

技術報告

長時間クリープ試験に使用した PR 熱電対の劣化

伊藤 弘*・江頭 満*・宮崎 秀子*
門馬 義雄*・横井 信*²

Drift of PR Thermocouples in Long-term Creep Testing

Hiroshi ITOH, Mitsuru EGASHIRA, Hideko MIYAZAKI,
Yoshio MONMA and Shin YOKOI

Synopsis:

Using more than 1 000 creep testing machines, an extensive creep testing program for National Research Institute for Metals(NRIM), Creep Data Sheets has been conducted at NRIM since 1967. In conducting such testing program at high temperature, an essential practice is to control the test temperature within the required tolerance throughout the test duration. About 3 400 PR (Pt/Pt-Rh) thermocouples have been used in the long-term creep testing in the temperature range from 400 to 1 000°C up to 100 000 h.

The EMF(electromotive force) of PR thermocouples decreases with time at high temperatures. Therefore, most of the thermocouples have been subjected to the calibration before and after the tests. Thus, accumulation has been made on the vast amounts of calibration data on the drift of EMF of PR thermocouples used in creep tests. This paper describes the practice on handling and the calibration of PR thermocouples at the Creep Testing Division of NRIM. Based on the numerous calibration data, an empirical equation to represent the maximum drift Y (°C) with the temperature T (°C) and the time t (h) has been derived:

$$Y = -12.8 + 1.79(\log t) + 6.75 \times 10^{-2}(\log t)^2 + 1.14 \times 10^{-2} T.$$

This equation is available for $1 \leq Y \leq 5^\circ\text{C}$, $450 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$, and $t \leq 100\,000$ h.

1. 結 言

材料のクリープ及びクリープ破断特性は温度と応力(荷重)に強く依存する。実証的な長時間クリープ及びクリープ破断試験を実施するに当たっては、これらの2因子をクリープに関する材料試験規格などで要求されている精度内で維持・管理することが大切である。通常のクリープ及びクリープ破断試験機では、「てこ比」を調整して、荷重容量の5~100%内で荷重精度を公称 $\pm 0.5\%$ 以内にすることは比較的容易にできる。そして、試験機の最大荷重容量を超えて負荷しない限り荷重精度はほとんど経年変化しないといつてよい。

一方、試験片の温度は、通常、試験片に取り付けられたPRまたはK熱電対(JIS C 1602)により測定されるが、一般に、試験片の温度が一定でも熱電対の熱起電力は使用時間の経過とともに減少あるいは増加する。このような熱電対の特性劣化は、校正精度、温度の計測機器や回路の精度とは独立に生ずるので、結果的に試験温度

に偏りをもたらし、クリープ及び破断特性にかなりの影響を及ぼす原因¹⁾²⁾となり、データ評価の観点から重要な問題であると考えられる。しかし、クリープ及びクリープ破断試験における熱電対の劣化については数例のデータが示されている^{3) 4)}だけで長時間使用後の劣化データはほとんど発表されていないので、温度ごとにまた系統的に測定された長時間劣化データに大きな関心がよせられている。

金属材料技術研究所のクリープ試験部(以下NRIMと略記する)では1960年代の後半より1000台以上の単式クリープ試験機と複式クリープ破断試験機を用いて、約40種類の耐熱鋼と耐熱合金、約370ヒートを対象に最長10万h目標のクリープ及びクリープ破断試験計画を実施してきた⁶⁾。これらの試験では、約3400対のPR熱電対(0.25級)を使用しているが、すべての熱電対は原則として試験の前後に校正しその特性変化を測定している。

これらデータは他に例をみないほど長時間の劣化デー

昭和54年10月本会講演大会にて発表 昭和60年12月3日受付 (Received Dec. 3, 1985)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

タであり、これらから二・三の有益な知見が得られた。本報告は大気中で 400~1000°C の温度範囲で単式クリープ試験機に使用した PR 熱電対の劣化に及ぼす温度と使用時間の関係を述べるものである。

2. NRIM における温度測定方式

2.1 標準のトレーサビリティ

クリープまたはクリープ破断試験データの信頼性を確保するためには、試験温度の計測と制御において精密さ(ばらつきの小さい程度)だけでなく、正確さ(偏りの小さい程度)も必要である。そのためには使用する温度計測機器が、より上位の標準によつて次々と校正され、国家標準、ひいては国際標準につながる経路、いわゆるトレーサビリティ⁷⁾が確立していることが必要である。

NRIM における標準熱電対の校正は、工業技術院計量研究所 (NRLM) で校正技術の研修後、1966 年 11 月より開始し、「1948 年国際実用温度目盛り—1960 年修正版」⁸⁾(以下 IPTS-48 と略記する)の定義及び補足資料等に従つて IPTS-48 を再現すべく、熱電対の目盛り定め技術を確立した。

しかし、この IPTS の定義定点測定は多くの時間と労力を要するので、1974 年以後は IPTS-68⁹⁾への改定期に合わせて後述の検討結果も考慮し、Fig. 1 に示すように温度標準の供給ルートの一つである日本電気計器検定所 (JEMIC) を経由して公称 $\pm 10 \mu V$ (約 1°C) の精度で国家標準の供給を受けている。

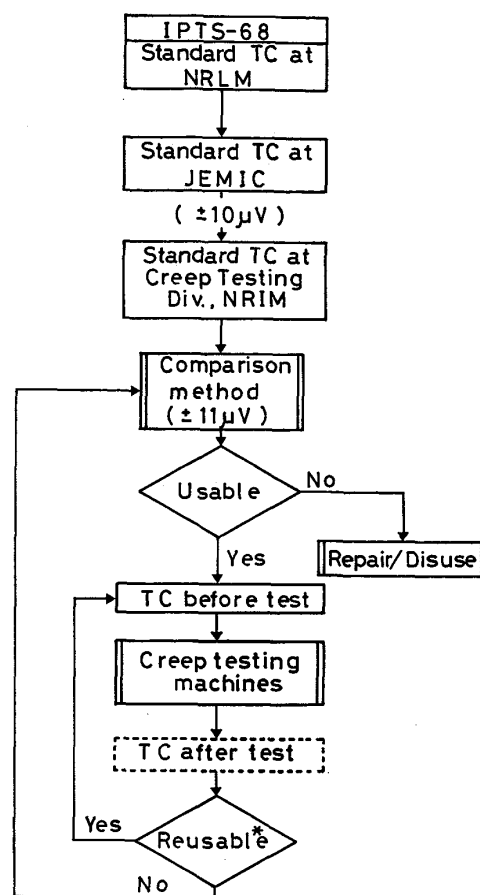
なお、現在有効な温度目盛りは IPTS-68 (我が国においては 1973 年 5 月 8 日から効力をもつようになり、NRIM においては 1974 年 9 月 1 日から移行した)であるが、この温度目盛りへ改定される前に試験に着手した材料の試験では従前の IPTS-48 温度目盛りを使用し一貫性をもたせている。

2.2 熱電対の使用形態

クリープ試験片の温度を測定するために、PR 熱電対の測温接点部は、クリープ試験片の表面に直径 0.12 mm のニクロム線 (JIS C 2520 NCHW 1, 白仕上げ) で縛りつけ、加熱炉内表面発熱部からの熱放射の影響を防ぐため、さらにその上をアスベストの紐 (JIS R 3450, AAAA 級 1 種) で覆っている。また後述するように、熱電対は、試験片の実温度を測定するため非金属絶縁管を装着しただけの状態で使用されているので、保護管を用いている場合に比べて汚染、酸化、変形などの影響を受けやすい。

2.3 試験片の温度測定法

加熱炉内への熱電対の取付け位置は、加熱炉下端部よ



TC: Thermocouple
NRLM: National Research Laboratory of Metrology
JEMIC: Japan Electric Meters Inspection Corporation
NRIM: National Research Institute for Metals
* See table 4 for the reusable condition

Fig. 1. Traceability of temperature standard in Creep Testing Division., NRIM.

り約 235 及び 265 mm (試験片平行部両端近傍) の 2 箇所としている。しかし、試験の種類により熱電対の取付け方法が異なること、試験片の伸びに容易に追従できるように少し余裕をもたせカールさせて取り付ける¹⁰⁾ため、熱電対の加熱炉内の挿入深さ(長さ)としてはそれぞれの取付け位置の距離より 30~50 mm 程度長くなっている。

また、全体で 2400 点と測定点が多いため、正確にかつあまり人手を要しないで迅速に測定するため、Fig. 2 に示すように、熱電対と 1 対 1 に対応する継電器 (電磁開閉器用スイッチにより作動) により、手動またはコンピューターの指示で任意の熱電対と氷点式基準接点 (1973 年 12 月以降は Peltier 効果を利用した電子冷却式基準接点に切り換えた) を接続させた。そしてその熱起電力を高精度の積分型デジタル電圧計で測定できるようにし、通常は常時、温度記録計で記録している。

クリープ試験温度は、クリープ試験温度監視装置¹¹⁾に

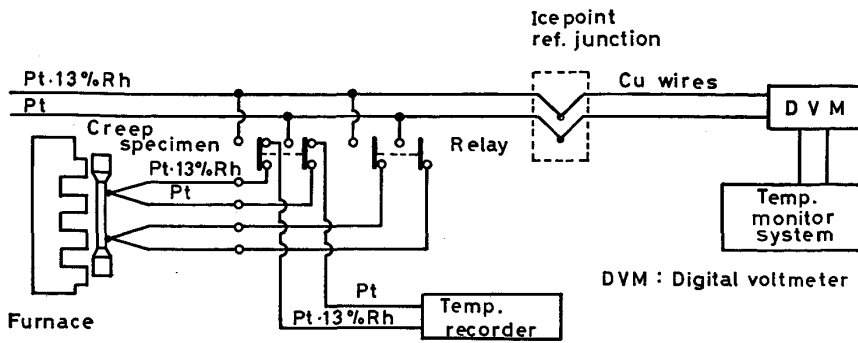


Fig. 2. Temperature measurement circuit in Creep Testing Division, NRIM.

Table 1. Target of temperature control in creep testing.

Temperature (°C)	NRIM/CDS test program		Allowable range in JIS (°C)
	(μ V)	(°C)	
≤ 450 451~600	± 15 ± 16	± 1.4 ± 1.4	± 3
601~640 641~800	± 22 ± 24	± 1.9 ± 2.0	± 4
801~870 871~1080	± 36 ± 39	± 2.9 ± 2.9	± 6
≥ 1081	± 42	± 3.1	—

より、1978年からは1日2回測定している。また試験片の温度は、温度調節装置による自動制御と温度設定ダイヤル目盛りの修正により Table 1 に示す試験温度制御の目標値、すなわち金属材料の引張クリープ及びクリープ破断試験に関する日本工業規格 (JIS Z 2271 及び Z 2272) の許容範囲の 1/2 におさえ、偏差の平均がほぼ零となるように努力している。

3. 熱電対の校正方法

3.1 校正精度の検討

金属材料の引張クリープ試験及びクリープ破断試験に関する日本工業規格の規定 (JIS Z 2271 及び 2272) によれば、試験片は、試験中常に標点間距離の全範囲にわたり、Table 1 に示す許容範囲内で、一様かつ一定に加熱されることが要求されている。

ところで ASTM E 220¹²⁾ によると、比較法による熱電対の校正に対しては $\pm(0.3\sim 0.5)^\circ\text{C}$ の精度が期待できるので、一次標準として定点法による目盛り定めを行った熱電対を採用すれば、上限として一次標準及び二次標準を経て試験に使用する熱電対の校正精度は、それぞれの校正ステップにおける精度すなわち一次標準の定点法による校正精度 $\pm 2\mu\text{V}$ 、二次標準の比較法による校正精度 $\pm 5\mu\text{V}$ 、試験に使用する熱電対の校正精度 $\pm 5\mu\text{V}$ を考慮して $\sqrt{2^2+5^2+5^2}=\pm 7\mu\text{V}$ である。一方、JEMIC で比較法により目盛り定めされた標準熱電対を

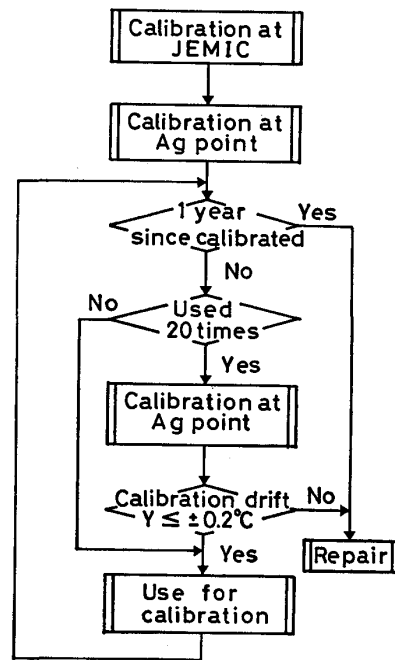


Fig. 3. Control chart of standard thermocouples.

を経て試験に使用する熱電対の校正精度は、 $\sqrt{10^2+5^2}=11\mu\text{V}$ であり、これはクリープ試験に関する JIS の解説 5 項¹³⁾ともほぼ一致する。したがって、目標校正精度は 1°C とし、クリープ試験温度の目標制御範囲は Table 1 のような値が妥当であると判断して決定した。

3.2 定点法

IPTS の定義定点を利用する定点法は被校正熱電対を最高精度で目盛り定め (校正) できるので、一次標準熱電対の校正に利用される。NRIM においても、前述のように NRLM の指導による校正技術の習得後、IPTS に従い定義定点 (Zn, Sb, Ag………るつば⁹⁾, Au………ワイヤ法¹⁴⁾) を再現して、定点温度における熱起電力を測定し、2次または3次の補間式により各温度と熱起電力の関係を求めた。

3.3 比較法

熱電対の使用中に生ずる特性劣化は、使用前後に、その試験温度において、それぞれ標準熱電対と比較校正¹²⁾

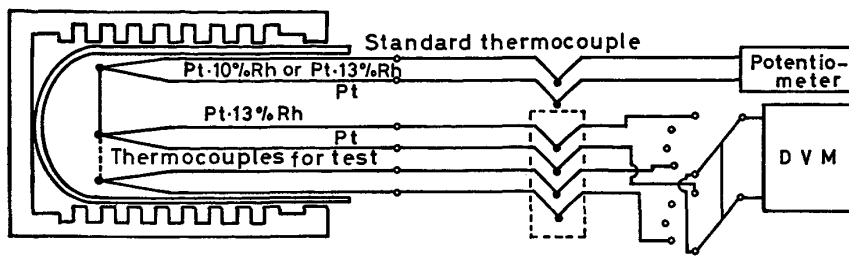


Fig. 4. Comparison method of calibration at Creep Testing Division, NRIM.

Table 2. Calibration cycle of standards and measuring instruments.

	Measuring range	Calibration cycle	Accuracy
Standard thermocouple	0~1100°C	One year or when drift in calibration becomes greater than 0.2°C	±10 μV
Standard cell (in airbath)	1.01817 V (at 30°C)	One year	±10 μV
Potentiometer	10 mV	One year	± 2 μV
Digital voltmeter	10 mV	One year	± 5 μV

Table 3. Annealing condition of thermocouples.

Standard thermocouple	Annealing in air	Annealing in furnace
Pt limb	10A × 1 h (1100°C)	Assemble to TC 1100°C × 1 h 450°C × 16 h } Calibration
Pt · Rh limb	12A × 1 h (1450°C)	
Thermocouple for test	Annealing in air	
Pt limb	10A × 15 min (1100°C)	Assemble to TC → Calibration
Pt · Rh limb	12A × 15 min (1450°C)	

することによつて求めた。実施した比較校正法の手順などは次のとおりである。すなわち、Fig. 3 に示すような精度管理が行われている標準熱電対1対を中心として、被校正 PR 熱電対4対がその周囲をとりまくように測温接点を揃えて（測温接点近傍を直径 0.2 mm の Pt 線で束ねた）対称に比較校正炉中に配置した。そして、所定の試験温度において、十分に熱平衡させた後、Fig. 4 に示す JIS A 級測定方式 (JIS Z 8704 温度の電氣的測定方法) により 0.05°C/2 min の安定した温度状態で校正を行つた。校正後の熱電対は、急冷による誤差¹⁵⁾¹⁶⁾をさけるため、40~60 min をかけて校正炉から徐々に引き出した。

校正炉は単式クリープ試験機用加熱炉と同じ形状寸法 (円筒形、長さ 500 mm、外径 φ300 mm、内径 φ72 mm) の横型炉で、温度分布は炉の中心より左・右に 75 mm ずつ計 150 mm の範囲にわたり各試験温度において ±2 °C 以内となるように調整した。熱電対の挿入深さは炉長の半分 (250 mm) である。

熱電対の校正に使用した標準熱電対及び測定機器の校正周期と精度は、Table 2 に示すとおりである。なお、校正用基準接点には電子冷却式基準接点 (0 ± 0.06 °C) を使用した。

4. 熱電対の構造と特性

4.1 熱電対の準備

クリープまたはクリープ破断試験に使用した熱電対は、すべてマイナス脚に Pt、プラス脚に Rh 12.8%¹⁷⁾ を含む Pt-Rh 合金の PR 熱電対で、その品質及び特性

は下記に述べるように、日本工業規格 (旧 JIS C 1602-1974) を十分に満足している†。

校正用の標準熱電対には IPTS に従つて、マイナス脚に Pt、プラス脚に Rh 10% を含む Pt-Rh 合金の S 熱電対を使用した。その品質及び特性は、下記に述べるように IPTS の定義を十分に満足している。なお両素線の直径はともに 0.5 mm である。

PR 熱電対は、1 ロット約 100 m の素線から、1.3 m の長さに切断し、NRIM で考案した自動溶接装置 (実用新案登録申請中 59-168060) を用い、測温接点を酸水素ガス炎により溶接して作つた。また、標準用の S 熱電対は長さ 1.5 m のものを使用した。素線相互間の短絡防止用絶縁管は、PR 熱電対に対しては JIS PS 1 級 (熱電対用非金属絶縁管 JIS R 1402) 相当品 (Al₂O₃ 含有量 55%, SiO₂ 含有量 41%) を、標準用の S 熱電対には PS 0 級相当品 (Al₂O₃ 含有量 99.5%) をそれぞれ使用した。

熱電対は、使用中の熱起電力特性を安定させるために、十分焼なましする必要がある。そのため静止大気中において Table 3 に示す条件で直接通電加熱による焼なまし処理を行つた。この熱処理条件は、PR 熱電対については ASTM¹²⁾ に準拠し、標準用 S 熱電対については IPTS⁹⁾ に従つた。

4.2 熱電対の品質

厳密に言えば、熱電対の熱起電力特性は一对ごとに異なる。本試験には 60 ロットの素線が関係しているが、熱起電力のばらつきとしては、ロット内、ロット間が考

† 1981 年に改正された新しい JIS では、PR 熱電対が削除され、B, S, R 熱電対が追加された。

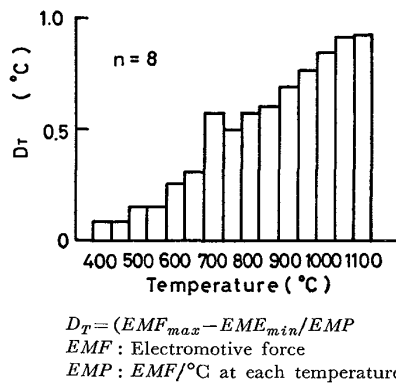


Fig. 5. Example of scatter in EMF within a lot.

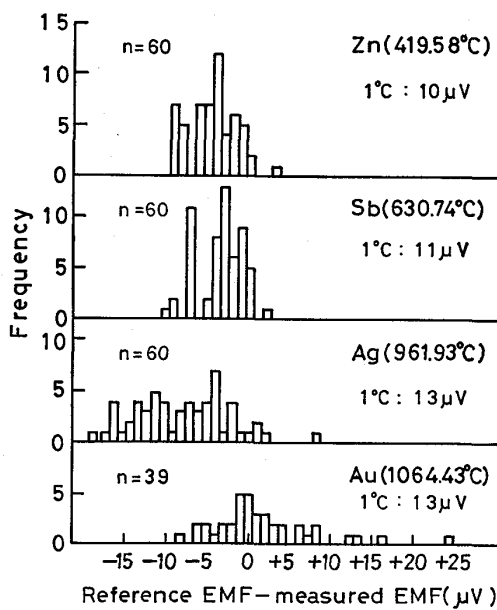


Fig. 6. Distribution of EMF deviations at four fixed points for multi-lot PR thermocouples.

えられる。1ロットの素線から作ったPR熱電対の中から採取位置の影響を調べるためにサンプリングした熱電対(8対)の400~1100°Cにおける熱起電力差は、Fig. 5に示すように1°C未満で、JISで規定された許容差の約1/5と小さかった。なお、熱電対の熱起電力のばらつきと素線からの採取位置との間には明確な関係は認められなかった。Pt素線の純度はIPTSの規定⁹⁾に従い0°C及び100°Cにおける電気抵抗の比 R_{100}/R_0 が1.3920(約99.996%程度)以上と規定した。

購入した60ロットから1対ずつ抽出したPR熱電対のZn, Sb及びAg, 更に39ロットについてはAuの各定点における規準熱起電力と実測熱起電力との偏差をFig. 6に示す。ワイヤ法¹⁴⁾によるAuの場合を除いて、ロット内と同じように、ロット間のばらつきも小さく、最大のばらつき幅を示したAgの凝固点(961.93°C)においても、その範囲は26μV(約2°C)であった。

IPTSでは、標準として使用するS熱電対が具備すべき熱起電力特性としてSb(630.74°C)、Ag(961.93°C)及びAu(1064.43°C)それぞれの凝固点で測定された熱起電力 E (Sb)、 E (Ag)及び E (Au)が満足すべき3条件を定めている⁹⁾が、本試験に使用したS熱電対はすべて上記の条件を満足しており、PR熱電対及びS熱電対の品質は十分に規格を満足するものといえる。

1974年以後は標準熱電対の目盛り定めをJEMICに依頼するのを機に、S熱電対と性能的にほとんど差異がないことを確かめて、購入または改鑄したPR熱電対素線から標準熱電対を採取した。

5. 熱電対の劣化度

Fig. 7は単式クリープ試験機によるクリープ及びクリープ破断試験に使用したPR熱電対(新品の状態から1回目の修理を行うまで使用した熱電対)について、所定の試験温度における試験後の熱起電力から試験前の熱起電力を引いた値、すなわち、劣化量と使用時間の関係を図示したものである。

熱起電力の劣化量は、温度と使用時間に大きく依存しており、また温度の高いほどばらつきが大きい。一般的な傾向として、時間軸を対数で示した場合、1万hまではゆるやかな低下を示し、1万hを超すと急激に劣化する。そして、温度が高くなるに従い、また使用時間が長くなるにつれて、劣化の程度も大きくなる。1万hにおける熱起電力劣化量の最大値をFig. 7から目視法で求めると、Fig. 8に示すように、これらの最大値は、700°C以下の温度では、クリープまたはクリープ破断試験に関するJISの許容限界値を超えていないが、それに近い値である。また750°C以上の温度では許容限界値を超えている。なお、700°C以下の試験温度において、100hから2万hの範囲で、熱起電力が上昇する傾向がみられる。これらの結果をもとにして、校正の手間を省き、使用の効率化を図るためTable 4に示す条件を満足する熱電対は再使用して有効利用を図っている。この条件は、試験片温度の測定精度と熱電対の精度管理上の経済性を考慮して、ほぼ1°Cの劣化を生ずる時間とした。なお、絶縁管の破損または変色、ビニールチューブの硬化、測温部不良等のあるものは再使用の対象外とした。

6. 熱電対の劣化量と温度

Fig. 7及び8からもわかるように、熱起電力の劣化量は温度と時間に強く依存している。そこで同一劣化量を生じる試験温度と使用時間の関係をFig. 7から目視

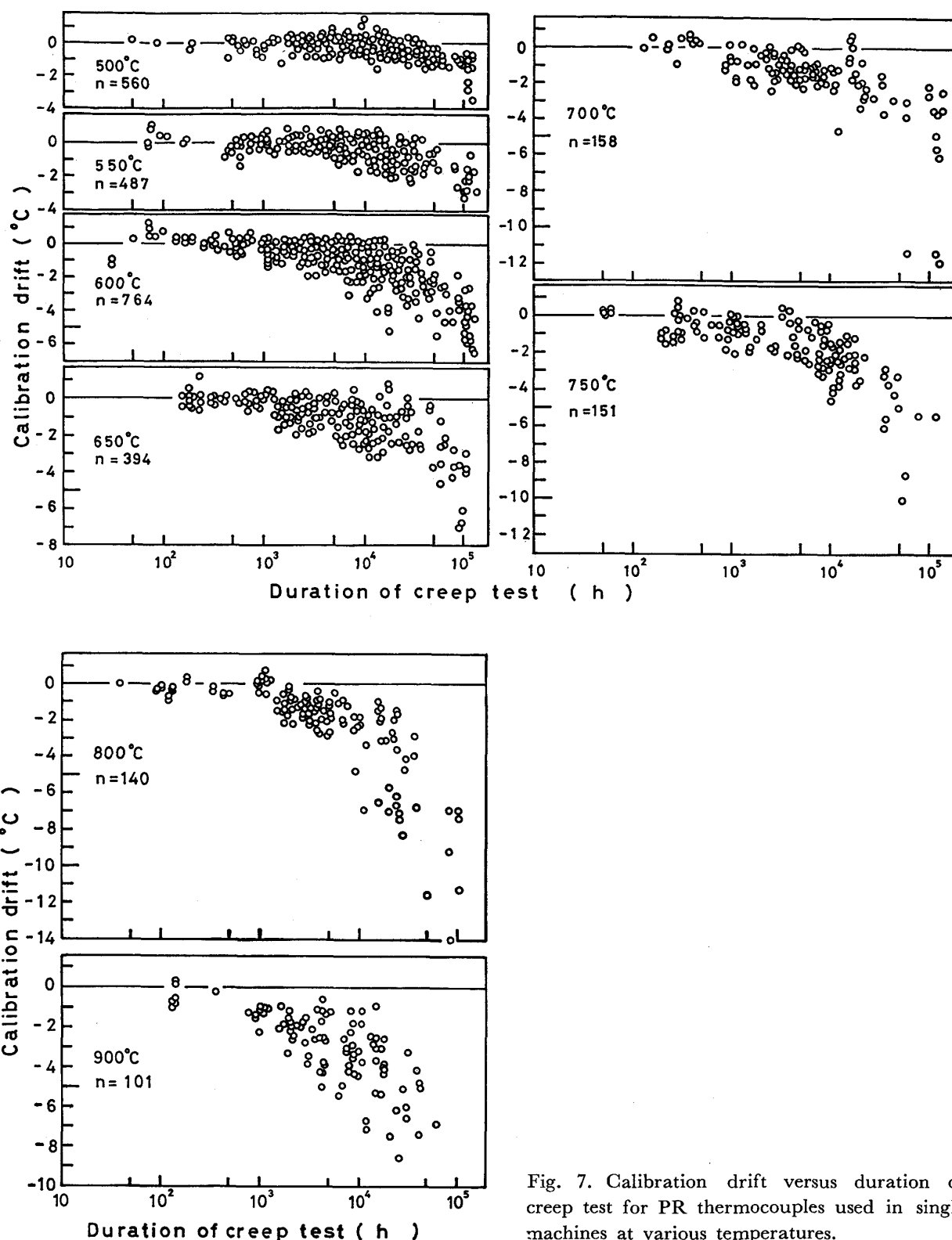


Fig. 7. Calibration drift versus duration of creep test for PR thermocouples used in single machines at various temperatures.

法で求めた。その結果を横軸に絶対温度の逆数を、縦軸に使用時間の対数を取り、劣化量をパラメーターにして Fig. 9 に示す。劣化量 (Y) としては、1°C, 2°C, 3°C, 4°C 及び 5°C の劣化を示す最大値をとった。いずれのパラメーターの値に対しても、温度の逆数 (K^{-1}) と使

用時間 (t) の対数は、同じ傾きの直線関係を示している。この劣化量を指定する温度と時間の関数として統一的に示す実験式を時間の対数の 2 次式と温度の 1 次式を組み合わせた回帰模型により求めた。その結果を下記に示す。

Table 4. Allowable testing times to exchange PR thermocouples.

Test temperature (°C)	400	450	500	550	600	650
Time to exchange (h)	70 000	70 000	25 000	5 000	3 000	1 500

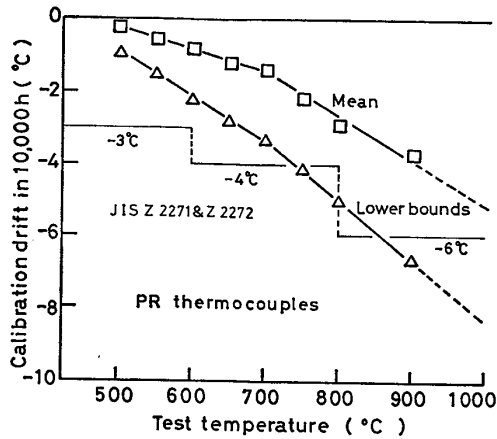


Fig. 8. Temperature dependence of calibration drift in 10 000 h.

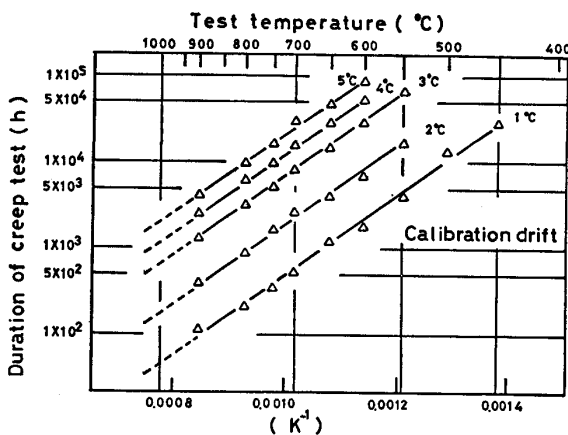


Fig. 9. Creep testing time versus reciprocal temperature for various calibration drifts (lower bounds).

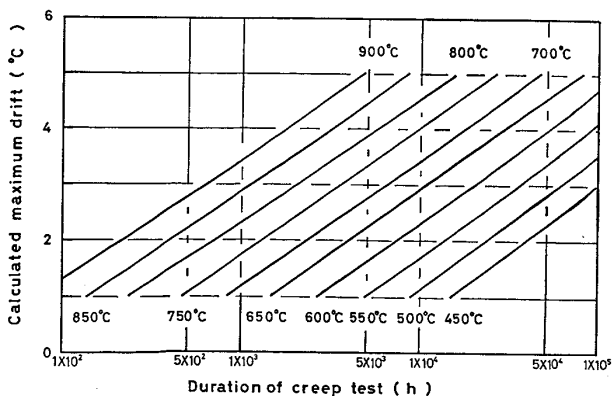


Fig. 10. Calculated maximum drift versus duration of creep test at various temperatures.

$$Y = -12.8 + 1.79(\log t) + 6.75 \times 10^{-2}(\log t)^2 + 1.14 \times 10^{-2} T$$

ここで、 Y :劣化量 (°C), t :使用時間 (h), T :試験温度 (°C). ただし、この式の適用範囲は

$1^\circ\text{C} \leq Y \leq 5^\circ\text{C}$, $450^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$, $t \leq 100\ 000\ \text{h}$ である. 本実験式の寄与率は 0.94, 標準誤差は 0.38 である. この式を用いて、所定の温度における劣化量と使用時間の関係を Fig. 10 に示す.

7. 結 言

(1) 使用時間を対数で、劣化量 (使用前後の熱起電力値の差) を普通目盛りで示した場合、PR 熱電対の劣化挙動は、多少のばらつきはあるが劣化傾向として 1 万 h まではややゆるやかに、1 万 h を超すと急激に減少する. また 750°C 以上の温度では急激な劣化の開始点は 1 万 h より短時間側に移行する傾向がみられ、同じ使用時間に対する劣化量のばらつき幅は温度が高くなるにつれ、また使用時間が長くなるにつれて大きくなる.

(2) 1 万 h 使用後の最大劣化量は、500°C で 0.9°C, 900°C で 6.6°C である. また本試験で測定した熱電対の最大劣化量は 800°C, 9 万 h で 14°C である.

(3) 使用時間が 10 万 h 以下、劣化量 (最大値) が 1~5°C の範囲で、PR 熱電対の劣化は熱活性化過程で表現される. またこの範囲の劣化量 (Y :°C) は使用時間 (t :h) と温度 (T :°C) の関数として次式で表すことができる.

$$Y = -12.8 + 1.79(\log t) + 6.75 \times 10^{-2}(\log t)^2 + 1.14 \times 10^{-2} T$$

文 献

- 1) 横井 信: 計量管理, 22 (1973), p. 14
- 2) 横井 信, 門馬義雄: 材料科学, 17 (1980), p. 3
- 3) F. H. NORTON: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (1941), p. 963
- 4) E. LISTER, R. R. BARR, J. HAGON, R. P. HARVEY and F. TURNER: High-temperature Properties of Steels (1967), p. 47, ISI P97
- 5) H. ROBSON: J. Phys. E: Sci. Instr., 10 (1977), p. 384
- 6) 横井 信, 池田定雄, 伊藤 弘, 馬場栄次: 鉄と鋼, 14 (1979), p. 2076
- 7) トレーサブルな温度計測 (日本産業技術振興協会産業計測標準委員会温度部会) (1974), p. 1 [日

本産業技術振興協会]

- 8) 1948 年国際実用温度目盛, 1960 年修正版 (中央計量検定所) (1961), [コロナ社]
- 9) 1968 年国際実用温度目盛 (計量研究所) (1971), [コロナ社]
- 10) 例えば産業計測機器管理基準研究報告書 (計量管理協会) (1979), p. 284
- 11) 門馬義雄, 宮崎昭光, 永井秀雄, 森下 弘, 伊藤弘, 横井 信: 鉄と鋼, 66 (1980), S555
- 12) ASTM E220-80, Standard Method for Calibration of Thermocouples by Comparison

Techniques

- 13) JIS Z 2271-1968, 金属材料の引張クリープ試験方法 (1968)
- 14) 下間照男, 西川甚太, 佐藤幸彦, 栗野 満, 佐藤和男: 計測と制御, 4 (1965), p. 848
- 15) 高井 登: 高温学会誌, 4 (1978), p. 11
- 16) E. H. MCLAREN and E. G. MURDOCK: 5th Symposium on Temperature; Its Measurement and Control in Science and Industry (1971), p. 1543
- 17) JIS C 1602-1974, 熱電対 (1974)