

金・白金熱電対の特性改善

佐々木 正史^{*1)} 後藤 昌彦^{*2)}

Improvement of the Characteristics of Au/Pt Thermocouples

Masashi Sasaki^{*1)}, Masahiko Gotoh^{*2)}

Thermocouples are widely used in many industrial fields. Platinum rhodium alloy thermocouples have been used as standard thermocouples for many years. However these drift significantly, due to selective oxidation of the rhodium component in a high temperature environment. Among currently available thermocouples, although Au/Pt thermocouples are most accurate in terms of repeatability and stability, fragility of their stress relieving coil sometimes limits the fields in which they can be usefully applied. In this study, the improvement of ruggedness of Au/Pt thermocouple was attempted by eliminating the stress relieving coil. Stability of the improved Au/Pt thermocouple was achieved to within 20mK at silver fixed point after 600 hours exposure to high temperatures up to 960 °C. Its immersion profile is improved to within 12mK over 100mm measured in a silver fixed point cell. This profile is as good as that of a conventional Au/Pt thermocouple with stress relieving coil and is far better than that of a platinum rhodium alloy thermocouple.

キーワード : Au/Pt 熱電対, ループ構造, 安定性の改善

Keywords : Au/Pt thermocouple, Loop structure, Stability improvement

1. はじめに

温度標準の体系は 1990 年国際温度目盛(ITS-90)によって規定されている。その中で 17 の定義定点, さらに補間計器としては, 銀の定点(962°C)までは, 白金抵抗温度計(SPRT), それ以上の高温度域では放射温度計が定められている。一方, 産業界の現場で, 最も多く用いられている温度センサは熱電対であり, その中で標準用熱電対としては, R 及び S 熱電対が一般的である。しかしながら R 及び S 熱電対は, 高温下において素線に使用している白金ロジウム合金内のロジウム成分が選択酸化を起しそれが原因となり, 熱起電力のドリフトが生じている事が分かっている⁽¹⁾。過去の研究により R 熱電対において 960°C に 300 時間曝した結果, 約 200mK ドリフトすることが確認されている⁽²⁾。

そのため, 高温測定技術の需要も高まっている昨今では, 更にドリフトの小さい熱電対の開発を目指し, 研究が盛んに行われている。近年では, 貴金属である Pd, Pt, Au を用いた熱電対が開発され, また最近標準用として金・白金熱電対が国際規格 IEC-62460 に制定された。

そこで本研究では, 今後普及が見込まれる新しい標準用熱電対である金・白金熱電対について新たな構造提案による特性改善を試みたのでその結果を報告する。尚, 本研究は当初, 玉川大学で行った研究を当センターにおいて継続したものである。

2. 金・白金熱電対

金・白金熱電対は, 高純度の金と白金の素線で組み立てられた熱電対であり, 高温での変質も小さく, 長時間にわたり安定した測定が可能なことが特長である。

白金抵抗温度計に次ぐ良い特性を持っており, NRC(カナダ)の McLaren と Murdock や, NIST(米国)の Burns と Strouse らによって, 研究が重ねられてきた⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。また, 最近では校正の不確かさが 1000°C で 30mK 以内であるという製品も市場に出回っている。

3. 特性評価方法

本研究では, 特性評価として曝露特性試験及び不均質特性試験を行い, 金・白金熱電対を評価した。

曝露特性試験は, 曝露用電気炉を用いて約 960°C で連続 600 時間曝露を行い, この間約 200 時間毎に銀の定点温度を実現し熱起電力を測定し, その時のドリフトを観測した。

不均質特性試験は, 銀の定点温度を実現し, あらかじめ定点セルの底に設置しておいた熱電対を 10 分毎に一定間隔(30mm)ずつ引抜きと挿入を交互に行い, 熱起電力を観測し, セルの底位置を基準とした熱起電力の偏差を測定した。

^{*1)}製品化支援室

^{*2)}玉川大学 学術研究所

4. 特性改善のための課題

金・白金熱電対は、現在多く用いられている標準用の R 及び S 熱電対に比べ酸化等の影響を受けにくいと、長期間の使用においてもドリフトが小さく安定性に優れている。その一方で、金と白金の熱膨張係数の違いにより、高温時に+脚、-脚の素線間に応力が加わり、それが不均質の原因となり付加起電力の発生へと繋がる。この現象はディフレンシャルエクスパンションと呼ばれている。

そこで金・白金熱電対の特性改善のために解決すべき構造上の問題点が2つ挙げられる。

4.1 応力緩和コイルの脆弱性 以前より金・白金熱電対の特性を構造によって改善する方法はいくつも試みられてきた。実際、NISTを始め、海外で既に製品化されている金・白金熱電対に採用されているのが、测温接点に応力緩和コイルを取り付け、素線同士が与え合う応力の緩和を狙った構造のものである。しかしながら、応力緩和コイルを取り付けた場合、高温への多数回のヒートサイクルによって、先端のコイルが変形し、場合によっては断線してしまうこともある。960℃で166時間の曝露、その間に約30時間おきに計5回のヒートサイクルを加えた結果、コイルが絡むことが確認されている⁽⁵⁾。

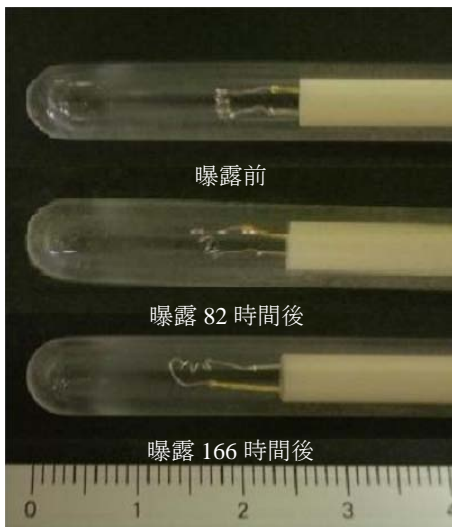


図1. コイルの経時変化

株式会社チノー及川氏撮影

4.2 素線固定での特性の低下 熱電対素線を温度勾配が大きい位置で固定してしまうと、特性が低下することは以前より知られていた⁽¹⁾。素線が高温に曝されると熱膨張により応力が加わるため、その際に素線を固定すると歪みが生じてしまい、付加起電力の発生原因になるというものである。

現在、一般的に純金属熱電対へ使用されているコイル付構造であれば温接点側で熱膨張への対策がなされているために、ハンドル部等で素線を固定しても特性への影響は少ないと考えられるが、4.1で述べたような問題があるために別の方法の提案が必要である。

そのため脆弱性のあるコイルを用いず、温接点側で熱膨

張への対策を行う方法として、特に熱膨張が大きい金線をスパイラル状にして、白金線との熱膨張の差に対応する方法や、先端にコイルではなくU字のブリッジを取付ける方法なども研究もされている⁽⁶⁾。

素線が固定されていないと、熱電対の使用上、必然的に起こるケーブルの引き回しが、付加起電力の発生へ繋がってしまう。特に温接点側の温度勾配が加わる部分への歪みは、熱起電力へ顕著に影響を及ぼすことになる。そのため素線を固定することによって機械的強度が増し、熱起電力への影響を避ける方法が望まれる。

5. ループ金・白金熱電対

金・白金熱電対の熱起電力の特性改善のためには、4で述べたような課題があるため、本研究で試作したループ型の金・白金熱電対は、金線と白金線を直接溶接して温接点を形成し耐久性を持たせた。そして、素線をハンドル内部でループさせることにより、付加起電力を軽減させる方法を提案した。これにより素線に自由度をもたせ、熱膨張によって温接点側からの力が加わっても素線が受ける歪みを軽減できる構造となっている。この構造で効果が得られれば素線をハンドル上部で固定する事ができるため使用時における機械的強度も増し、実用的な構造が実現できる。

図2は、試作したループ金・白金熱電対の構造図である。ハンドル内部では、素線の自由度を確保し、図3のようにテフロンセパレータで二層構造にし、素線同士の絶縁を施した。ハンドルの材料は絶縁、耐熱、強度の面からベークライトを使用した。

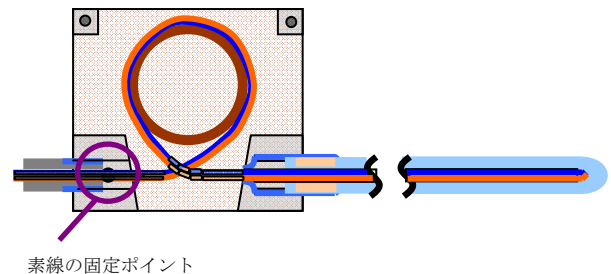


図2. ループ金・白金熱電対の構造

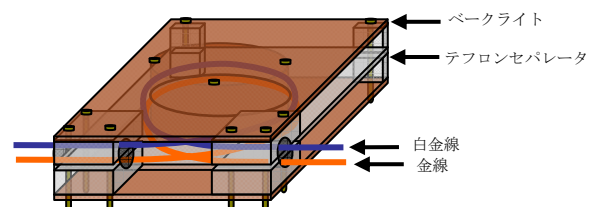


図3. ハンドルの内部構造

6. 熱電対の試作

試作した金・白金熱電対に使用した素線及び材料を、表1に示す。

表1. 金・白金熱電対の構成材料

	純度	熱処理(洗浄)	熱処理時間
金線	99.999%	圧力制御型ヒートパイプによるアニール	970°C,10h
白金線	99.995%	通電アニール	1300°C,10h 空孔処理 450°C,5h
絶縁管 (7ホリ)	99.7 %	空焼き	970°Cで 5h
保護管 (高純度石英)	99.8 %	スチーミング 空焼き	5h 970°C,5h

素線のアニールは可能な限り均一な温度で行うことが望ましい。そのため今回、金線のアニールは、均熱性に優れている圧力制御型ヒートパイプを用いて、970°Cで10時間行った。使用したヒートパイプは均熱域が440mmの範囲で2°C以内の安定度であったため、使用した素線1600mmを長さ約420mm、外径2.3mm、内径1.5mmの高純度石英ガラス管4本に通し折りたたみ、その全体を外径9mm、内径7mmの石英保護管に通し均熱域に入るようにし、アニールを行った。白金線は、通電アニールを行い1300°Cで10時間、空孔処理を450°Cで5時間行った。

絶縁管は970°Cで5時間空焼きを行い、保護管はスチーミングによって表面及び内側を洗浄し、その後970°Cで5時間空焼きを行った。

また基準接点の導線には、表面の酸化の影響を受けにくい金メッキ線を用いた。導線は銅素線の組成のわずかな不一致によって引き起こされる熱起電力を最小にするために、1つのスプールから切り取られた物を使用した⁽⁶⁾。

7. 熱起電力測定システム

熱電対の評価に当たり図4のような装置を用いて熱起電力を測定した。電気炉にはヒートパイプ内蔵型であるHart9115を用いて銀の定点温度を実現した。基準接点槽としては、三重点セル保持槽のFluke7312を用いた。この基準接点槽の安定性・再現性の評価は2.7mk(k=1)である⁽⁷⁾。デジタルボルトメータにはDatron1271を用いて熱起電力を測定し、GPIBを介してPCで自動計測を行った。



電気炉 :Hart 9115
Control panel: Bob S619p



恒温槽:Fluke7312



DVM : datron1271

図4. 使用機器

8. ループタイプの測定結果と考察

特性評価試験に際して、本研究で試作したループタイプ (Loop Type) の他に構造の異なる①通常の熱電対と同様の構造を持っている熱電対(Normal), ②純金属熱電対の一般的な構造である温接点にコイルが取り付けられている熱電対(Coil Type)の2種類の熱電対を評価し、比較を行った。尚、Coil Typeの評価については、平成17~18年に玉川大学と株式会社チノーとの共同研究で得られたデータを使用した。

8.1 曝露特性試験 曝露特性試験結果を図5に示す。600時間の曝露を行った結果、Normalのドリフトが大きかった。Coil TypeとLoop TypeについてはどちらもNormalと比べ、ドリフトが大きく押さえられていることが分かる。特にLoop Typeのドリフトは小さく20mK以内であった。この結果より曝露特性試験において熱電対の構造による特性改善が見られる事が分かった。比較的曝露の初期にドリフトが見られるのは素線への機械的歪みを全く与えずに熱電対を作製することは出来ないため、組立て時に発生する素線への歪みが影響した結果であると考えられる。

8.2 不均質特性試験 不均質特性試験結果を図6に示す。曝露特性試験同様にNormalの不均質が大きい結果となった。これはディファレンシャルエキスパンションの影響を大きく受けている事が原因と考えられる。次にCoil Typeは、Normalと比較すると大きく不均質が抑えられていることが分かり、コイル構造が素線間の応力を軽減する効果がある事が確認できた。またLoop Typeも、Coil Type同様にディファレンシャルエキスパンションの影響が抑えられていることが分かる。特にLoop Typeは、100mmで12mK以内の不均質であり、Coil Typeと比べても長い距離において不均質が抑えられている事が分かった。また同じく図6において銀点セルから熱電対の引き抜き(W: Withdrawal), 挿入(I: Insertion)を行った結果より、熱電対の引き抜き, 挿入の特性を比較して見るとわずかなヒステリシスしか観測されなかったため、熱履歴等の影響を受けにくい事を確認できた。

8.3 銀点での再現性の評価 本研究で新たに試作したLoop Typeについて再現性を評価した。評価方法は、定点温度を連続で実現する方法を採用した⁽⁸⁾。プラトー実現後、15分後からの熱起電力を1回/minで測定し60分間の平均値を1点の値とし、これを5回繰返した。結果を図7に示す。

この時の再現性は次式

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \dots\dots\dots (1)$$

を用いて平均値の標準偏差を算出し、その結果は1.8mKであった。

9. まとめ

本研究において、試作したループ金・白金熱電対と構造の異なる他の2種類の金・白金熱電対と比較した結果、構造が特性に影響を与える事が検証でき、構造次第では特性改善に繋がる事が分かった。新たに試作したLoop Typeにおいて、曝露特性試験ではドリフトを小さく抑えることが出来た。また不均質特性試験でもCoil Typeより長い範囲において不均質の影響を抑えることが出来た。この結果より、脆弱性の無い構造での特性改善が実現できた。今後は更にドリフトの少ない特性を目指すための改良を行い、製品化等に向けた技術支援に繋げたい。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、写真及び参考データを使用させて頂きました株式会社チノー及川氏に感謝いたします。

(平成20年7月4日受付, 平成20年8月8日再受付)

文 献

- (1) McLaren E.H., Murdock E. G. : "The Pt/Au Thermocouple" NRCC Report 27703, 1987.
- (2) Haruhiko NUMAJIRI, Hideaki OGURA, Masaya IZUCHI and Masaru ARAI : Emf Changes of the Pt/Pd Thermocouples at the Freezing Point of Silver SICE Annual Conference, pp-1166~1169 (2003).
- (3) Gotoh M., Hill K. D., Murdock E.G. "A Gold/platinum thermocouple reference table" Rev. Sci. Instrum, 1991, **62**, 2778-2791
- (4) Burns G. W., Strouse G. F., Liu B. M., Mangum B. W. : "Gold versus platinum thermocouples: performance data and an ITS-90 based reference function", In Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 6 (Edited by J.F.Schooley), New York, American Institute of Physics, 1992, pp.531-563.
- (5) Gotoh M., Oikawa H. : In Proc. 18th IMEKOWorldCongress, DEVELOPMENT OF DURABLE GOLD PLATINIUM THERMOCOUPLES 2006.
- (6) Dean C. Ripple, George W. Burns : NIST Special Publication 260-134 Standard Reference Material 1749: Au/Pt Thermocouple Thermometer
- (7) 沼尻治彦, 佐々木正史, 尾出順 : 「熱電対基準接点用としての恒温槽の不確かさ評価」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター, 平成19年度研究報告, 第2号, p.2-5(2007).
- (8) H. Ogura, H. Numajiri, K. Yamazawa, J. Tamba, M. Izuchi, and M. Arai : 「Effects of Heat Treatment on the Inhomogeneity of the Pt/Pd Thermocouple at the Cu Freezing Point」, temperature : Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol.7, Edited by Ripple D.C., Chicago, pp485-489.2003.

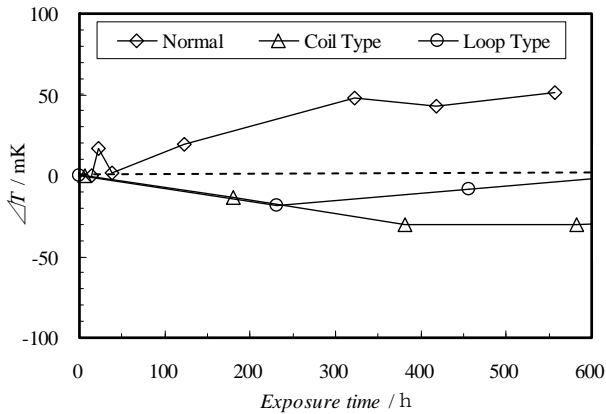


図5. 曝露特性試験

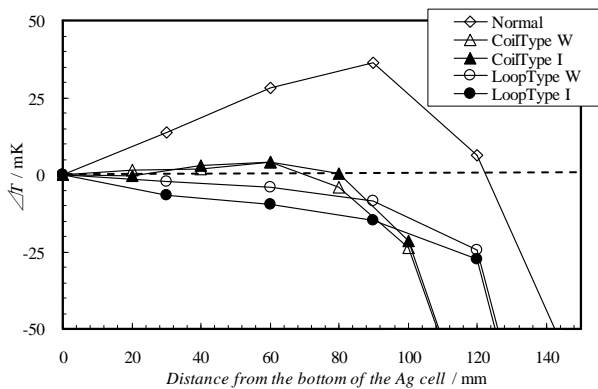


図6. 不均質特性試験

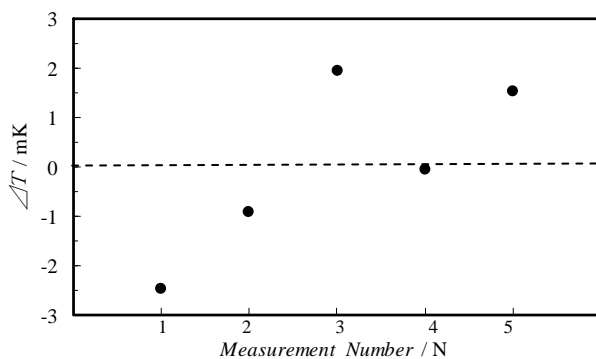


図7. ループタイプの銀点での再現性