

酸化物分散強化白金熱電対 (TEMPLAT™)の開発

浜田登喜夫* 山 嵯 春 樹* 児 玉 武 臣*

1. はじめに

マイナス脚が純白金からなる Type R や Type S 熱電対は、しばしば高温下での使用中に断線する。この断線は殆どが白金側で起こる。理由は単純で、純白金の高温クリープ強度が極めて低いからである。室温での白金の破断応力は約 150 MPa である。しかしながら、1400°C・100時間でのクリープ破断応力は僅かに 2 MPa である⁽¹⁾。

使用時におけるマイナス脚(Pt 側)の典型的な破断例を図 1 に示す。(a)はネッキングを伴う延性的な粒内クリープ破断であり、(b)は粒界での脆性的なクリープ破断である。使用条件により何れの破壊様式も存在するが、高温・長時間での使用に伴い二次結晶成長が起こり、結晶粒界が素線径を横断した、いわゆる Bamboo Structure を形成した後に粒界で破壊する(b)の形態での断線が、実際の使用現場では非常に多い。

2. 開発技術

白金の高温クリープ強度を改善する目的で、酸化物分散強化材(以下 ODS 材と記載する)が開発され、主に硝子溶解用

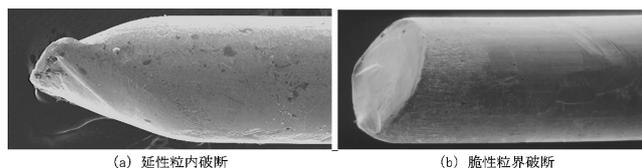


図 1 典型的な熱電対素線(Pt 側)の断線箇所の外観。

* 田中貴金属工業株式会社伊勢原工場 温度計校正室：1)室長
Oxide Dispersion Strengthened Platinum Thermocouple; Tokio
Hamada, Haruki Yamasaki and Takeomi Kodama (Tanaka
Kikinzoku Kogyo K.K.)
2012年10月26日受理

の白金装置に使用されて来た。これは既に30年以上の歴史がある⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これらの材料は高温クリープ強度の向上が目的で開発されたもので、更に別の特性(熱起電力特性)が要求される熱電対用素線には使用できない物であった。

一方白金系熱電対も、最初に作製し温度測定に用いたのは、化学の教科書にルシャトリエの法則として登場するフランス人のルシャトリエであり、こちらも100年を越える歴史がある。

また現在は世界的な規格化が進んで、国際的には国際電気標準会議(IEC)の規格として⁽⁶⁾、国内的にはほぼ国際規格そのままの JIS C 1602 として標準化された温度センサーである。これらの規格に掲載されているのは、あくまでも熱電対としての熱起電力特性であり、金属材料として見た場合の個々の素線についての規格(制約)は、特に既定されていない。このため、実際に使用される白金の純度等の詳細仕様は、どのメーカーも露わには公表していない。

但し、実際に製造しているメーカーの立場から見れば、一定レベルの品質(熱起電力特性)を持った熱電対素線を継続的に製造し続けるには、高純度白金素材(公称純度99.999%以上。いわゆる 5N 材)を用いない限り困難である。

先に挙げた硝子溶解装置に用いられる ODS 白金材は、各社詳細工程は異なるが、公表されている文献(1)-(5)等を見る限りでは、酸化物を分散させる際、母材の白金中にも分散材の金属元素が固溶体の形で微量ではあるが、混入或いは残留する可能性のあるものである。このため、仮に出発原料として高純度の白金を用いたとしても、これら微量添加元素による白金母材の汚染により、熱電対としての性能は期待出来るものではない。

すなわち今回の主要な開発技術としては、白金母材を汚さずに酸化物を微分散させる事、に尽きる。

3. 開発品の諸特性

(1) 熱起電力特性

図 2 に Type R 熱電対の定点測定結果を示す。この熱電対

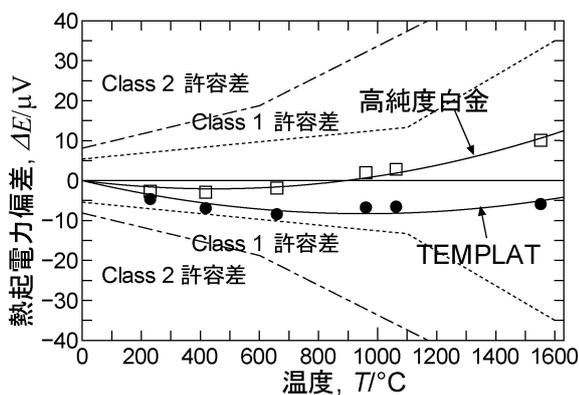


図2 マイナス脚に高純度白金と TEMPLAT を使用した Type R 熱電対の熱起電力.

のマイナス脚には、通常の熱電対として用いられる ODS 材 (以下 TEMPLAT と記載する) にする前の高純度白金線と TEMPLAT を用い、錫点、亜鉛点、アルミ点、銀点、金点、パラジウム点の各温度定点を測定したものである。横軸は温度で、縦軸は IEC (JIS C 1602 と同じ) の規準熱起電力表からの偏差を示している。表中の四角印が高純度白金の値で、黒丸印が TEMPLAT の値である。いずれも IEC クラス 1 の規格を満たしている。

なお本熱電対のプラス脚には、通常の Type R 熱電対で使用される白金ロジウム 13% 合金線が用いられた。TEMPLAT を使用した熱電対の熱起電力は、高純度白金を用いた場合よりも若干低い。このことから、母材白金中に固溶した微量不純物 and/or 分散粒子に捉えられた微小な歪 (転位) が存在しているかもしれない事が推測される。しかしながら測定された値は、通常の工業用途で用いるのであれば、十分なレベルである。

本測定に用いた白金線は電気的な純度評価のため、水の三重点とガリウムの融点での抵抗比 $W(\text{Ga})$ も測定している。金属材料の分野で行われる液体ヘリウム (4.2 K) と室温 (或いは氷点) での抵抗比 (残留抵抗比) 測定と評価項目としては同じである。温度計測の分野では、1990 年国際温度目盛が定める補間用白金抵抗温度計の条件として $W(\text{Ga}) \geq 1.11807$ が定められているため、こちらの評価が通常純度評価として用いられる。

測定結果は母材が 1.11804、TEMPLAT が 1.11790 であった。これらの値は 1.11807 より僅かに低い。熱電対用素線としては十分なものである。

熱起電力の焼鈍温度依存性の結果を図 3 に示す。横軸と縦軸は図 2 と同じである。焼鈍は、素線に直接通電加熱する方法で行い、通電電流 14 A で約 1700°C、13 A で 1550°C、12 A で 1400°C と推定している⁽⁷⁾。高温で焼鈍された場合は、熱起電力はクラス 1 の規格を満たしている。しかしながら、焼鈍温度が低くなっていくと、熱起電力もまた減少する。12 A の焼鈍ではクラス 2 の規格からも外れている。この結果は、TEMPLAT では高温クリープ強度が向上したその代償(?)として、加工歪を除去する為に、純白金よりもより高温が必要なる事を示している。また、この事は分散粒子が歪 (転位) 除去を妨げる事に寄与している事を強く示唆している。

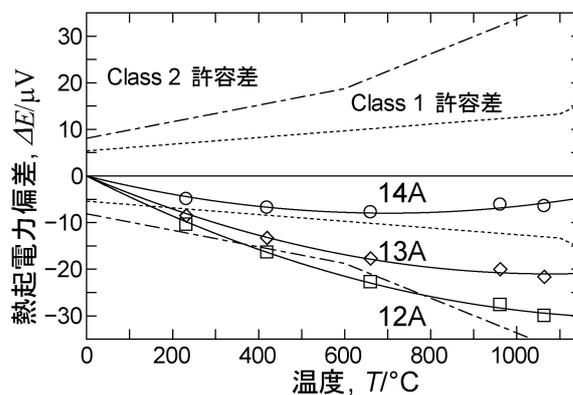


図3 TEMPLAT における熱起電力の焼鈍温度依存性.

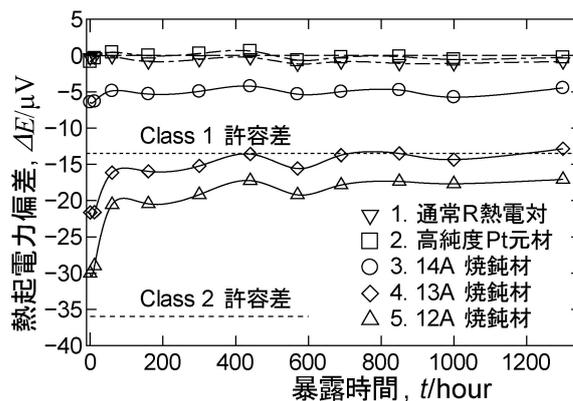


図4 金点での熱起電力の長期安定性.

(2) 熱起電力の長期安定性

熱起電力の長期安定性を評価するため、5 種類の白金線 (TEMPLAT を含む) を Type R 熱電対のマイナス脚として組み立てた。1 対目は別ロットの通常の Type R 熱電対であり、これは定点測定時を除いて高温には曝されていない。2 対目は本 TEMPLAT の基材である高純度白金である。これは他の TEMPLAT と共に 1400°C の雰囲気曝された。これらの 2 対の高純度白金線を用いた熱電対は比較対照用である。3 対目は 14 A で焼鈍された TEMPLAT である。この初期熱起電力はすべての定点でクラス 1 を満たしていた。4 対目は 13 A で焼鈍された TEMPLAT である。この初期熱起電力はすべての定点においてクラス 1 から外れていたがクラス 2 内には入っていた。最後は 12 A で焼鈍された TEMPLAT である。この熱起電力値は亜鉛点とアルミニウム点でクラス 2 から外れていた。

この 5 対の内、1 対目を除いた 4 対は 1400°C で所定の時間焼鈍した後、それぞれの安定性を確認する為に定点測定を行った。1 対目のみ他 4 対が 1400°C に曝されている間、室温に置かれていた。

図 4 に 1400°C 暴露後の金点での熱起電力変化を示す。熱起電力は 13 A と 12 A という比較的低温で焼鈍された TEMPLAT の場合、初期には徐々に増加し、その後は飽和した。この現象は歪の開放と強く関連していると思われる。アルミニウム点と錫点についても金点と同じタイミングで測

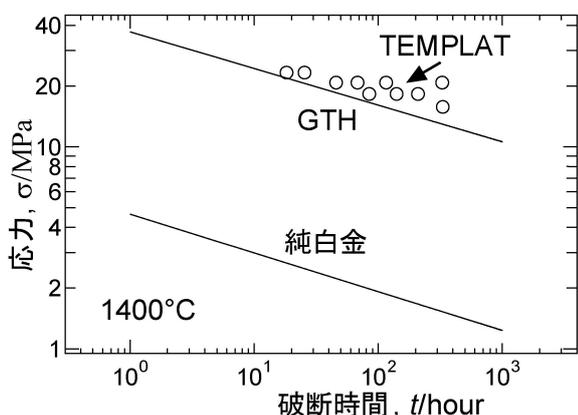


図5 高純度白金、従来の ODS 材(GTH)、今回作製した TEMPLAT の初期応力とクリープ破断時間の比較.

定したが、これらの測定も金点と同様の傾向を示した。

14 A で焼鈍された線は、初期に僅かの熱起電力変化が確認された。もちろん変化は好ましくないが、確認された変化は非常に小さい上に、理論的にこの変化は応力の開放によって起こると推測されることから、純白金を使用した熱電対と同じ熱起電力で飽和するはずである。従って、実用材としての問題は無いと考えられる。

(3) 高温クリープ特性

図5に今回開発した TEMPLAT と高純度白金、従来の ODS 材(GTH)を比較するために、1400°Cにおける初期応力とクリープ破断時間の関係を示す。縦軸は初期応力、横軸はクリープ破断時間を示している。

グラフ中の実線はこれまでの実測結果の最小自乗近似によって得たものであり⁽¹⁾、直径 0.5 mm の新しい TEMPLAT の結果は白丸でプロットしてある。TEMPLAT は同じ破断時間でみると、純白金より数倍から一桁破断応力が上がっている。

図6に高純度白金と今回の TEMPLAT 並びにクリープ試験後の典型的な断面組織を示す。紙面左右が線の長手方向である。TEMPLAT は高純度白金とは完全に異なる組織を持っており、線の長手方向に細長い結晶が観察された。このような組織は、白金に限らず他の金属(合金)基 ODS 材でも見られるものである。1400°Cのクリープ試験後でも、TEMPLAT の組織に変化は認められず、従来から悩まされていた断線の主要原因となる Bamboo Structure は、TEMPLAT では形成されない。

4. ま と め

新しい ODS 材(TEMPLAT)を熱電対用として、高純度白金から製造した。この TEMPLAT は高い高温クリープ強度を示し、Type R や Type S 熱電対のマイナス脚として適用可能である。本製造プロセスで作製された TEMPLAT を用いた熱電対は IEC(JIS C 1602)クラス1の規格を満たすものである。

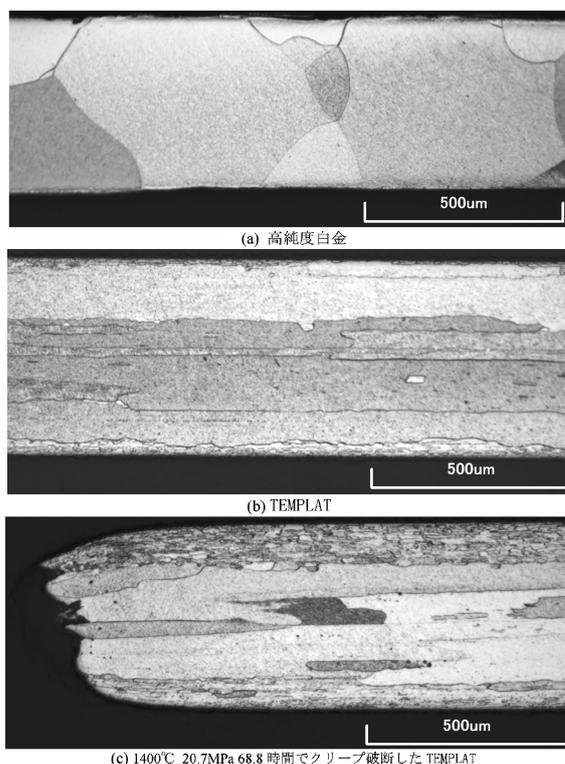


図6 高純度白金と今回の TEMPLAT の焼鈍後、並びにクリープ破断後の断面組織比較.

熱電対への TEMPLAT の適用は、工業用途での高温下における熱電対破断の減少に大いに寄与するものと期待される。

なお本 TEMPLAT を用いた R 熱電対は、実際の製造現場での評価にサンプル出荷継続中である。今から何年後には、R や S 熱電対と云えば切れにくい ODS 材(TEMPLAT)を Pt 側に使った物が普通となる事を夢見ている。

5. 特 許・論 文

本熱電対の詳細に関しては、2012年3月に行われた The 9th International Temperature Symposium⁽⁸⁾で発表しており、関連する特許も国内外に出願済である。

また、商品名の TEMPLAT™ は商標出願中である。

文 献

- (1) K. Maruyama, H. Yamasaki and T. Hamada: Mater. Sci. Eng. A, (2009), 510-511, 312-316.
- (2) G. L. Selman, J. G. Day and A. A. Bourne: Platinum Metals Review, 18(1974), 46.
- (3) G. Hammer, D. Kaufmann und M. Clasing: Metallwissenschaft und Technik, 35(1981), 531.
- (4) H. A. Jansen and F. A. Thompson: Glastechn., 65(1992), 99.
- (5) A. Fischer, D. Freund and A. Behrends: Precious Metals (1998), International Precious Metals Institute, 333.
- (6) Thermocouple, IEC 584-1 Part 1 & IEC 584-2 Part 2.
- (7) G. A. Slack: J. Appl. Phys., 35(1964), 33.
- (8) T. Hamada, H. Yamasaki and T. Kodama: Temperature Its Measurement and Control in Science and Industry, 8, in Press.