

(481) 還元ガス中でのアルメルクロメル熱電対の劣化

科学技術庁・金属材料技術研究所

○四竈 樹男
荒木 弘

田辺 龍彦
吉田 平太郎

藤塚 正和
渡辺 亮治

目的・方法; 近年, 大気, 真空以外の特殊雰囲気下での熱計測において, 熱電対の起電力劣化が重要な問題となってきている。現在開発の進む原子力製鉄においても, 原子炉冷却材ヘリウムガス, 及び直接製鉄用還元ガスといった, 低酸化ポテンシャル雰囲気, ないしは浸炭雰囲気中での熱計測は重要な問題となってきている。本実験は, 還元ガス中での耐熱合金のクリーブ試験を行うにあたって生じた熱計測の問題中, アルメルクロメル熱電対の劣化の原因, 及びその対策を調べたものである。

試験還元ガス組成は80% H₂ + 15% CO + 5% CO₂であり試験温度は900°Cである。0.5mmφアルメルクロメル熱電対を雰囲気中に60時間から1500時間さらした間の熱起電力の劣化及びその後の熱電対の組織変化を光学顕微鏡, EPMA等により観察し劣化の原因を検討すると同時にその対策をも検討した。

実験結果; アルメルクロメル熱電対のコールガス中, 還元性ガス中での劣化は古くから知られており, 主に高温での浸炭ないしは選択酸化に伴うクロメル対中クロム濃度の低下がその原因であると認められている。当実験還元ガス中においても, アルメルクロメル熱電対の起電力の劣化は図1に示すように顕著である。しかしながら, この場合, 熱電対接合部(写真1)クロメル対高温部(写真2)ではクロム酸化物の保護被膜が生成され, 脱クロムは極度には進行しない。一方, 実験還元ガスのカーボンポテンシャルが最も高くなる600°C~700°C付近ではクロメル対表面に遊離炭素の析出が顕著であり, それに伴う表面への亀裂の発生, 表面層のハク離が進行し, それと同時に写真3に示すように, クロムの内部酸化が著しく進行する。この付近での固溶クロム濃度は極度に低下し, 又, 内部酸化の進行により, この付近でのクロメル対の脆化は著しく, 500時間程度の寿命で断線する。又, 高温部でのクロメル対の劣化はクロム酸化物被膜生成で抑制されるが, アルメル対では表面被膜は生成されず, アルミ, シリコンの内部酸化が写真4に示すように進行する。この場合アルメル対の脆化は起こらず, 断線は常にクロメル対低温部で生ずる。アルメルクロメル対表面にチッ化ホウ素を塗付することにより, 600°C~700°C付近での遊離炭素の析出はかなりの程度抑制され, それに伴うクロムの内部酸化もおさえられ, 熱起電力劣化は図1に示すように改善され, 又, 断線にいたる寿命も伸びることが認められる。

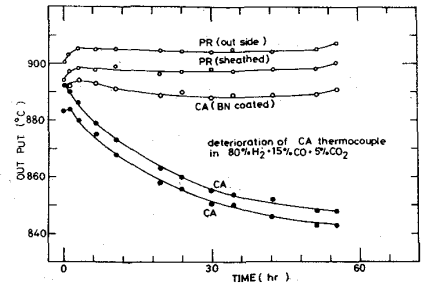


図1; アルメルクロメル熱電対の起電力の劣化

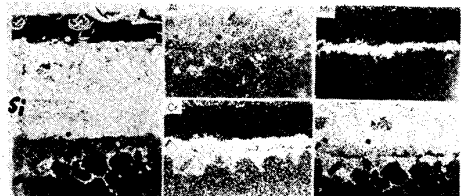


写真1; 接合部のEPMA像

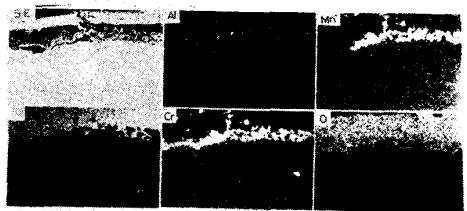


写真2; クロメル対高温部のEPMA像

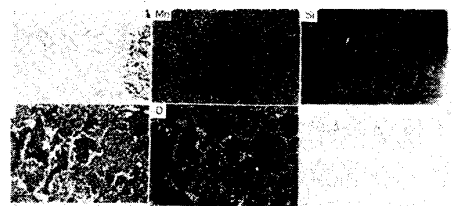


写真3; 遊離炭素析出部のクロメル対のEPMA像

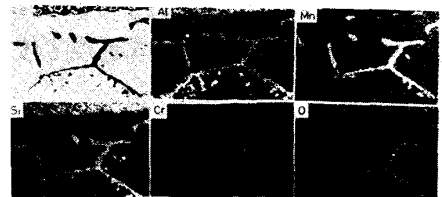


写真4; アルメル対高温部のEPMA像