の密度や粘性の温度・圧力変化を測定することが重要となる。また、圧縮率の小さい媒体が望ましい。1 GPa以上の圧力では、無鉛ガソリン、アルコール（エタノール）、ペンタンが用いられることが多い。

###### 4. 重錘による力の大容量化、ピストン・シリンダの有効断面積の小型化

高圧発生のためには、重錘質量による力を大きくするか、ピストン・シリンダの有効断面積を小さくすることが必要である。重錘の大型化に伴って圧力天びん全体が大型になるため、圧力発生を安定に行うための機械制御や環境条件の制御などが難しくなる。重錘の加除操作、保管における安全性の確保も重要である。ピストン・シリンダの有効断面積の小型化は加工精度に対する要求を相対的に厳しくする。また、ピストン径が細くなるため、設置におけるピストン鉛直度のずれや積載重錘の重心位置のずれによる破損の可能性も高くなり、取り扱いが難しくなる。

##### 4.2.2 圧力発生装置の開発例

1 GPaを超える圧力の精密測定を目指した装置の開発例を以下で紹介する。Molinarの論文<sup>26)</sup>により詳細な解説がある。

西端ら<sup>27)</sup>は、隙間制御型ピストン・シリンダを利用した重錘形圧力天びんで、ホワイトガソリンを圧力媒体として1.6 GPaまでの圧力発生を行っている。発生圧力の不確かさは1.6 GPaで0.023%と報告されている。配管における圧力シールの問題により約2 GPaで安定な圧力発生が行えなくなっている。

Johnsonらの開発した重錘形圧力天びんでは<sup>28)</sup>、ピストン・シリンダ部の対面に可動圧力シールが施され、この圧力シールされたピストンを容器内部に向かって進ませることにより圧力媒体を圧縮して高圧力を発生させている。この方法で2.6 GPaまでの圧力発生に成功している。

単純型と内包型を組み合わせた混合型ピストン・シリンダの開発も行われてきた<sup>29)</sup>。装置の概略を図15に示した。このピストン・シリンダは、高い圧力がかかる下部が内包型で、中間の圧力安定領域を介して上部が単純型の構造をとる。有限要素法を用いた計算によると、内包型の部分に1 GPa以上の圧力がかかり、単純型の部分には、1 GPaを超えるような過大な圧力がかからない構造になっている<sup>30)</sup>。また、この装置ではピストンにかかる力を重錘によって決定するのではなく、ロードセルを用いて測定している。

以上は、ピストンとシリンダの間に隙間を維持する圧力天びんでの開発例であった。通常、1 GPa以上の高圧では、ピストンとシリンダに圧力シールを行って圧力媒体を一定空間に閉じ込め、ピストンでその空間を圧縮することによって高圧力を発生させる。この方法は、シール部分で生じる摩擦の大きさを計算することができないため、本来、圧力の高精度決定には適さない。しかし、Gettingは、このような封入型のピストン・シリンダ（図16）で、

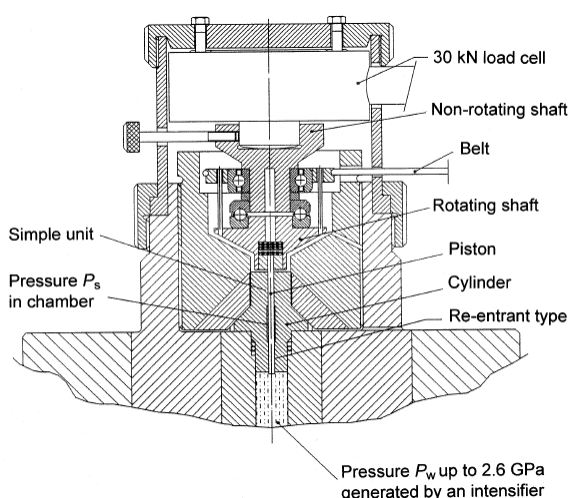


図15 単純型と内包型のピストン・シリンダを組み合わせた混合型圧力天びん<sup>30)</sup>。

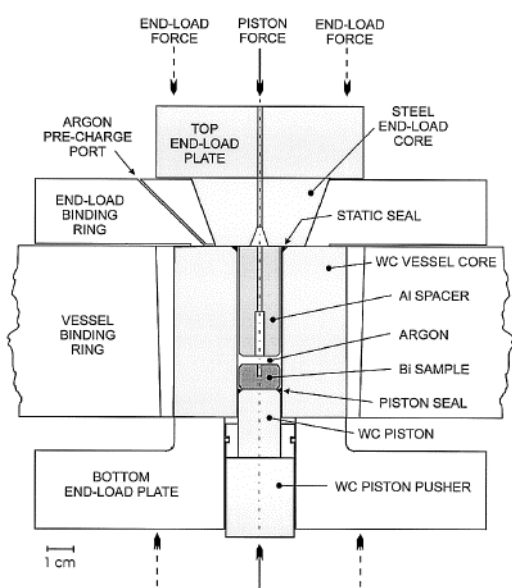


図16 Gettingによる、封入型の圧力発生装置<sup>31)</sup>。ピスマスの固I-固II転移圧力の測定に用いられた。サンプル部分は密封されており、系の圧力は下部のピストン(WC PISTON)の移動によって増減する。ピスマスの相転移における体積変化をピストンの移動量の変化によって検出する。

装置の複雑な形状やピストン・シリンダの材質、シール面での摩擦を考慮した計算を行い、2.5 GPa程度の圧力で0.2%程度の不確かさを主張している<sup>31)</sup>。Gettingは、この装置を用いてピスマスの固I-固II転移圧力の測定を行っている(5.3節参照)。

#### 4.3 圧力センサの開発

圧力センサは、精度、安定性の面で重錘形圧力天びんに比べてやや性能が劣るため、これまで圧力標準においては二次的な役割をしてきた。しかし、近年、高精度な圧力計が開発されるようになり、ヒステリシス、経時変化等の特性をきちんと把握すれば、重錘形圧力天びんと同程度の精度が得られる製品もでてきた。実際、国際比較(APMP.M.P-K7, 10 MPa ~ 100 MPa)においては、仲介器として、従来までの重錘形圧力天びんに代わり水晶振動子を利用した高精度圧力トランスデューサが用いられた<sup>8)</sup>。また、その特性を高圧側へと外挿することで、重錘形圧力天びんでの圧力発生が困難な圧力で利用できる可能性もある。1 GPa以上での使用を目的としたセンサの候補についてはWisniewskiらの論文<sup>32)</sup>に詳しい報告がある。

1 GPa以上の圧力範囲での利用が期待される圧力センサとしては、電気抵抗式圧力センサのマンガンセンサを挙げることができる。マンガンは、銅約84%、マンガン約12%、ニッケル約4%の重量組成比から成る合金である。抵抗値の温度係数がゼロになる温度( $T_R$ )が室温付近に存在するため、室温での利用に適している。 $T_R$ は圧力に依存し、1 GPaで5 ~ 10 の変化がある。長時間の安定性は良いが、応力に対して非常に敏感であるため、製造時の残留応力や表面状態、形状によりその特性が変化する。現在も温度特性や抵抗値の安定性の改良が行われている<sup>33)</sup>。1 GPaにおいて0.01%の精度が得られたという報告もある<sup>34)</sup>。

弾性限界範囲内での材料(ロッド、膜など)の変形量(歪み量)を電気的または光学的方法で読み取る機械式圧力センサの開発も進んでいる。測定子の材料にはタングステンカーバイドやマルエージ鋼、鉄などが使われ、一体型成形にするなどの開発が行われている。

#### 5. 圧力定点

物質が相転移をおこす温度・圧力は物質固有の値をとり、普遍である。そこで、転移の相図上での値を精確に測定しておくことで、逆に圧力の基準(圧力定点)として利用することができる。圧力定点は、圧力の基準(圧力天びんのような)器物ではなく物性値で決定できるという利点がある。圧力定点を定める際の相転移の検出には、主に電気抵抗、体積、潜熱の測定が使われる。圧力定点として採用するための、物質及び転移の性質に関する条件を以下にあげた<sup>35)</sup>。

- ・装置に害を及ぼさない純物質。

- ・転移における物質量の変化が大きく、検出が容易。
- ・転移の進行速度が急速でヒステリシスが小さい。
- ・不純物の転移に及ぼす影響が少ない。
- ・転移温度が室温付近で、温度依存性が小さい。
- ・入手、取り扱いが容易。

本章では、多く利用されている水銀とビスマスの転移を中心に高压での圧力定点物質について紹介し、標準供給への利用の可能性についても検討する。

## 5.1 圧力定点物質

### 5.1.1 高压での代表的な圧力定点

100 MPa以上での代表的な圧力定点を表1に示した。転移の温度・圧力が一意に定まる三重点が定点として理想的であるが、純物質においては100 MPa以上で三重点を持つものは存在しない。主として固体から液体への転移（融解）もしくは固体での構造転移が利用される。水は、多くの固体相が存在するので一つの物質で多くの圧力定点が得られる可能性があるが、準安定状態が存在するために転移圧力の決定が難しく、実際の利用は少ない。アルゴンや二酸化炭素は純粋な試料が得やすく実用的な標準として利用されている。以下では、100 MPa以上での圧力定点として一般的に使用されている水銀の融解と、GPaを超える圧力での重要な圧力定点であるビスマスの固I-固II転移について紹介する。

### 5.1.2 水銀

水銀の融解圧力は、0 で756.9 MPa、20 で1155.7 MPaである。融解圧力の温度係数が約20 MPa/Kと大きいので、温度を精密に制御することで広い圧力範囲の圧力定点が得られる。液体から固体への凝固では転移の際に過圧縮状態をとるので、融解によって転移圧力を定める。融解に伴う体積の増加は小さい（約3%）が、電気抵抗は約4倍に増大するため検出が容易である。電気抵抗測

表1 100 MPa以上の圧力での代表的な圧力定点。

物質	転移の種類	温度 [K]	転移圧力 [MPa]
水	水-氷IV	273.15	625
	水-氷IV	293.15	971
アルゴン	融点	298.15	1341
二酸化炭素	融点	273.15	332
水銀	融点	273.15	756.9
	融点	293.15	1155.7
フッ化アンモニウム	固I-固II	298.15	361
	固II-固III	298.15	1153
ビスマス	固I-固II	298.15	2520

定によって転移を検出する方法を簡単に紹介する。測定用のセルを図17に示した<sup>36)</sup>。テフロンチューブの中に水銀を詰め、ニッケル線を電極として差し込んでいる。このセルを圧力容器に入れ、さらに圧力容器全体を恒温槽に入れて測定を行う。初めに、水銀を常圧の液体状態から加圧して凝固させる。このときの凝固圧力は、融解圧力より50 MPaから100 MPa高い。凝固した後に十分に時間をかけて熱平衡状態を実現し、減圧を開始する。減圧は一回の操作ごとに熱平衡状態に達するまで待ちながらゆっくりと行う。融解が始まると、電気抵抗が増大を始める。電気抵抗は転移の進行に敏感に反応する。電気抵抗の変化を見ながら圧力の増加・減少のサイクルを繰り返して、圧力の微小な変化に応じて転移がどちらの方向にも急速に進むような状態（相平衡状態）を実現し、そのときの圧力を転移圧力とする。別の方法として、一定速度でゆっくりと圧力を減少させていき、圧力と電気抵抗の経時変化を記録していく方法もある。相転移進行中は、電気抵抗は連続的に変化していくが、圧力は一定に保たれる。この圧力を転移圧力とする。前者に比べ簡便であるが、系の温度が恒温槽よりも数mK下がるため温度による不確かさが大きくなるという短所もある。

これまでに、電気抵抗測定だけでなく、体積変化<sup>37)</sup>や潜熱<sup>38)</sup>の測定によって幅広い温度で転移の検出が行われており、約1.2 GPaまでの転移圧力値が得られている。転移圧力の温度依存性は現在では温度の3次式で表された以下の式が広く使用されている<sup>39)</sup>。

$$p = 19.32845t + 0.0018333t^2 + 0.00005979t^3 \quad (12)$$

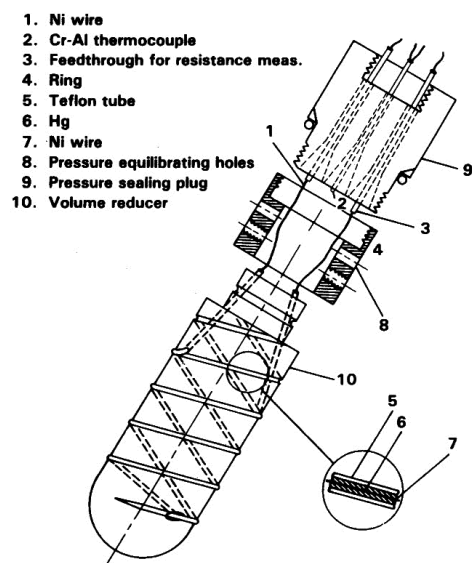


図17 水銀の電気抵抗測定用セル<sup>36)</sup>。

ここで、 $p$  は絶対圧力 (単位はMPa)、 $t (= T - T_r)$  は水銀の三重線の温度 ( $T_r$ : 234.3156 [K]) からの温度差である。3次式で表された水銀の融解圧力の不確かさは、転移検出における圧力値のばらつきや温度の不確かさ等を考慮して、0.02%程度となっている。

水銀の融解圧力について主張されている不確かさは十分小さい値であるといえる。しかし、水銀の融解圧力の測定が精力的に行われてきたのは主に1990年代前半までである。その頃は、2.3.2節でも述べたように、100 MPa以上の圧力では高い国際整合性が得られているとは言い難い。よって、圧力標準の高精度化を進め高い国際整合性が確保された上で、水銀の融解圧力の再定義を行う価値はあると考えられる。また、1.2 GPa以上の融解圧力の精確な決定も求められている。

### 5.1.3 ビスマス

固体ビスマスの構造転移 (固I-固II転移) は、GPa領域での圧力定点として広く利用されている。物質科学、地球惑星科学の分野では固体圧縮実験が数百 GPaにも達する超高压で行われているが、その際に使用する圧力スケール (ルビーの蛍光シフト、NaClや各種金属の状態方程式等) の参照圧力としても利用価値が高い。25 °Cでの転移圧力として、伝統的にHeydemannによる値 ( $2.550 \pm 0.006$  GPa)<sup>40)</sup> が使われてきた。

しかし、この固I-固II転移圧力は、Sekoyanによる測定では  $2.534 \pm 0.003$  GPa、Gettingの測定<sup>31)</sup> では  $2.520 \pm 0.005$  GPaと報告されており、測定により大きな差がでている。また、Heydemannによる測定では転移のヒステリシスは無いと主張されていたが、SekoyanやGettingはヒステリシスの存在を報告している。図18は、Gettingによる固I-固II転移圧力の測定と他の測定を比較した結果<sup>31)</sup> である。Gettingの測定では、圧力シールされた可動ピストンでサンプルと圧力媒体を閉じ込め、ピストン位置の変化によって相転移に伴う体積変化を検出している (測定装置を図16に示した)。図18の閉曲線は観測されたヒステリシスを表しているが、約0.04 GPaと非常に大きい。Gettingは、昇圧過程における転移圧力と、ヒステリシス曲線の中間値である平衡転移圧力を定めており、Heydemannの値は昇圧過程における転移圧力だったのではないかと主張している。現在、この転移圧力の不一致の解消が強く求められている。

### 5.2 圧力定点の標準供給への利用

温度標準においては、物質の相転移温度が温度の定義 (一次標準) として国際的に定められている (1990年国

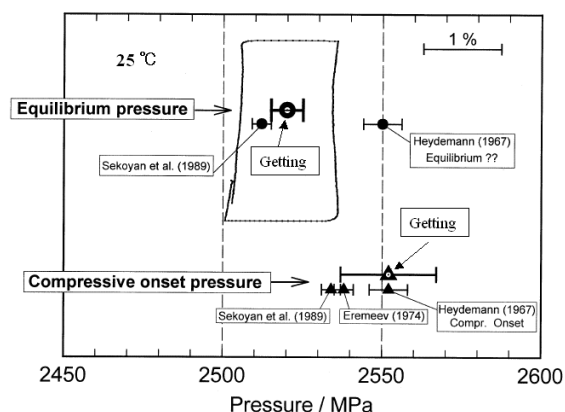


図18 ビスマスの25 °Cにおける固I-固II転移圧力<sup>31)</sup>。図の上部には平衡転移圧力、下部には昇圧過程における転移圧力を示した。上部にある閉曲線は、Gettingの測定で観測されたヒステリシスを表す。

際温度目盛: ITS-90)。圧力標準では、現在のところ、圧力定点を標準の実現に使用するという段階にはないが、標準供給に利用する可能性は考えられる。圧力定点を精確に求めるだけでなく、圧力定点を定める相転移を簡単に検出できる装置 (以後「圧力定点セル」と呼ぶ) を作製し、値付けを行った上で頒布することができれば、その装置を用いて各ユーザーが自分で圧力値を校正できるようになる可能性がある。

例えば、水銀の融解圧力を電気抵抗測定によって検出する場合を考えると、圧力定点セルや供給方法は以下のようなものが考えられる。水銀をテフロン容器や薄い金属製のペローズ等に詰め、温度測定子の感应部と電気抵抗測定用の金属端子を導入しておく。これを圧力容器に入れ、中に圧力媒体を満たして圧力定点セルとする。NMIJにおいて、このセルにおける水銀の融解圧力値を決められた条件下であらかじめ定めておく。例えば、「温度の条件下で、水銀の凝固を確認後、圧力をゆっくり (MPa/分) 減少させ、電気抵抗が大きく変化するとき (または電気抵抗値が MPa になったとき) の系の圧力が  $\pm$  MPaである」という様に定める。このように値付けされた圧力定点セルを、圧力容器まで含んだ形で (分解しないで) 頒布する。校正の現場では、圧力定点セルを現場の圧力発生・測定系と接続し、電気抵抗測定用の出力と温度測定用の出力を読み取ってもらう。定められた測定手順に従って温度や圧力の制御を行ってもらい、規定した転移圧力値で圧力センサや圧力天びんを校正する。転移圧力の温度変化まで定めておいて広い圧力範囲で圧力の校正を行えるようにしておくこともできる。圧力の不確かさは、温度や圧力等の測定・制御能力によるので、それぞれの現場での状況に応じて定める。

現在の校正は、重錘形圧力天びんや圧力センサを校正事業所まで持参しその場に設置して行う持ち込み校正が主であるが、上記のような圧力定点セルを頒布する手段が可能となれば、器物の移動や設置といった作業を行う必要がなくなる。特に高圧においては、圧力天びんそのものが大規模になるため、圧力定点セルの利用によって利便性の向上が期待される。

## 6. まとめ

現在、産業界における高圧力利用の基盤として、液体高圧力標準の一層の高度化が求められている。産業界でのニーズや液体高圧力標準の現状、圧力標準の高度化に向けた技術開発についての調査を行った。

第1章では、100 MPa以上の液体高圧力を利用する学術分野及び産業分野について調査を行い、生命科学や食品分野、製造分野における液体高圧力の利用について紹介した。

第2章では、日本及び諸外国における圧力標準の現状についてまとめた。主要国では、500 MPaまたは1 GPaまでの圧力標準が整備されている。100 MPa以下の圧力では、CCMの基幹比較（CCM.P-K7）によって国際的な整合性が確認されている。しかし100 MPa以上の圧力では、現在のところ高い国際整合性は得られていない。今後基幹比較の実施が計画されている。

第3章では、圧力標準の実現に広く使われている重錘形圧力天びんについてまとめた。発生圧力の決定には、圧力発生時のピストン・シリンダの有効断面積の評価が特に重要となる。一般的に用いられている数種のピストン・シリンダについて、その特長や有効断面積の評価方法について述べた。また、現在NMIJにおいて500 MPaまでの圧力標準に使用している単純型のピストン・シリンダについて、不確かさ要因を挙げた。

第4章では、液体圧力標準を高度化するための研究開発についてまとめた。まず、4.1節では、液体圧力標準の高精度化を目指し、高圧力発生時の有効断面積の不確かさを小さくするための研究開発をまとめた。実験的に有効断面積を評価する方法として隙間制御型ピストン・シリンダを取り上げ、装置の特徴や特性評価、不確かさについて述べた。また、有限要素法を用いた計算によって有効断面積を決定する方法を紹介した。この計算により実験的には観測できないピストン・シリンダの圧力変形の様子を知ることができる。しかし、実験的に求められる降下速度との定量的な一致は得られておらず、今後の課題となっている。また、水銀柱による発生圧力を積み重ね

ることで、高圧での有効断面積を決定する方法についても紹介した。4.2節では、圧力標準の範囲を1 GPaを超える圧力まで拡大させるための、安定な圧力発生装置の開発について紹介した。4.3節では、圧力センサの開発について簡単に述べた。

第5章では、圧力定点について述べた。高圧領域での圧力定点として、水銀の融解とビスマスの固I-固II転移を取り上げ、転移圧力の再測定の必要性について指摘した。また、圧力定点を標準の供給に用いる可能性について検討した。

最後にNMIJにおける圧力標準の高度化に向けた取り組みについて述べる。NMIJの物理標準整備計画では、近い将来、重錘形圧力天びん単体での発生による500 MPaから1 GPaまでの圧力標準の立ち上げを予定している。現在、4.1.1節で紹介した隙間制御型ピストン・シリンダを用いた重錘形圧力天びんの開発を行っており、高圧力での圧力標準の高精度化を進めている。さらに、今後予定されている国際基幹比較に参加し、圧力標準の国際整合性の確保を目指す。また、センサの評価や圧力定点の測定を通して、標準供給方法の多様化についても検討を行う予定である。

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、小畠時彦主任研究員には特に多くのご指導を頂きました。また、秋道斉 圧力真空標準研究室室長をはじめ、研究室の皆様にも議論の時間をとって頂き、多くの助言、ご指導を頂きました。ここに、心より感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 蒔田 董, 西原正夫編著: 高圧流体技術, (丸善, 1992年)。
- 2) 毛利信男編: 新しい高圧力の科学, (講談社サイエンティフィック, 2003年)。
- 3) 高圧力の科学と技術 (日本高圧力学会)。
- 4) 林力丸編: 食品への高圧利用(さんえい出版, 1989年)。
- 5) The BIPM key comparison database (<http://kcdb.bipm.org/>), Appendix Cより抜粋。
- 6) W. Sabuga et al.: Final Report on Key Comparison CCM.P-K7 in the range 10 MPa to 100 MPa of hydraulic gauge pressure, Metrologia 42 (2005) 07005
- 7) T. Kobata et al.: Final Report on Key Comparison APMP.M.P-K7 in Hydraulic Gauge Pressure from 10 MPa



- to 100 MPa, *Metrologia* 42 (2005) 07006.
- 8) T. Kobata: Characterization of quartz Bourdon-type high-pressure transducers, *Metrologia* 42 (2005) S235-S238.
  - 9) J. C. Legras, J. Jager, G. F. Molinar, S. Palomino, J. Quintas and M. R. White: EUROMET Intercomparison in the Pressure Range 100 MPa to 700 (1000) MPa, *Metrologia* 30 (1993/94) 721-725.
  - 10) 計量技術ハンドブック (コロナ社, 1971年) 第17章.
  - 11) (社)計量管理協会編: 圧力の計測, 計測技術シリーズ3 (コロナ社, 1986年) 第5章.
  - 12) S. Lewis and G. N. Peggs: *The Pressure Balance: A Practical Guide to its use* (National Physical Laboratory, 1979).
  - 13) P. L. M. Heydemann, B. E. Welch: *Experimental Thermodynamics, Vol II, Part 3*, (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1975) 147-202.
  - 14) T. Kobata, J. W. Schmidt, D. A. Olson: *Trans. of the Society of Instrument and Control Engineers*, 39 (2003) 349.
  - 15) R. S. Dadson, R. G. P. Greig and A. Horner: *Developments in the Accurate Measurement of High Pressure*, *Metrologia* 1 (1965) 55-68.
  - 16) G. F. Molinar et al.: CCM key comparison in the pressure range 0.05 MPa to 1 MPa (gas medium, gauge mode), *Metrologia* 36 (1999) 657-662.
  - 17) G. Molinar et al.: Calculation of effective area  $A_0$  for six piston-cylinder assemblies of pressure balances. Results of the EUROMET Project 740, *Metrologia* 42 (2005) S197-S201.
  - 18) G. Molinar et al.: Comparison of methods for calculating distortion in pressure balances up to 400 MPa - EUROMET Project #256, *Metrologia* 35 (1998) 739-759.
  - 19) W. Sabuga et al.: Finite element method used for calculation of the distortion coefficient and associated uncertainty of a PTB 1 GPa pressure balance - EUROMET project 463, *Metrologia* 43 (2006) 311-325.
  - 20) W. Giardini: Work towards a new mercury column for high pressure, *Metrologia* 36 (1999) 511-515.
  - 21) G. J. F. Holman and C. A. ten Seldom: A pressurized mercury column up to 300 MPa, *Metrologia* 32 (1995/96) 277-294.
  - 22) G. J. F. Holman and C. A. ten Seldom: *J. Phys. Chem. Ref Data* 23 (1994) 807-827.
  - 23) N. Moiso, I. Severn and D. R. Summer: Direct measurements of pressure-induced distortion in a piston-cylinder using a capacitance technique, *Metrologia* 42 (2005) S242-S245.
  - 24) A. Idowu: Feasibility of directly measuring piston-cylinder distortion, *Metrologia* 36 (1999) 575-578.
  - 25) P. Delajoud: A transfer standard in the range 100 to 1000 MPa, *Monographie* 89/1 (1989) 114-124.
  - 26) G. Molinar: Piston gauges for pressure measurements in liquids up to 3 GPa, *High Temp.-High Press* 27/28 (1995/1996) 357-363.
  - 27) K. Nishibata, S. Yamamoto and R. Kaneda: A Dead-Weight Piston Manometer for Use Up to 2 GPa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (1980) 2245-2256.
  - 28) D. P. Johnson, P. L. M. Heydemann: Dead Weight Piston Gauge for Pressures to 26 Kilobars, *Rev. Sci. Instrum.* 38 (1967) 1294-1300.
  - 29) R. Wisniewski: Hybridized dead-weight piston gauge up to 1 GPa, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 920-921.
  - 30) G. F. Molinar, R. Maghzenani, M. Urbanski, R. Wisniewski, G. Buonanno and M. Dell'Isola, Elastic distortions of a mixed (simple and re-entrant) piston-cylinder unit for pressure measurements up to 2.6 GPa, *Metrologia* 36 (1999) 585-590.
  - 31) I. C. Getting: New determination of the bismuth I-II equilibrium pressure. A proposed modification to the practical pressure scale, *Metrologia* 35 (1998) 119-132.
  - 32) R. Wisniewski, G. Molinar: Pressure standards and sensors up to 3 GPa, actual state and development trends, *Physica B* 265 (1999) 246-253.
  - 33) A. J. Rostocki, M. K. Urbanski, R. Wisniewski and T. Wilczynska: On the improvement of the metrological properties of manganin sensors, *Metrologia* 42 (2005) S250-S252.
  - 34) S. Y. Woo, A. Kepert and H. J. Lee: A New Design of Manganin Gauge and its Metrological Characteristics, *Metrologia* 30 (1993/94) 687-690.
  - 35) D. L. Decker: *Experimental Thermodynamics, Vol II, Part 3*, (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1975) 133-146.
  - 36) G. F. Molinar, V. E. Bean, J. Houck, B. Welch: The Mercury Melting Line Up to 1200 MPa, *Metrologia* 16 (1980) 21-29.
  - 37) D. H. Newhall, L. H. Abbot and R. A. Dunn: *High Pressure Measurements*, ed. A. A. Giardini, E. C. Lloyd (Butterworths, Washington, 1963) 339-354.

- 38) E. C. Morris: An Investigation of the Mercury-Melting Pressure Scale, *Metrologia* 14 (1978) 105-109.
- 39) G. F. Molinar, V. E. Bean, J. Houck and B. Welch: Pressure Measurements with the Mercury Melting Line referred to ITS-90, *Metrologia* 28 (1991) 353-354.
- 40) P. L. M. Heydemann: The Bi I-II Transition Pressure Measured with a Dead-Weight Piston Gauge, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2640-2644.