

論文

純金属溶融法による高温用熱電対の特性

尾出 順*¹⁾ 小川実吉*²⁾ 宮下誠一*³⁾ 後藤昌彦*⁴⁾

High-temperature characteristics of noble metal thermocouples by a wire melting method

Jun ODE, Miyoshi OGAWA, Seiichi MIYASHITA and Masahiko GOTO

Abstract Standardization of a thermocouple calibration method in the high temperature range is demanded by Japanese industries. A method, that uses the melting point of palladium(1554.8)is examined. The establishment of instrumental technology of using the melting-point temperature was made possible by the palladium wire method. To avoid ambiguity in assigning Emf to the palladium melting point, a data analysis program is developed which can determine a unique Emf from the data and can reject low quality plateaus. Reproducibility expressed in terms of standard deviation is 0.21K, which is better than previous results.

Keywords Palladium, Wire method, Uncertainty

1. はじめに

産業用の温度センサとして使用されている貴金属熱電対の、1100 以上の高温領域での校正法の確立が産業界から求められている。

銅の凝固点温度(1084.43)以上の温度領域での定点として、ITS-90(International Temperature Scale of 1990)の二次基準点にパラジウムの融解温度(1554.8)がある。従来から、この温度点を利用して貴金属熱電対の校正が行われているが¹⁾、その融解温度での貴金属熱電対の熱起電力の不確かさについては十分に評価がなされていない。

この理由には、工業用として使用されるパラジウム線の純度と融解温度における熱起電力の大小について議論されていないことがある。また、これまで誤差についての評価だけで測定値の不確かさについて、測定システム全体としてのトレーサビリティが評価されていないこと等がある。本研究では、高温領域でのパラジウム融解温度を再現性良く実現する技術の確立を目的にラボ間の比較実験をした結果と、計測システムの不確かさをより少なくするために検討した事項について述べる。

2. 実験方法

2.1 実験試料

試料のパラジウム線(以下、Pd線と略す。)には、その純度の違いと熱起電力の関係を評価するため、表1のような公称純度を持つ3社製の、4種類を使用した。

表1 Pd線の種類

ワイヤの種類	公称純度(%)	メーカー
Wire 1	99.995	A
Wire 2	99.99	A
Wire 3	99.98	B
Wire 4	99.97	C

2.2 R熱電対

Pd線を取り付ける測温接点部となる熱電対には線径0.5mm、長さ1500mmのR熱電対を用いた。また、共同研究機関とのラボ間での比較を行うため、同一ロットの素線(Pt13%Rh(+脚)、Pt線(-脚))を選択した。

2.3 R熱電対の組立て

本実験に用いた熱電対は、図1に示すような流れに従って製作した。

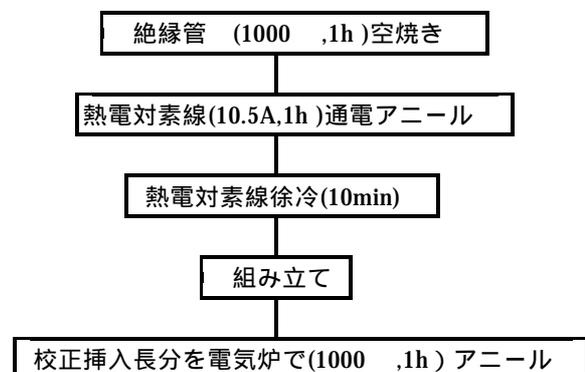


図1 実験用R熱電対の製作順序

*¹⁾ 技術評価室 *²⁾ (株)横河総合研究所

*³⁾ 石福金属興業(株) *⁴⁾ 玉川大学工学部

最初に、R 熱電対を通す絶縁管(SSA-S,長さ 600mm,2 穴)の空焼きを熱処理用横型管状炉で行った。

次にエチルアルコールで洗浄した R 熱電対用の各々の線を通電電流 10.5A でアニールを行った。その後、電流を微調整しながら徐冷した。そしてこの R 熱電対用素線を絶縁管の2つの穴にひずみを与えないように通した後、測温接点部を約 10mm 残し、他端の露出部を四つっ化工チレン樹脂チューブで被せ、熱収縮チューブで固定した。

最後に校正炉への挿入長さ分を、熱電対先端部から熱処理用横型環状炉に挿入し、1000℃、1時間のアニールを行った。これらは JIS C1602 (熱電対)の標準熱電対の組立て、および熱処理方法に準拠した。

2.4 融点実現用電気炉

パラジウムの融点温度は約 1554.8℃ と高温であるため、ヒータ線材料には Pt13% Rh 線を用いた。これを内径 30mm の炉心用材料(気密質アルミナ保護管)にトロイダル状に均一に巻き、アルミナファイバーで保温した縦型電気炉を製作した。

炉心中心部に試料挿入用の高気密質アルミナ管(内径 10mm, 外径 14mm)を設置し、上部をアルミナファイバーで断熱した。

温度制御では 1500℃ から融点温度までの温度勾配の制御が重要なことから、記録計をモニターとしたマニュアル方式にした。基本的な制御方式は 1500℃ に到達するまで炉温度モニター用の R 熱電対を使用し、その後 Pd 線を測温接点部に取り付けた実験用熱電対を炉内に挿入する方法とした。実験用熱電対の挿入位置は、図2に示す炉内の温度分布特性から、最高温度を示す位置(深さが約 230mm)になるように熱電対取付治具によって調整した。

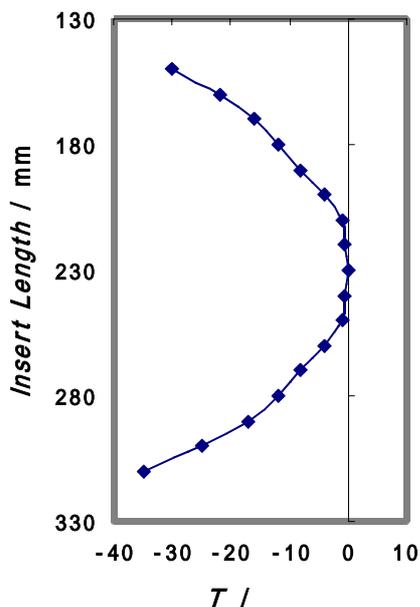
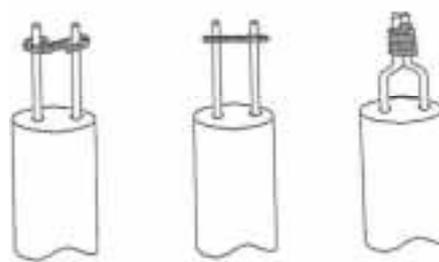


図2 融点実現用電気炉の温度分布状態

2.5 Pd線の接続方法

Pd 線の接続には、わずかな量の Pd 線で融点温度を実現し、熱平衡状態を出来るだけ長い時間保持するための接続方法が必要であり、その取付け状態の善し悪しは重要なポイントとなる。

R 熱電対の測温接点に接続する Pd 線の長さは 2 ~ 6 mm, 接続方法は水平状態になるように、図3に示すように曲げてかしめる(A)、溶接する(B)、巻き付ける(C)の3種類の方法がある。当所では曲げてかしめる方法を採用し、使用した Pd 線の長さは約 6mm である。共同研究機関は溶接する方法を用いた。この溶接方法はスポット溶接で行うため、長さが 2mm 程と量が少なく済むのと、取付け状態が一定であることが特徴である。



(A)曲げてかしめる (B)溶接 (C)巻き付ける
図3 Pd線の接続方法

2.6 融点温度計測システム

パラジウムの融点温度の測定は、図4に示すように融点温度時(プラトー)での熱電対の熱起電力を高精度デジタル電圧計(定期校正により、トレ-サビリティが確保されたもの)で測定し、コンピュータによりデータを処理し、プラトー状態を判定する。また、補助的な確認装置として記録計でプラトー状態をモニターする。基準接点には氷点式基準接点を用いた。プラトー状態での最適値の判定は、プラトー開始からの入力データ(20データ)の平均値と標準偏差を監視する方式で行った。まず最初から20データ目が入力された時から計算を開始し、

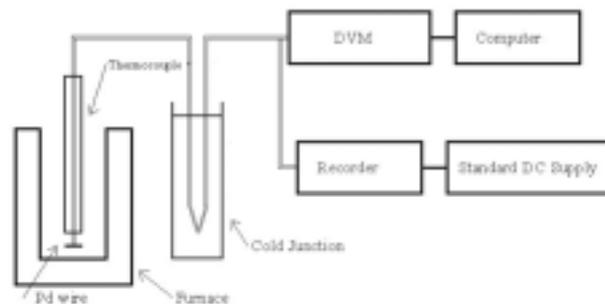


図4 パラジウム融点温度測定システム

1 データ入力されるごとに 20 データの平均値と標準偏差を連続的に計算する。そして標準偏差の値が最小となった時の平均値を採用する方式をとった。

3. 試験条件の比較

パラジウムの融点温度での熱起電力測定における測定値の信頼性を確保するため、当所と共同研究機関とのラボ間での比較実験により、試験条件の違いによる測定値の差異について把握することにした。

表2に相互のラボの試験条件の違いを示す。Pd線の接続方法とブリッジ長および測温接点露出長に差がある。また、電気炉の保護管内径も当所の炉の内径が大きいこと、測定用計器、およびプラトーの判定方法の違いが2つのラボ間での差である。また、炉の昇温速度は約1500から融点温度を実現する時のもので、電気炉温度1500までは、2つのラボ共に約6 / minで昇温させた。

表2 試験条件の比較

比較項目	都産技研	共同研究機関
Pd線接続方法	曲げてかきめる	溶接
炉昇温速度(/min)	1 /	2 ~ 3 /
測定挿入長(mm)	230	280
保護管内径(mm)	30	13
絶縁管外径(mm)	3	3
Pd線ブリッジ長(mm)	6	2
測温接点露出長(mm)	8	4
校正炉発熱体	Pt13 % Rh	Pt13 % Rh
測定用計器	DVM,3458A	DVM,7563
プラトー評価方法	測定値の標準偏差	温度勾配

4. 実験結果

上記のような試験条件においてプラトーを実現し、Pd線の融点温度を測定した。図5にWire1の試料でのプラトー状態を示す。図に示すように本方法での平均的なプラトー持続時間は50~70秒であった。測定は4種類の試料について各5回実施した。融点温度実現後、R熱電対

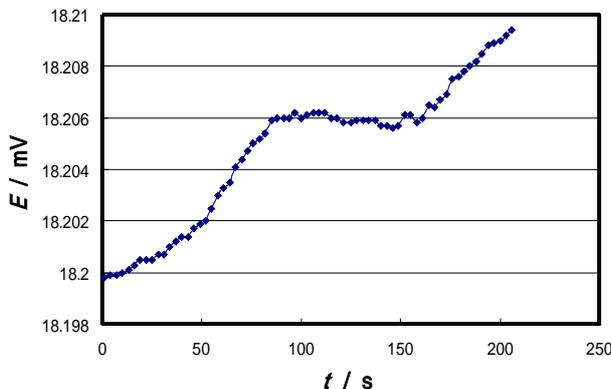


図5 パラジウム融解温度の測定例(Wire1)

の測温接点素線部に溶けたパラジウムが付着する。このため1回の実験終了毎にR熱電対の先端部から約10mmを切り落とし、新たにPd線を取付ける。Pd線の取付け状態や付着物によりプラトー曲線に微妙な差が出るため、1回毎に新品の状態に戻す作業が必要である。

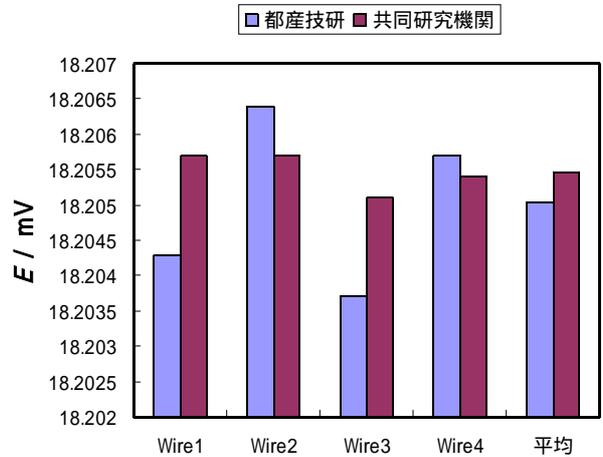


図6 各Pd線の熱起電力値の比較

図6は当所と共同研究機関での各試料のPd線融解温度での熱起電力値である。これらの値は表2の試験条件に従って2つのラボで実施したそれぞれの試料の各5回測定の前平均値である。測定値の標準偏差は当所では1.25 μV、共同研究機関では0.95 μVであり、Pd線の接続が一定状態で取付けられる溶接方法が安定している。

測定値の差は各試料共に若干の相違はあるが、全体の平均値でも0.5 μVと、すべての試料が不確かさの範囲内(6.6 μV(当所), 7.4 μV(共同研究機関))で一致していることが確認できる。また、このように測定条件が異なる状況で2つのラボ間においてPd線の融解温度でのプラトーを実現し、熱起電力を再現性良く、測定することが出来た。この結果、異なる試験条件下で同一試料の特性を評価出来た。また、条件の違いによるラボ間での測定値の差は次に述べる不確かさの範囲内であった。5. 不確かさの評価²⁾

この溶融時の熱平衡状態のプラトーは数十秒程度と短時間である。また、完全な熱平衡状態が得られないことが多いため、測定値の信憑性の判定が重要となる。

表3は校正結果に対しての不確かさで、不確かさを4項目に分け、各項目の要因とその値の大きさを示す。

各要因の定義については以下のように評価方法を統一して実施した。

(1) デジタル電圧計

(A) 校正値: 校正証明書の拡張不確かさを包含係数で除した値。

(B) 安定性: 18mV 近傍の前回校正値との差を√3で除した値。

(C)分解能：使用レンジでの分解能を $\sqrt{3}$ で除した値。

表3 校正結果の不確かさ

項目	要因	都産技研	共同研究機関
デジタル 電圧計	校正値/ μV	1	2.25
	安定性/ μV	0.6	1.70
	分解能/ μV	0.06	0.06
配線	寄生熱起電力/ μV	1	1.5
基準接点 温度	校正値/ μV	0.05	0.1
	安定性/ μV	0.05	0.05
	再現性/ μV	-	-
測温接点 温度	安定性/ μV	1.0	1.0
	再現性/ μV	2.5	1.0
	プラトー判定/ μV	1	-
合成標準不確かさ / μV		3.3	3.7
拡張不確かさ (K=2) / μV		6.6	7.4

(2)配線

(A)寄生熱起電力：基準接点のCu線を短絡した状態での寄生熱起電力の変化を $\sqrt{3}$ で除した値。

(3)基準接点温度

(A)校正値：基準接点温度の測定用温度計の校正値の標準不確かさ。

(B)安定性：使用時間中における最大変化幅を $\sqrt{3}$ で除した値。

(4)測温接点温度

(A)安定性：プラトー状態での標準偏差の平均値。

(B)再現性：4本のPd線の測定値の標準偏差の平均値。

このような条件に従って、不確かさを評価した結果、当所の拡張不確かさは6.6 μV 、共同研究機関の拡張不確かさは7.4 μV となった。この値は温度換算でそれぞれ約0.48、0.53に相当する。

表3から、相互のラボでの合成標準不確かさの値に影響している要因を抽出すると、当所ではPd線の取付け時での不均一性から生じる再現性、共同研究機関ではデジタル電圧計の上位機関からの校正の不確かさが、その値に影響している。この点を相互に補完した計測システムを構築すれば、拡張不確かさの値を4.7 μV (温度換算で0.34)まで低減することが可能となる。

表4 校正値の比較

Pd線	校正値 (mV)	
	都産技研	共同研究機関
Wire1	18.204 3	18.205 7
Wire2	18.206 4	18.205 7
Wire3	18.203 7	18.205 4
Wire4	18.205 7	18.205 1
平均値	18.205 0	18.205 5

6.まとめ

純金属のパラジウム線を溶融して熱平衡状態のプラトーを実現し、約1554.8の高温度領域でのR熱電対の校正技術の確立を目指した。また、測定値の信頼性の確保と試験条件の違いによる測定値のバラツキを評価する目的でラボ間比較を行った。

この結果、パラジウムの融点温度を再現性良く実現することが可能となった。また、測定の不確かさの評価から、相互のラボでの校正値が不確かさの範囲内で一致し、表4に示すように校正値の信頼性を確保することが出来た。

また、Pd線の純度については、Wire1,Wire3,Wire4についてGDMS(Glow Discharge Mass Spectrometric)法によって、69元素で分析した結果を表5に示す。

表5 Pd線の分析結果

Pd線 元素	Wire1 (ppb)	Wire3 (ppb)	Wire4 (ppb)
Fe	9600	1800	3400
Cu	210	12000	850
Rh	110	110	46000
W	< 2	450000	7
Au	4400	750	7600
Pt	1100	15000	1600
分析後純度	99.9984 %	99.9518 %	99.99 %

この結果、先に示したメーカーでの公称純度とは若干の差異が見られた。また、不純物の元素の種類と割合も線材ごとに異なるため、現段階では融点温度での熱起電力値と素線の純度の関係については明確にすることは出来ず、今後の検討課題となった。しかし、これらの成果を基礎として、貴金属熱電対による高温度計測の高精度化をさらに進めていきたい。

参考文献

- 1) 高温測定の標準化研究，日本学術振興会，製鋼第19委員会第2分科会，昭和63年11月
- 2) 計測における不確かさの表現のガイド，飯塚幸三，日本規格協会

(原稿受付 平成13年7月31日)