

長時間クリープ試験に使用した PR 熱電対 の劣化原因とばらつき要因

論文

門馬 義雄*・伊藤 弘*・江頭 満*
馬場 栄次*・宮崎 秀子*・田中 千秋*²

Origin of Drift in PR Thermocouple after Long-time Creep Testing

Yoshio MONMA, Hiroshi ITOH, Mitsuru EGASHIRA,
Eiji BABA, Hideko MIYAZAKI and Chiaki TANAKA

Synopsis:

The drift (or decrease) of electromotive force (EMF) in the calibration of PR thermocouples used for long-time creep testing at various temperatures up to 100 000h in air is investigated. The magnitude of resistivity, ρ , which is considered to be one of indices to the inhomogeneity of thermocouples, and its distribution from the measuring junction are measured. The change in ρ together with the results of X-ray diffraction and spectroscopic analysis indicate that the inhomogeneity is very small in Pt but considerable in Pt-12.8%Rh limbs.

The oxides found on the surface of thermocouples with notable drifts are the mixture of Rh_2O_3 types. The effect of drift on the measured temperature is rather small if the ratio of immersion depth is less than unity (when it is more than unity, the scatter in the drift among thermocouples after virtually same times is pronounced). For the thermocouples used 30 000 to 50 000h at 1 000°C the drift is also responsible to the evaporation of Pt and Rh elements.

For the thermocouples with the immersion depth of 250 mm, the annealing treatment is effective to recover the drift provided that the test temperature is below 500°C; above 500°C it is recommended to cut off a part of thermocouple limbs up to 100 mm from the measuring junction in order to get the complete recovery of EMF.

Key words: creep test; temperature measurement; PR thermocouple; calibration drift; oxidation; immersion depth; resistivity.

1. 緒 言

著者らは先に約 10 万 h までの高温クリープ試験に連続使用した PR (Pt-12.8 %Rh/Pt) 熱電対の劣化 (熱起電力の低下) について報告した¹⁾。高温で温度測定に使用する熱電対は、それらを構成する素線のいずれの部分にも不均質度を生じないかぎり温度と熱起電力の関係は変わらないとされている²⁾³⁾。ここで不均質度とは基準にとつた一定の位置の熱電能 (温度差 1°C あたりの熱起電力) に対するその変化である³⁾。

しかし、著者らのデータによれば PR 熱電対の熱起電力は温度と使用時間の影響を強く受け、時間の経過とともに減少すること、また試験温度が高くなり、使用時間が長くなるとともに、同一試験時間に対する劣化量

(試験前の校正値と試験後の校正値の差) のばらつき幅が大きくなっていた (Fig. 1¹⁾)。これらの原因として

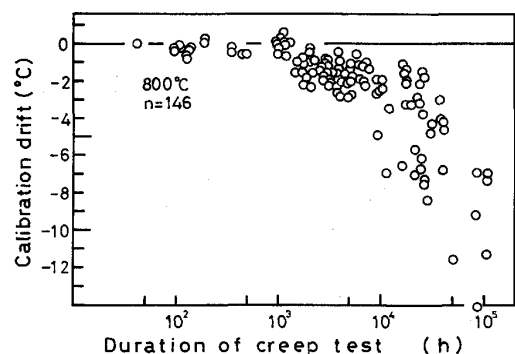


Fig. 1. Example of the calibration drift of PR thermocouples.

昭和 63 年 6 月 24 日受付 (Received June 24, 1988)

* 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)

は、熱電対が使用中に酸化⁴⁾⁵⁾あるいは汚染 (contamination)⁶⁾⁷⁾ することにより、不均質度が生ずるためと考えられる。

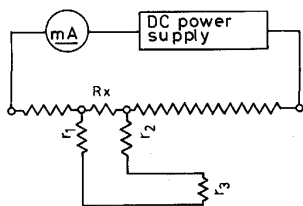
熱電対の不均質度を調べるには、素線上で一定の温度勾配を移動させながら、熱起電力を測定する方法が通常とられている。一般に PR 熱電対の不均質度は、格子欠陥や結晶粒の不揃い等の物理的な要因^{8)~14)} と酸化物の生成などに代表される化学的な要因に大別できる¹⁵⁾。これら不均質度の要因は、多くの場合、PR 熱電対素線の体積抵抗率 (素線の材質が本来持っている抵抗値) ρ を変化させると考えられる。

本報告は、素線の ρ の変化から不均質度を推定することを中心にクリープ試験に使用した PR 熱電対の劣化要因をさぐるものである。室温での ρ は比較的簡易に測定できる¹⁶⁾ ので、測温接点より長さ方向に沿って ρ を測定して、その変化挙動 ($\rho - \rho_0$) を調べて寄生熱起電力の測定結果と比較した。そして各温度で使用した熱電対素線に生じた不均質度と PR 熱電対の構成元素 (Pt, Rh) の酸化や、絶縁管または加熱炉の耐火物による汚染との関連性を調べ、不均質度の大・小とその測温接点からの距離 (長さ) が劣化に及ぼす影響について考察する。

2. 実験方法

2.1 PR 熱電対素線の体積抵抗率試験法

PR 熱電対は非金属絶縁管を装着した状態で、クリープ試験の加熱炉 (挿入深さ $L_i = 250, 340, 420$, あるいは 500 mm) で長時間使用されたが、試験の前後に比較法による校正 (加熱炉の挿入深さ $L_i = 250$ mm) を行つた。これらの熱電対について、熱電対素線 (Pt 及び Pt-Rh 素線) の不均質度を示すと考えられる体積抵抗率 ρ の変化は、JIS C 2525-1979¹⁶⁾ 及び C 1604-1981¹⁷⁾ を参考にして、素線に直流電流 15 mA を流し、標点距離が 25 mm のナイフエッジ形電圧検出器を用いて測定した。



R_X : Resistance to be measured
 r_1, r_2 : Contact resistance
 r_3 : Internal resistance of DVM (Digital voltmeter)

Fig. 2. Equivalent circuit for the measurement of resistivity.

Fig. 2 にその等価回路を示す。ここで使用した低電圧計の内部抵抗は 50 M Ω と大きく、測定電圧 (mV) に対しての影響は nA オーダー以下と非常に小さく、無視し得ると考えられる。したがって、電圧計内部を通過する電流を零とすれば接触抵抗も無視することができる。

なお、本実験に使用した測定機器と定電流発生装置及び直径の測定精度を考慮した ρ の総合誤差は、Pt 及び Pt-Rh 素線ともに ± 4.0 n Ω m である。

2.2 局部寄生熱起電力の測定法

$400 \sim 1000^\circ\text{C}$ で使用した PR 熱電対の各素線に生じた局部寄生熱起電力の測定法は、分離されたそれぞれの熱電対素線と同種の十分均質な標準熱電対素線 (Pt または Pt-Rh 素線) の一端を、被測定素線の測定しようとする位置に接触させ、この測温接点を炉長 20 mm の小型電気炉 (温度勾配は約 $160^\circ\text{C}/10$ mm) の中心に挿入してほぼ Ag の定義定点温度 (962°C) に加熱した。他端は電子冷却式基準接点 ($0 \pm 0.06^\circ\text{C}$) を介して、寄生熱起電力を低電圧計で測定した。

3. 実験結果

3.1 PR 熱電対素線の体積抵抗率

$400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の大気中におけるクリープ試験に使用した PR 熱電対の Pt 及び Pt-Rh 素線に生じた不均質度は、単式クリープ試験機に付属する加熱炉の内側に位置する各素線 (試験温度にさらされていたため、劣化している部分) の、測温接点からの長さ方向に沿う ρ を、加熱炉の外側に位置する素線 (室温なので劣化していない部分) の ρ_0 と比較する方法により調べた。各温度で使用した熱電対の ρ と、その測温接点からの長さ方向に沿う ρ の変化挙動は、次の 3 グループに分類することができる。

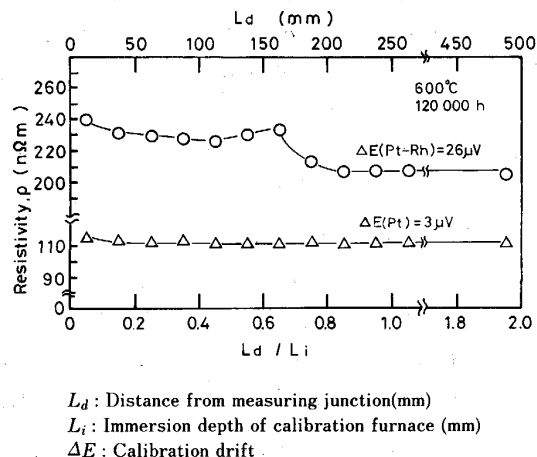


Fig. 3. Resistivity change in PR thermocouple limbs used at 600°C for $120,000$ h.

3.1.1 500~600°C で使用した熱電対

この試験温度で使用した熱電対の ρ を Fig. 3 に示す。この図は単式クリープ試験機で 600°C, 約 12 万 h のクリープ試験に使用し, 29 μV (約 3°C) 劣化した熱電対について, 测温接点から長さ方向に沿う ρ の変化挙動を示している。Pt 素線の ρ (下側, \triangle 印) は炉外のため不均質度が生じていない部分の ρ_0 と比較してわずか 3 μV 相当分しか変化していない。

一方, Pt-Rh 素線 (上側, \circ 印) においては, 测温接点からの距離が約 170 mm, すなわち挿入深さの比 (使用時の挿入深さ L_i と校正時の挿入深さ L_i との比, または测温接点からの距離 L_d と校正時の挿入深さ L_i の比をいう) が約 0.7 まで (素線の表面が黒く変色している部分) の ρ は, 加熱炉外側の ρ_0 に比して大きく変化しており, 不均質度が生じていることを示している ($\Delta E: 26 \mu\text{V}$)。ここで, ΔE は基準熱電対と使用熱電対の同極素線 (Pt または Pt-Rh 素線どうし) を組み合わせて熱電対をつくり, 挿入深さの比が約 1 のところで測定した熱起電力に相当する。

3.1.2 650 と 700°C で使用した熱電対

Fig. 4 は 650°C, 約 7.3 万 h 単式クリープ試験機で, クリープ試験に使用した熱電対の不均質度試験結果である。Pt 素線の ρ (下側, \triangle 印) は, 600°C で使用した熱電対の場合と同様に 3 μV 相当分しか変化していない。しかし Pt-Rh 素線の ρ (上側, \circ 印) は, 最高使用温度である試験温度にさらされていたのに, 挿入深さの比が約 0.6 までは, 加熱炉の外側に位置する素線の ρ_0 と同じで変化していない。しかし加熱炉の温度勾配部に位置する素線の ρ は局部的に増加している。

3.1.3 750~1000°C で使用した熱電対

900~1000°C で使用した熱電対は, 使用時間が 1 万 h を超えると Pt-Rh 素線の测温接点近傍に明確な不均質度が生ずる。なお, 800°C 以上の高温で約 2 万 h 以上使用された Pt 素線にも一部に不均質度が認められ

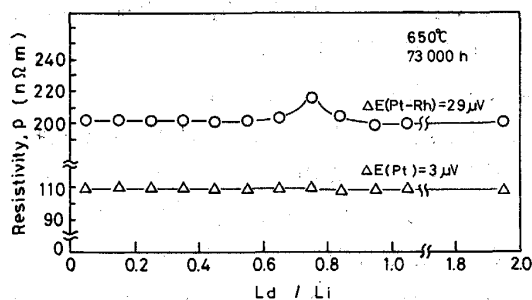


Fig. 4. Resistivity change in PR thermocouple limbs used at 650°C for 73 000 h.

た。しかし, 特に顕著な不均質度は, 加熱炉の温度勾配部に位置していた Pt-Rh 素線に現れ, 線径増加を伴っている。このときの熱電対の劣化量は Fig. 1 に示すように, 同じ使用時間に対して, 劣化の最大値を示し, 規定の焼なまし処理¹⁸⁾を行っても熱起電力はほとんど回復しなかった。

3.2 劣化した PR 熱電対素線の寄生熱起電力

各温度で使用した PR 熱電対の Pt-Rh 素線に生じた寄生熱起電力と, 体積抵抗率の変化挙動との関係を調べるために, 同種の素線で構成された熱電対の熱平衡を保ちつつ, 被測定素線の測定位置を変えて寄生熱起電力を測定した。600°C で約 12 万 h 使用して 29 μV 劣化した熱電対の測定結果を Fig. 5 に示す。 \circ 印はそれぞれの測定位置における Pt-Rh 素線の寄生熱起電力を, \triangle 印は Pt 素線のそれぞれの測定結果を示す。素線の長さ方向に沿う寄生熱起電力の変化は, 体積抵抗率のそれとほぼ同じ傾向を示し, Pt 素線は数 μV しか劣化せず, Pt-Rh 素線のほうが大きく劣化していることがわかる。これは各温度における熱電対素線の劣化量の測定結果とも一致する。なお, 测温接点の寄生熱起電力が低いのは, Pt 素線との溶接部近傍なので, 本来の組成と異なるためと考えられる。

これらのことから劣化は, 加熱炉の温度勾配部とそこに位置する熱電対素線の不均質部との相対的な位置関係で定まり, これが均熱部 (温度が一樣な部分) に位置するときは, その影響が少ないことを示している。

3.3 PR 熱電対素線の劣化

各試験温度で使用した単式クリープ試験機用 PR 熱電対の劣化量及び両素線が劣化に関与する度合いを調べるため, Table 1 に示すように使用後の Pt 素線には基準熱電対の Pt-Rh 素線を, 使用後の Pt-Rh 素線には基準熱電対の Pt 素線をそれぞれ組み合わせて熱電対を作り, 各試験温度において熱起電力を測定した。使用後の

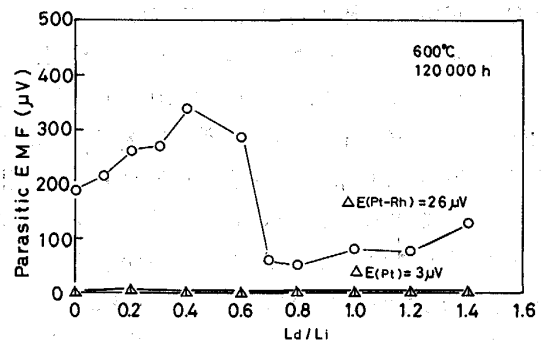


Fig. 5. Parasitic EMF of PR thermocouple limbs used at 600°C for 120 000 h.

Table 1. Example of the drift in calibration for PR thermocouple limbs at various temperatures.

Thermocouple limbs after creep test											
Temperature (°C) Test duration (h)		450 119 000		650 102 000		800 104 000		900 39 000		1 000 48 000	
Thermocouple limbs		Pt	Pt-Rh	Pt	Pt-Rh	Pt	Pt-Rh	Pt	Pt-Rh	Pt	Pt-Rh
Reference TC limbs	Pt (μV)	3	3 922	0	6 065	4	7 822	1	9 118	1	10 397
	Pt-Rh (μV)	3 924	5	6 148	85	7 930	113	9 177	61	10 481	86
EMF of reference TC (μV)		3 927		6 149		7 935		9 179		10 483	
EMF of TC (μV)		3 919		6 063		7 818		9 116		10 396	
Total calibration drift (μV)		8		86		117		62		87	

TC : Thermocouple EMF : Electromotive force

Pt 素線と基準熱電対の Pt-Rh 素線を組み合わせた熱電対においては、基準熱電対の熱起電力と Pt 素線どうしを組み合わせたときの熱起電力 (Pt 素線の劣化相当分) との差を示し、また使用後の Pt 素線と基準熱電対の Pt 素線の組み合わせにおいては、基準熱電対の熱起電力から使用後の Pt 素線と基準熱電対の Pt-Rh 素線の組み合わせで測定された熱起電力の差に相当する熱起電力を示している。同様に Pt-Rh 素線の場合も、劣化量が大きいことを除けば、Pt 素線の場合と同様の結果が得られている。

なお、基準熱電対は、ひずみや温度履歴の影響による不均質度を除くために、実験に先立ち前報で述べた標準熱電対と同じ条件で熱処理を行った¹⁾。

したがって、PR 熱電対の劣化原因は主として Pt-Rh 素線にあり、Pt 素線はほとんど劣化に関与していないことがわかる。そこで、以後は主に Pt-Rh 素線の不均質度と劣化の関係について述べる。

4. PR 熱電対の劣化要因の検討

熱電対の使用環境・雰囲気、使用条件、及び使用形態を考慮して、熱電対素線の酸化と耐火物などに起因する汚染及び劣化量のばらつきを検討の対象とする。

4.1 熱電対素線不均質部の組成と劣化の要因

600°C で使用した熱電対の Pt-Rh 素線の ρ が大きく変化する原因を調べるために、エネルギー分散 X 線分析法 (EDAX) により、約 12 万 h 使用して 47 μV 劣化した Pt-Rh 素線の半径方向に沿う Rh 含有量を調べた。その結果、素線中央部よりも表面近傍で Rh が富化 (3~5 倍) されており、Photo. 1 に示すように、試験温度部分に位置していた Pt-Rh 素線 (測温接点より 10~15 mm) 表面近傍から深さ 25~40 μm 程度まで Rh の酸化物が生成している。このような酸化物の分布は、650°C においても温度勾配部にさらされていた Pt-Rh 素線にのみ認められた。このような酸化物がある場合、



Photo. 1. Oxide penetration observed in a Pt-Rh limb used at 600°C for 120 000 h (SEM).

q 及び寄生熱起電力は大きく変化する、存在しない場合には両者ともに変化が認められなかった。

1 000°C で約 5 万 h 使用した PR 熱電対の Pt 及び Pt-Rh 素線の測温接点近傍 (10~15 mm) の組織は両者ともに結晶粒の粗大化がみられたが、劣化との直接的な因果関係は見いだせなかった。

先に述べたように不均質度 ($\rho - \rho_0$) の測温接点から長さ方向に沿う変化挙動は、500~600°C、650~700°C、及び 750~1 000°C の 3 温度範囲に分類できる。それぞれの温度範囲からの試料を X 線回折法により同定した結果は、PtO、PtO₂ (ASTM Card No. 210613、及び 231306)、Pt₃O₄、RhO₂、Rh₂O₃ (高温型 Rh₂O₃、高圧型 Rh₂O₃、及び Rh₂O₃ の混合物) などが、その他に Pt または Rh と Si、S、Ca、Mg、及び Al の化合物が検出された。高温で使用した熱電対素線から Pt または Rh と Si、Ca、Mg、及び Al の化合物が検出されたのは、使用した加熱炉の耐火物と絶縁管の組成に強く影響されたためであると考えられる。なお、1 000°C で約 4.8 万 h 使用した熱電対の Pt 素線からは Rh の酸化物及び化合物が検出された。このことは試験中に Pt-Rh 素線から Rh が蒸発して Pt 素線に付着して酸化したものと考えられる。しかしながら、Pt 素線の劣化量は Pt-Rh 素線の 86 μV に対して、わずかに 2 μV であり、その効果は無視できる。

各試験温度で使用した PR 熱電対素線に生じた不均

質部の特定元素と劣化の関係を調べるため、分光分析を行つた結果から次のことが明らかになつた。

1) 1000°C, 3~5 万 h 使用した熱電対の Pt 素線の测温接点近傍で Pt の蒸発と Rh の蒸着が観測された。

また, Pt-Rh 素線においても测温接点近傍と温度勾配部で Pt 及び Rh の蒸発が認められた。一方, Pt 素線に装着した测温接点近傍の絶縁管から Pt 及び Rh が検出され, Pt-Rh 素線に装着した加熱炉内に位置する絶縁管からは Rh が検出された。

上述の結果から, 試験温度にさらされていた Pt 及び Pt-Rh 素線から Pt または Rh が蒸発して減少する。Pt 素線に Rh の蒸気が絶縁管の継ぎ目から付着して部分的に Pt と Rh の合金を作るため, 熱起電力低下 (劣化) の原因¹⁵⁾ となり得ることがわかる。しかし, 测温接点近傍は均熱部に位置するので劣化への影響は小さい。したがつて劣化の主な原因は, 温度勾配部に位置した Pt-Rh 素線に生成した不均質部にあるといえる。

2) 上記条件で使用した熱電対には Ni, Cr, 及び Co などの合金元素が测温接点の近傍で検出され, また絶縁管からは素線表面の分析結果よりも高濃度の上記合金元素が検出された。この結果の主な原因は, 試験片に含まれる合金元素と単式クリープ試験機の高温度用プロッド及びコネクターに, Ni 基の耐熱鑄造合金を使用しているためと思われる。したがつて, 絶縁管は Pt 及び Pt-Rh 素線間の電氣的絶縁性を確保するだけでなく, Ni, Cr, 及び Co などの金属蒸気による汚染を防ぐ効果も有することがわかる。このような汚染を防ぐための

より効果的な方法は, 保護管に入れて使用することであるが, クリープ試験では試験片表面の温度を測る目的から保護管を使用せず, 絶縁管を装着したままの状態で使用するので, このような汚染を防ぐためには, 絶縁管の端部を密につめて使用すべきである。

3) 温度勾配部に位置していた Pt-Rh 素線の線径が増加した不均質部は, Al と O がやや強くあらわれた (EPMA による分析結果)。また高温で使用した熱電対の Pt 素線に装着した絶縁管が, Pt 素線に付着することがある。その部分では Al 及び Mg が検出された。このような熱電対の劣化原因は温度勾配部に位置していた Pt 素線または, Pt-Rh 素線が非金属絶縁管または加熱炉の耐火物に含まれる Al または Mg と反応して不均質度を生じたためと考えられる。したがつて, 上記の影響を避けるためには, 高純度 Al₂O₃ の含有量の多い絶縁管を十分にから焼き (1200°C, 1 h) して使用するのが効果的である。

4) 600~1000°C の温度範囲で, Pt 及び Pt-Rh 素線から Ca と Cu が検出された。Pt-Rh 素線から検出された Ca は, Pt 素線から検出された Ca より高濃度である。Cu は加熱炉内に位置していた部分に強くあらわれ, その程度は Pt 素線と Pt-Rh 素線ともに同程度である。

4.2 熱電対素線表面に生じた変色と劣化の関係

Pt 素線は不均質度がほとんど測定されず, 焼なまし処理により黒ずみ (酸化により素線表面が黒く変色している状態をいう) も消えてしまうので, 不均質度と黒ず

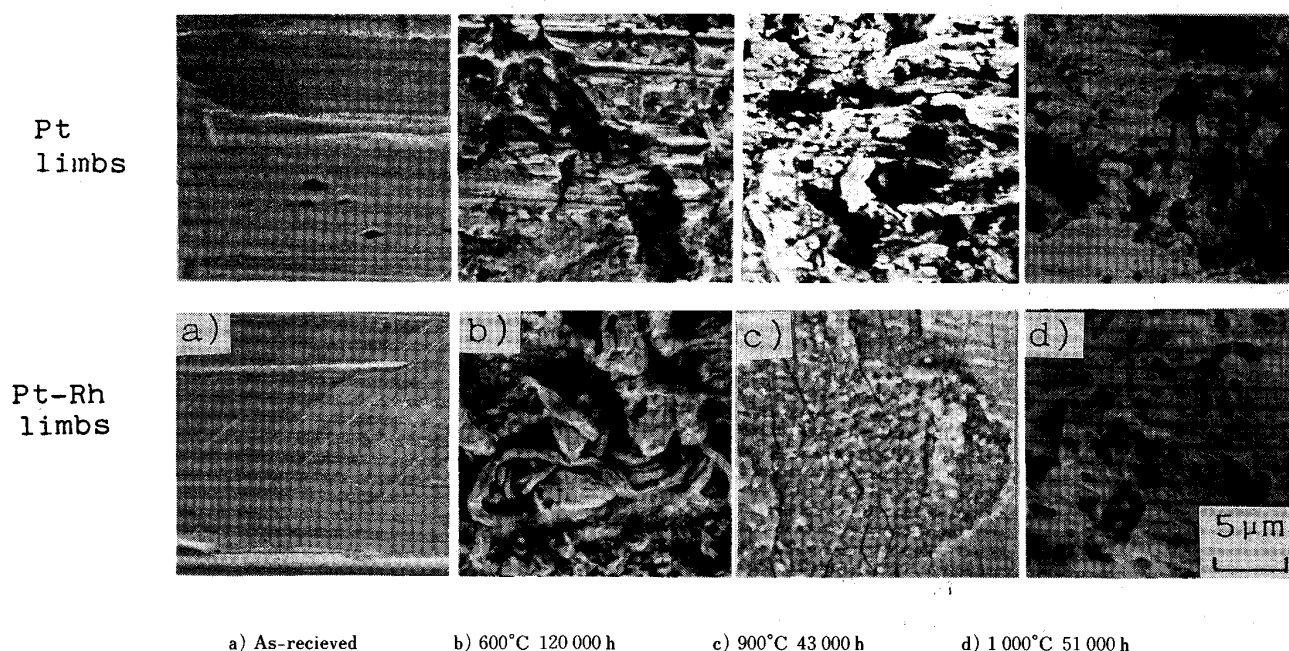


Photo. 2. Surface microstructure of PR thermocouples (SEM).

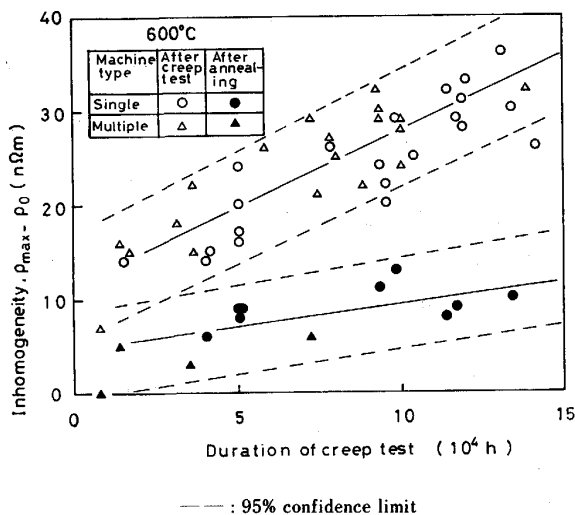


Fig. 6. Effects of the test duration and the annealing on the inhomogeneity of Pt-Rh limbs of PR thermocouples used for creep tests at 600°C.

みの相関関係は弱い。しかし、Pt-Rh 素線では、不均質度が観測された部分には必ず黒ずみがあられ、不均質度と黒ずみが密接な関係にあることを示唆している。そして Photo. 2 に示すように、黒ずみを示す Pt-Rh 素線表面 (b) は、新品の Pt-Rh 素線表面 (a) と比べて多くの酸化物に覆われており、肌あれが観測された素線表面は (c) に示すように明らかに変質しているのがわかる。一方、黒ずみを示さない素線表面 (d) は蒸発により表面が凸凹している。したがって、(b) や (c) の場合にのみ、Pt-Rh 素線の表面に変色を観測されるものと考えられる。

焼なまし処理だけで、ほぼ元の熱起電力を示す程度に回復する試験温度は 500°C までで、550°C 以上の温度になると焼なまし処理だけでは不均質度を除去できなくなる。その一例を Fig. 6 に示す。この図から使用後の ρ (○: 単式試験機用, △: 複式試験機用) は挿入深さの比 (L_i/L_d) に関係なく使用時間が長くなると、それに比例して ρ も大きくなり良い直線関係を示している。一方、焼なまし後の ρ は、短時間側ではほぼ元の熱起電力を回復するが、使用時間が長くなると、回復しないことがわかる。しかし、温度勾配部に線径増加をとまう不均質度が生じた熱電対の場合を除き、劣化量の約 60~90% が回復する。この理由は、600°C で約 11 万 h 使用後に 1450°C で 15 min 焼なまし処理した Pt-Rh 素線 (熱起電力の回復率は約 80%) の X 線回折法による同定結果によると、素地の Pt と Rh を除き特定の物質 (Pt と Rh の酸化物または化合物) に対応するピークがほとんど見つからないほど、素線表面に生成した Pt と Rh の酸化物、例えば PtO, PtO₂, 及び Pt₃O₄

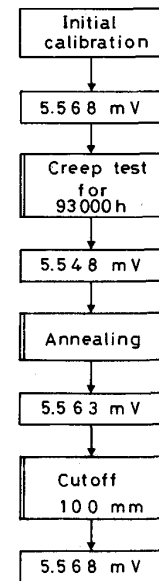


Fig. 7. Example of a calibration history for PR thermocouples used at 600°C

は蒸発してしまい、Rh₂O₃, 高温型 Rh₂O₃, 高压型 Rh₂O₃, そして Rh₂O₃ がわずかに残留する程度まで蒸発して酸化層が薄くなった結果、と考えられる。しかしながら、試験温度が 650°C 以上になると残留する酸化層が厚くなり、焼なまし処理では除去しきれなくなるので、不均質部はそのまま残る。Fig. 7 は 600°C で使用した PR 熱電対の熱起電力の回復履歴の一例を示したものであるが、焼なまし処理のみでは試験前の熱起電力が得られず、熱起電力の回復量は劣化量の約 3/4 であり、挿入深さの比 (L_d/L_i) が比が約 0.4 までの Pt-Rh 素線表面は明らかに変色していた。このように焼なまし処理により、元の熱起電力が得られないときには必ず黒ずみが残っていた。不均質度を残したまま PR 熱電対を再びクリープ試験に使用すると、劣化が加速されることがある。試みに、不均質度を示す部分 (上記の変色部分) を完全に切除した後に、再び先端を溶接して作成した熱電対では、使用前と同じ熱起電力が得られた。以上のように、熱処理後の素線表面の変色と素線の不均質度は密接な関係がある。

5. PR 熱電対の劣化量がばらつく原因の検討

クリープ試験に使用した熱電対の、同じ使用時間に対する劣化量が、大きくばらつく原因の一つとして、使用時と校正時の熱電対挿入深さの比 (L_i/L_d) の違いが考えられる。

熱電対の比較法による校正では、使用されている状態で、同じ温度分布をもつ加熱炉を用いて行うことが前提

となつている。しかし、著者らの校正では使用時の挿入深さの比に関係なく、同一の挿入深さ ($L_i=250$ mm) による温度分布としているため、使用時と校正時とでは挿入深さの比及び熱電対の長さ方向に沿つた温度分布が異なる¹⁾。このことは、単式クリーブ試験機と複式クリーブ破断試験機用熱電対とでは、使用時の挿入深さが異なるので、同じ不均質度であつても、みかけの劣化量が違って現れることを意味する。

5.1 単式クリーブ試験機に使用した熱電対

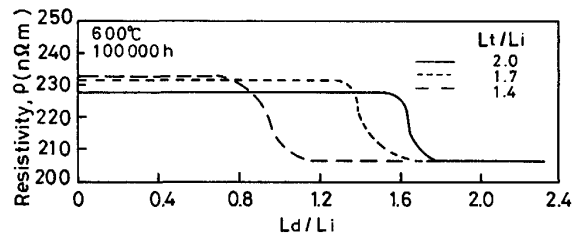
Fig. 8 は 1000°C で約 5000 h クリーブ試験に使用した (挿入深さの比は約 0.9) 熱電対の不均質度を比較したもので、○印が 80 μ V 劣化した熱電対の Pt-Rh 素線の ρ を、△印が Pt 素線の ρ を示している。同様に◇印は 11 μ V 劣化した熱電対の Pt-Rh 素線の ρ を、▽印は Pt 素線の ρ について、測温接点からの長さ方向に沿う変化挙動を示している。この図から両熱電対の加熱炉内に位置していた Pt 素線の ρ と、加熱炉外の Pt 素線の ρ_0 との間にはその差が認められない。そして均熱部に位置する Pt-Rh 素線の不均質度は両者ほぼ同じであるので、劣化量は、Pt-Rh 素線の不均質度の大きさ、及び不均質度を生じた Pt-Rh 素線が温度勾配部に占める割合の大小により定まるといえる。すなわち、大きな不均質度を持つ Pt-Rh 素線が温度勾配部全体に位置したときに、劣化は最も顕著に現れる。このことは寄生熱起電力の測定結果からも確認されている。

5.2 複式クリーブ破断試験機に使用した熱電対

5.2.1 500~600°C で使用した熱電対

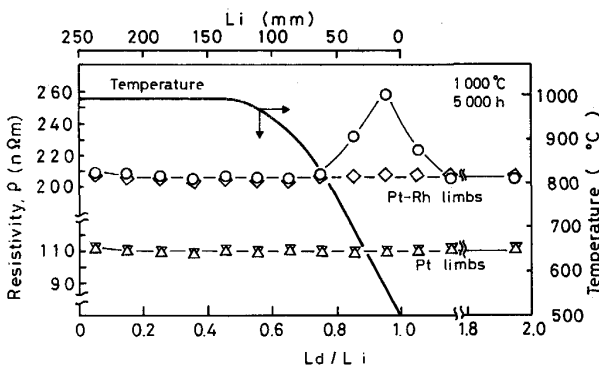
前報¹⁾でも述べたように、著者らの校正用加熱炉には、単式クリーブ試験機用加熱炉と同一形式・寸法のものを使用しているので、単式クリーブ試験機用熱電対の場合に比べて、特に複式クリーブ破断試験機で使用した熱電

対の場合は、挿入深さの比の違いによる影響が大きい。Fig. 9 は実線が 600°C、約 10 万 h、挿入深さの比が約 2.0 の ρ を、点線は挿入深さの比が約 1.7、破線は 1.4 (これらの比は著者らの使用している複式クリーブ破断試験機における熱電対の取付け位置がそれぞれ上、中、下に対応する) でいずれも約 10 万 h 使用した複式クリーブ破断試験機用熱電対の ρ の変化挙動を示している。それぞれの挿入深さの比で使用した熱電対の ρ の変化挙動は、単式クリーブ試験機に使用した熱電対のそれと同じ傾向であるが、この図における上部のプラトーからわかるように、不均質度の大きさは挿入深さの比に関係なくほぼ同じであり、その測温接点からの長さ L_d は挿入深さの比の大きい順に長くなつている。そこで校正炉における校正值 D_i と複式クリーブ破断試験機用加熱炉での使用時の挿入深さの比 (L_i/L_i) における校正值 D_m との差を縦軸に、(L_i/L_i) を横軸にとり、両者の関係を示したのが Fig. 10 で、使用時の挿入深さの比が大きい熱電対ほど校正炉で測定した劣化量が大きくなることがわかる。すなわち、使用時の挿入深さの比より小さな加熱炉で校正すると、みかけの劣化は大きくなり、同じ使用温度・時間に対する劣化量のばらつき原因とな



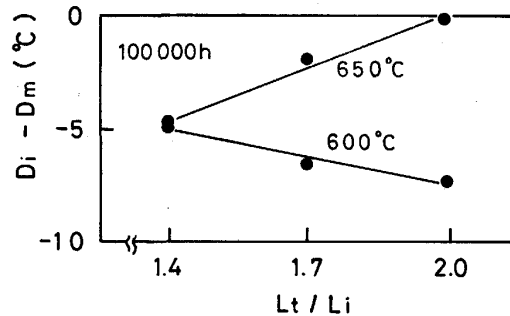
L_i : Immersion depth furnace for multiple type creep testing machine (mm)

Fig. 9. Comparison of the inhomogeneity with different immersion depth in furnace for the multiple type creep testing machines.



○, △: $\Delta E = 80 \mu$ V ◇, ▽: $\Delta E = 11 \mu$ V

Fig. 8. Effects of the temperature gradient and the inhomogeneity on the drift of PR thermocouples used at 1000°C.



D_i : Calibration drift in calibration furnace

D_m : Calibration drift in furnace for multiple type creep testing machine

Fig. 10. Effects of the immersion depth on the drift of PR thermocouples.

る。

5・2・2 650~700°C で使用した熱電対

この温度域で使用した熱電対の劣化については、Fig. 10 に示すように挿入深さの比が小さい熱電対のほうが大きな劣化量を示している。これは複式クリーブ破断試験機用加熱炉の底面より、挿入深さの比が約 1.4 (下側) で使用した熱電対に生じた、体積抵抗率が局部的に増加する不均質部 (Fig. 4) が校正炉の温度勾配部全域に位置し、挿入深さの比が大きい熱電対ほど、 ρ が局部的に増加する不均質部が温度勾配部に占める割合が小さくなるため、500~600°C で使用した熱電対の場合とは逆の劣化挙動を示したものと考えられる。

このように単式クリーブ試験機用熱電対に比べて、複式クリーブ破断試験機に使用した熱電対のほうが劣化量が大きく、かつ、ばらつきが大きいのは、 L_i/L_j が単式クリーブ試験機では約 1.0 であるのに対し、複式クリーブ破断試験機では炉内での熱電対の取付位置により、この比が 1.4, 1.7 及び 2.0 といずれも 1 より大きいためである。

6. 結 言

大気中で約 10 万 h までの長時間クリーブ試験に使用した PR 熱電対の劣化要因を明らかにするために、不均質度を体積抵抗率により定量的に推定し、更に分光分析及び X 線分析などの結果を検討し、以下の知見を得た。

(1) PR 熱電対の不均質度は Pt 素線ではほとんど生じないが、Pt-Rh 素線には明確に現れ、体積抵抗率の測定により定量的に推定できる。

(2) PR 熱電対の Pt-Rh 素線に生成した不均質部(劣化した部分)には Pt 及び Rh の酸化物の富化が認められ、それらは PtO, PtO₂, Pt₃O₄, RhO₂, 及び Rh₂O₃ (高温型 Rh₂O₃, 高压型 Rh₂O₃, Rh₂O₃) などより成っている。これらのうち高温型 Rh₂O₃, 高压型 Rh₂O₃, Rh₂O₃ は他の酸化物より密に分布しているため劣化量を支配する因子と考えられる。

(3) 熱電対は使用中に劣化するが、熱電対の挿入深さの比が 1 より小さければ、その劣化は試験温度に与え

る影響は少ない。また同じ使用時間に対する劣化量のばらつきは、使用時と校正時の挿入深さの比が 1 より大きい場合に著しい。

(4) PR 熱電対素線は 1000°C, 3~5 万 h 使用すると蒸発して劣化の部分的な原因となり得る。

(5) 焼なまし処理だけで、ほぼ元の熱起電力を示す程度に回復する試験温度は 500°C までで、それ以上の温度になると永久的な表面変色(黒ずみ)部が残るようになる。使用時の挿入深さの比が 1 の単式クリーブ試験機に使用した PR 熱電対の場合、Pt 及び Pt-Rh 素線の測温接点から約 100 mm 切除して、熱電対を再製すれば元の熱起電力値を回復する。

文 献

- 1) 伊藤 弘, 江頭 満, 宮崎秀子, 門馬義雄, 横井 信: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1944
- 2) 高田誠二: 熱管理, 18 (1966) 2, p. 14
- 3) 高井 登: 高温学会誌, 4 (1978) 1, p. 13
- 4) National Research Council of Canada: Platinum Metals Review, 23 (1979) 4, p. 153
- 5) B. BRENNER: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (1941), p. 1281
- 6) T. G. KOLLIE, W. H. CHRISTIE and R. L. ANDERSON: Journal of the Less-Common Metals, 57 (1978), p. 9
- 7) W. H. CHRISTE, T. G. KOLLIE, R. E. EBY and R. L. ANDERSON: Journal of the Less-Common Metals, 59 (1978), p. 17
- 8) C. F. HOMEWOOD: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (1941), p. 1272
- 9) 岡田辰三, 後藤良亮: 白金族と工業的利用 (1956), p. 146 [産業図書]
- 10) 高田誠二: 熱管理, 18 (1966), p. 13
- 11) D. W. RHYS: Metal Rev., 14 (1969), p. 47
- 12) 高井 登: 高温学会誌, 4 (1978), p. 11
- 13) E. H. MCLAREN and E. G. MURDOCK: 5th Symposium on Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (1971), p. 1543
- 14) R. E. BENTLEY and T. P. JONES: High temperatures-High pressures, 12 (1980), p. 33
- 15) 栗野 満: 高温・熱技術 (1981), p. 49 [東京大学出版会]
- 16) JIS C 2525, 金属抵抗材料の導体抵抗及び体積抵抗率試験方法 (1979)
- 17) JIS C 1604, 測温抵抗体 (1981)
- 18) ASTM E 220-86, Standard Method for Calibration of Thermocouples by Comparison Techniques