

技術情報

連続测温プローブQ & A



日本サーモテック株式会社

2006/9/20 作成

Copyright (C) 2006 Japan Thermo Tech co.,. All rights reserved.



目次

連続測温プローブQ & A

I. 熱電対編 p1

- Q1: 連続測温用のプローブの構造は？
- Q2: 熱電対が異常温度や断線をするメカニズムを教えてください。
- Q3: 補償導線とは何ですか？
- Q4: 端子ボックスにエアを入れていますが、理由は？
- Q5: もし、端子ボックスの温度が想定している温度より高くなったら大きな誤差になるのでは？
- Q6: エアを熱電対先端部分まで流していますが、メリットとデメリットを教えてください。
- Q7: Q6 でスラグラインが高温のとき、熱電対の先端よりも温度が高くなり誤差なるのでは？
- Q8: 補償導線をメタルコネクタで接続していますが、材質の違いが誤差の原因になりませんか？
- Q9: 熱電対用のコネクタが市販されているのに、なぜそれを使用しないのですか？

II. 熱電対用保護管編 p8

- Q1: 熱電対用保護管の材質と特性は？
- Q2: 保護管の損傷の原因は何ですか？
- Q3: 保護管の損傷対策はどの様に実施されていますか？
- Q4: Mo の酸化は溶鋼中でも起こりますか？
- Q5: ZrO₂ の還元は溶鋼中でも起こりますか？
- Q6: 保護管とスラグの反応についてももう少し詳しく知りたいのですが、
- Q7: 保護管の耐熱衝撃性は？

III. 保護スリーブ編 p16

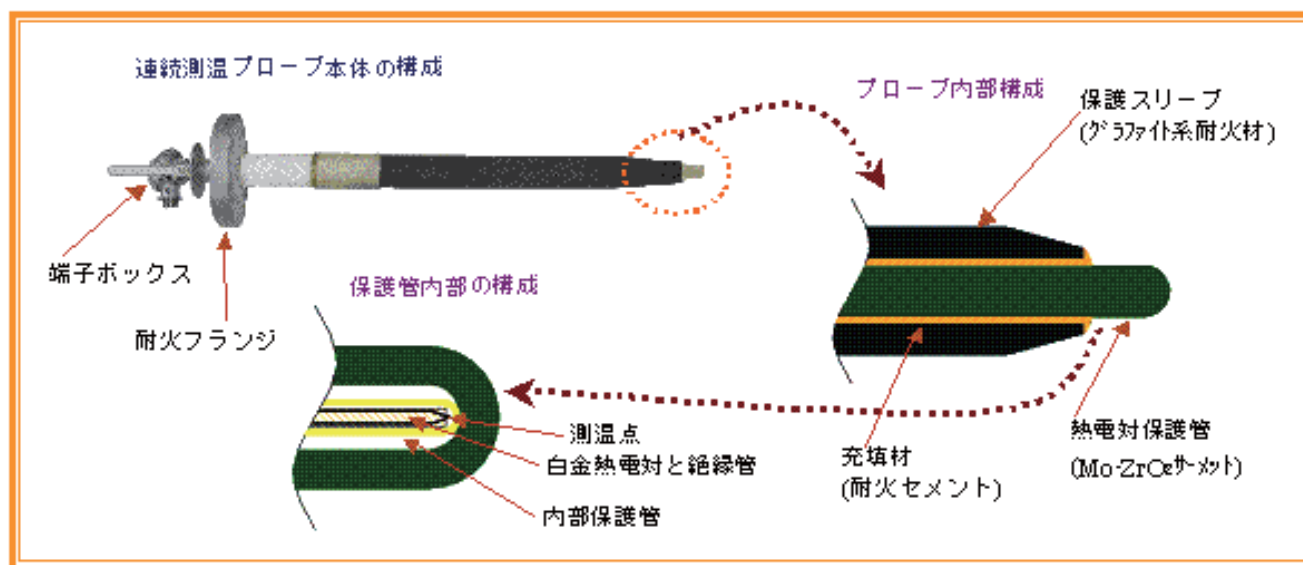
- Q1: 保護スリーブの役割は？
- Q2: 保護スリーブの種類は 20 種類以上あると聞いていますが、そんなに種類が必要なのですか？
- Q3: 保護スリーブの基本的な選定基準はあるのですか？
- Q4: もう少し具体的に教えてください。
- Q5: スリーブが突然裂けたり、激しく、しかもいびつに損傷を受ける場合の原因は？

連続測温プローブQ & A

I. 熱電対編

Q1: 連続測温用のプローブの構造は？

A1: 下図の様になっています。



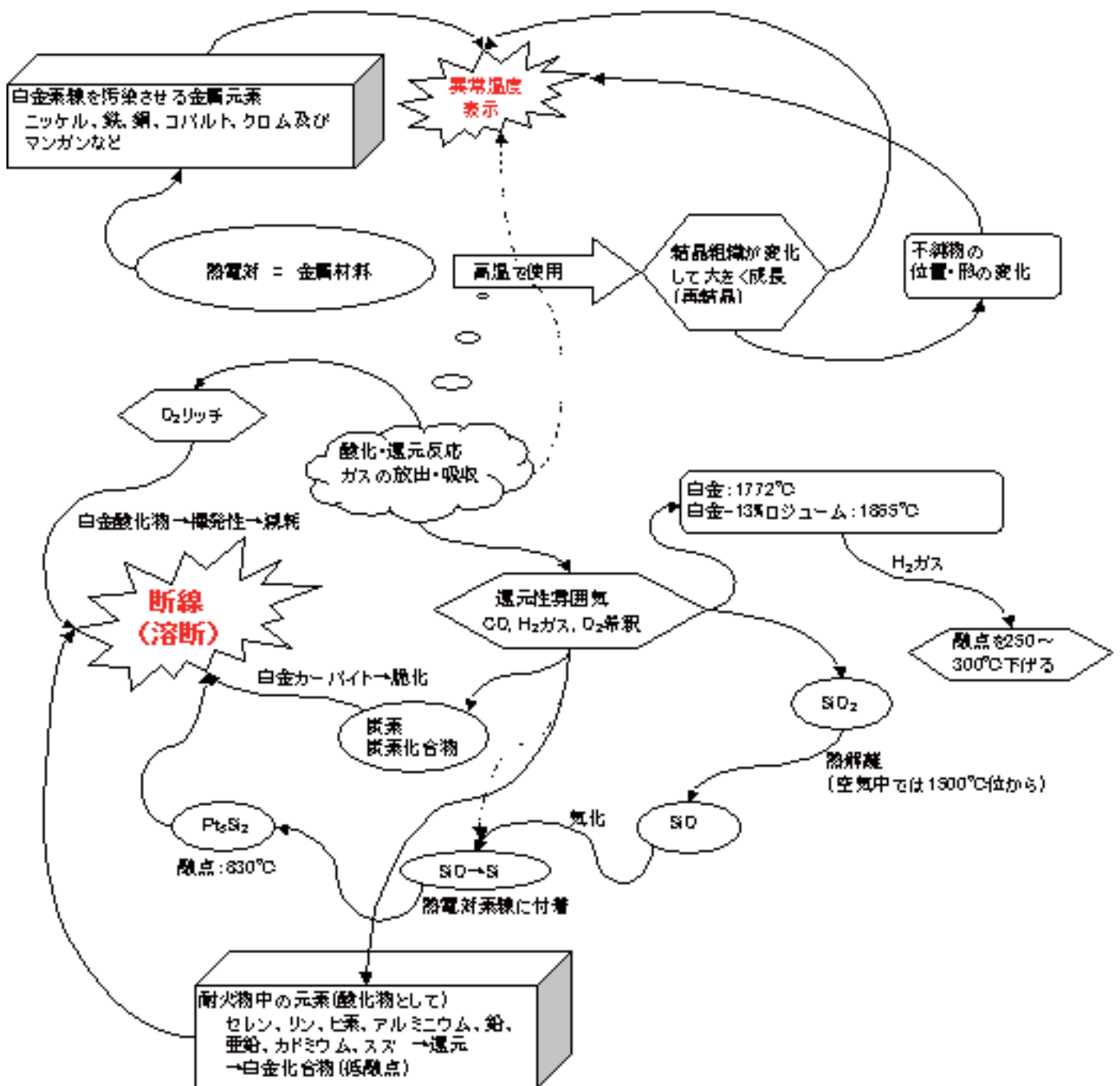
連続測温プローブQ&A

1. 熱電対編

Q2: 熱電対が異常温度や断線をするメカニズムを教えてください。

A2: 断線や異常温度の表示を起こすメカニズムは非常に複雑で特定することが困難です。

特定することは困難ですが、下図に示す要因が考えられます。



連続測温プローブQ & A

I. 熱電対編

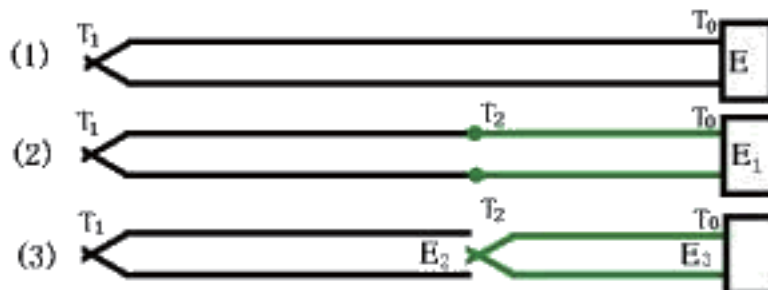
Q3: 補償導線とは何ですか？

A3: 連続測温プローブでは白金系熱電対（R型またはB型）を使用しています。

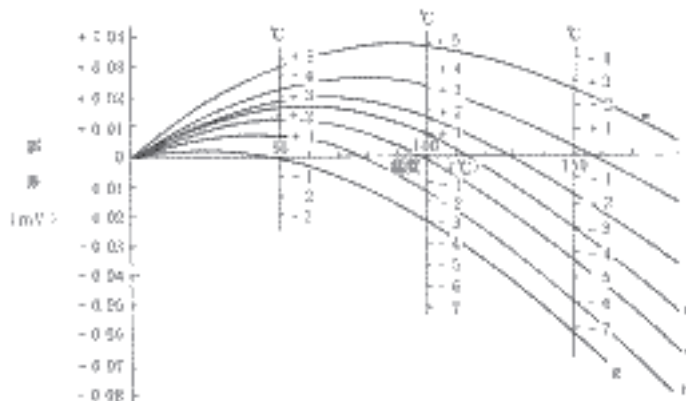
計測器まで熱電対を延長 [下図 a1:] すると熱電対の起電力は温接点の温度 T_1 と計器側の温度 T_0 の温度差のみで決まります。ただし、この接続では莫大なコストが掛かります。そこで、補償導線と呼ばれる導線を熱電対の代わりに計器まで接続します [下図 a2:]。連続測温プローブでは端子ボックスで接続します。熱電対の特性で「中間温度の法則」がありますが、これは (2) に示す回路で発生する起電力 E_1 は (3) に示す T_1 と T_2 の温度差による起電力 E_2 に T_2 と T_0 の温度差による起電力 E_3 を加えたものに等しくなります。従って、 T_2 温度付近で補償導線が熱電対と同等の起電力が発生する特性のものを選択することで、 $E = E_1$ となり精度を確保してコストを下げる事が出来ます。

a2: の図は R 熱電対用の補償導線の特性を示すグラフです。

a1:



a2:



前述の温度 T_2 で R 熱電対の起電力と同等の起電力を示す特性のものを選択します。

連続測温プローブQ & A

I. 熱電対編

Q4: 端子ボックスにエアーを入れていますが、理由は？

A4: Q3 で述べた熱電対と補償導線の接続点が端子ボックスにあります。
この端子ボックスでの温度を補償導線の特性値で温度差0となる様にエアーで冷却しています。

Q5: もし、端子ボックスの温度が想定している温度より高くなったら大きな誤差になるのでは？

A5: Q3 のグラフの e (100°C で誤差ゼロ) の補償導線を使用して 150°C のときグラフから約 -4.3°C となりますが、この値がそのまま測定誤差になるわけではありません。

例えば、1600°C の温度 (Q3 の図の T1) を測定してるとき、

T0 が零度 (通常は計器側で零接点補償をします) である場合の起電力は、熱電対の起電力表から 18849 μ V です。また、図から誤差が約 -0.035mV (-35 μ V) となります。

結局、18849-35=18814 μ V に対応する温度を表示することになります。

つまり、約 1597.5°C (-2.5°C) を表示することになります。

Q6: エアーを熱電対先端部分まで流していますが、メリットとデメリットを教えてください。

A6: 連続測温プローブのように長時間にわたり高温にさらされる場合は、還元雰囲気は熱電対の寿命を短くします。清浄なエアーを導入することで還元雰囲気の原因となる CO、H₂ ガスを空気と置換します。

従って、メリットは

- ①還元雰囲気の緩和
- ②プローブ全体で最も高温になるスラグライン対応部の冷却
- ③酸素を供給することでの還元反応の抑制
- ④熱電対の汚染物質の混入を防ぐ (エアーによる正圧負荷)

従って、デメリットは

- ①適切な流量に調整しなくてはならない。
- ②清浄な空気を供給しなければならない。→エアーフィルタの使用

連続測温プローブ Q & A

I. 熱電対編

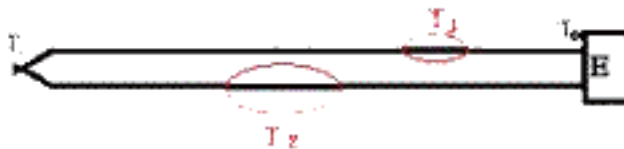
Q7: Q6 でスラグラインが高温のとき、熱電対の先端よりも温度が高くなり誤差なるのでは？

A7：熱電対素線が熱電氣的に均質であれば、測定する温接点と起電力を測定するもう一方の端の温度だけで発生する起電力は決定され途中の温度には影響されません。

これは、熱電対の基本法則である「均質回路の法則」と呼ばれています。

[下図 a1:] で T_1 と T_0 の温度のみで E が決まり、 T_2 や T_3 には影響されないという意味です。

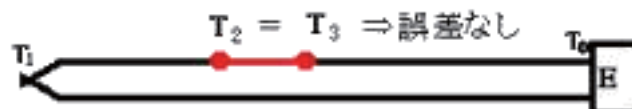
a1:



A8: 熱電対の素線の途中に材質の異なる金属があってもその両端の温度が等しければ、異金属の影響はありません。これは、「中間金属の法則」と呼ばれています。

A8: 熱電対の素線の途中に材質の異なる金属があってもその両端の温度が等しければ、異金属の影響はありません。これは、「中間金属の法則」と呼ばれています。

a1:



連続測温のメタルコネクタは、熱電対 - メタルコネクタ - 補償導線または、熱電対 - 補償導線 - メタルコネクタ - 補償導線の接続パターンがありますが、補償導線も接続点での温度で熱電対と同等の起電力が発生するように調整されているので、この法則がそのまま適用することが出来ます。 [上図 a1:] で T_2 と T_3 に温度差がある場合は、[下図 a2:] の様になります。

連続測温プローブ Q & A

I. 熱電対編

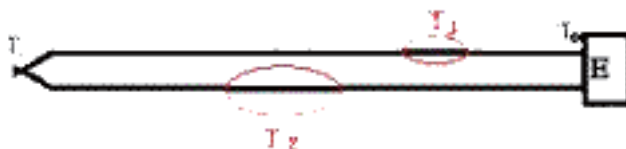
Q7: Q6 でスラグラインが高温のとき、熱電対の先端よりも温度が高くなり誤差なるのでは？

A7：熱電対素線が熱電氣的に均質であれば、測定する温接点と起電力を測定するもう一方の端の温度だけで発生する起電力は決定され途中の温度には影響されません。

これは、熱電対の基本法則である「均質回路の法則」と呼ばれています。

[下図 a1:] で T_1 と T_0 の温度のみで E が決まり、 T_2 や T_3 には影響されないという意味です。

a1:

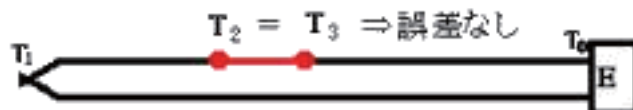


Q8: 補償導線をメタルコネクタで接続していますが、材質の違いが誤差の原因になりませんか？

A8: 熱電対の素線の途中に材質の異なる金属があってもその両端の温度が等しければ、異金属の影響はありません。これは、「中間金属の法則」と呼ばれています。

連続測温のメタルコネクタは、熱電対 - メタルコネクタ - 補償導線または、熱電対 - 補償導線 - メタルコネクタ - 補償導線の接続パターンがありますが、補償導線も接続点での温度で熱電対と同等の起電力が発生するように調整されているので、この法則がそのまま適用することが出来ます。[上図 a1:] で T_2 と T_3 に温度差がある場合は、[下図 a2:] のようになります。

a2:



連続測温プローブQ & A

I. 熱電対編

Q9: 熱電対用のコネクタが市販されているのに、なぜそれを使用しないのですか？

A9: 熱電対用コネクタでは、振動や外力がピンに直接加わる恐れがあります。

高温で長期に使用すると弾性を失い接触不良の原因になります。

R 熱電対用の補償導線は、プラス極が銅でマイナス極が銅およびニッケルを主とした合金です。

マイナス極の材質は 100℃以上の使用では、弾性が極度に低下します。

メタルコネクタでは両極の材質が銅であり、構造的にピンに負荷が掛かりません。

連続測温プローブ Q & A

II. 熱電対用保護管編

Q1: 熱電対用保護管の材質と特性は

A1: 熱電対用保護管の材質は、Mo（モリブデン）と ZrO₂（ジルコニア）のサーメットです。高融点の金属モリブデン（Mo；融点 2625℃）と高耐食性のジルコニア（ZrO₂；融点 2677℃）をバランス良く結合させたサーメット（Mo-ZrO₂）は、優れた耐熱性と耐食性を有し溶鋼や鋳鉄等の金属溶湯、高温雰囲気能耐連続測温用保護管として優れた特性（下表参照）を持っています。

a1:

項目	特性値
見掛気孔率 (%)	0.15
吸水率 (%)	0.04
見掛比重	8.34
圧縮強度 (MPa) at R.T.	1043
曲げ強度 (MPa) at R.T. at 1400℃	326 192
熱伝導率 (w/m/k) at R.T. at 1400℃	41.1 68.1
熱膨張率 (×10 ⁻⁶ /℃) at 1000℃ at 1500℃	7.15 7.63

連続測温プローブQ & A

II. 熱電対用保護管編

Q2: 保護管の損傷の原因は何ですか？

A2: 損傷の要因は大変複雑ですが、サーメットはそれぞれの成分が物理的に結合しているため、耐熱衝撃性を除けば成分毎に評価されます。

a: モリブデン 約 500°C以上の空气中で、MoO₃ を形成し急激に酸化します。
MoO₃(融点 =795°C, 沸点 =1155°C) は気化し保護管は損傷を受けます。

- ①湯面が下がるなど、高温のまま大気中に曝されたとき
- ②塩基度の高いスラグが保護管表面に付着したとき

b: ジルコニア ジルコニアは還元 (ZrO₂→Zr+2O) とスラグとの反応が問題となります。

①溶鋼浸漬部での還元反応

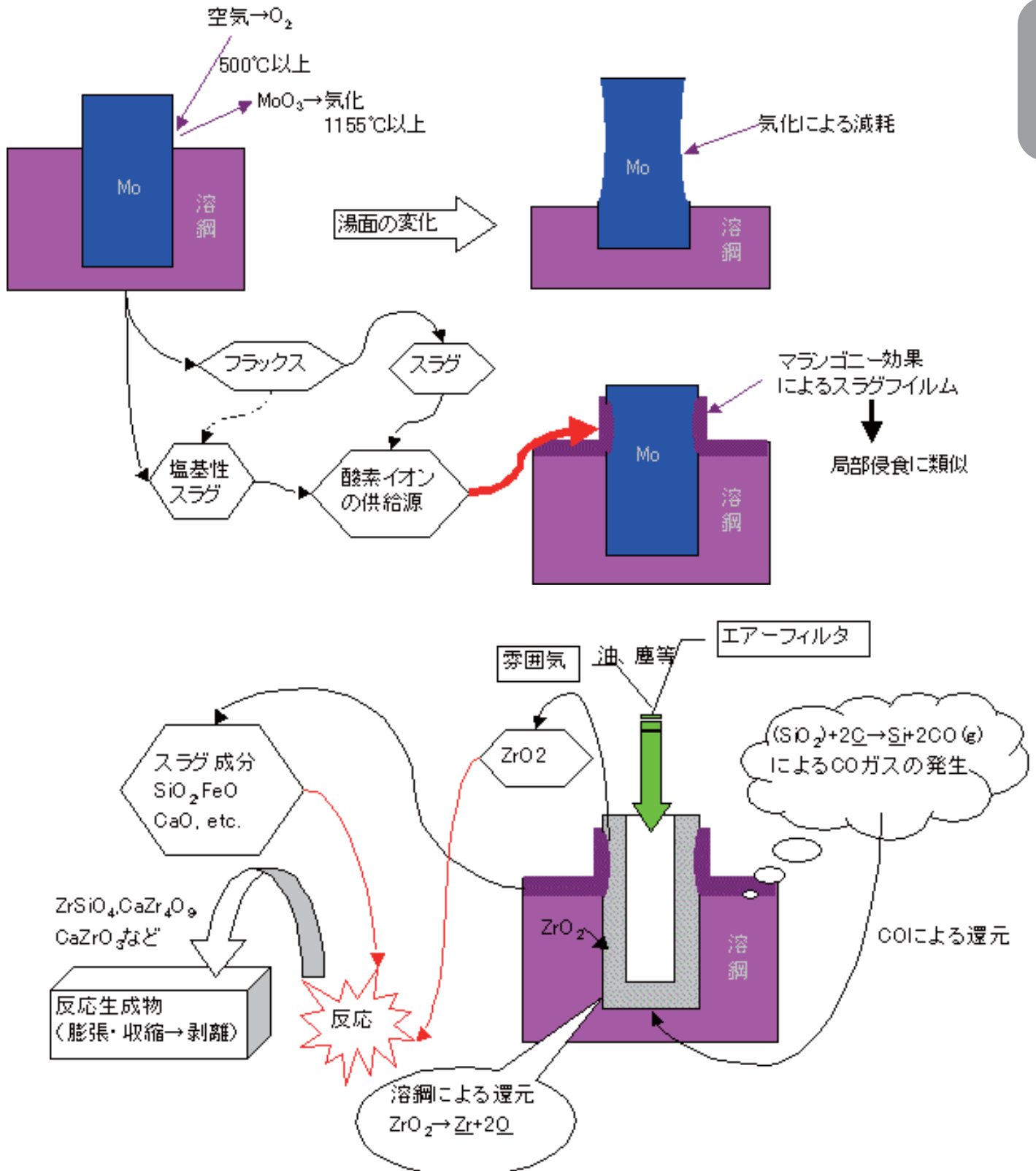
- ・溶鋼の温度と酸素濃度によっては、還元反応が起こる場合があります。
- ・溶鋼中のCがスラグのSiO₂と反応し、COガスを発生
 $ZrO_2 + 2CO \rightarrow Zr + 2CO_2$ と還元します。

②溶湯浸漬部以外での還元反応

- ・保護スリーブと保護管の間の充填材（耐火セメント）など、高温で還元性ガスのCOやH₂の発生源となり、還元を促進します。
- ・保護管内部では、エアフィルターで十分に油分や水分が除去されない場合に還元性ガスの発生源となり、還元を促進します。

連続測温プローブQ & A

II. 熱電対用保護管編



連続測温プローブ Q & A

II. 熱電対用保護管編

Q3: 保護管の損傷対策はどの様に実施されていますか？

A3: 保護管の上部を保護スリーブで保護し、Mo の酸化と ZrO₂ の還元を防いでいます。
また、測定終了後に保護管が大気に曝され Mo が酸化することの対策として、
粘性の高いスラグ皮膜を保護管に生成させるためコーティング剤を塗布してあります。
ただし、流れのある測定環境や蛍石などのフラックスを使用している場合は、
この皮膜が剥離されるので、使用されるタンディッシュによっては効果が上がらない場合があります。

Q4: Mo の酸化は溶鋼中でも起こりますか？

A4: 酸化が起こるか否かの目安として、標準生成自由エネルギーを用います。[下図 a:] は
エリンガム図と呼ばれるもので、 $2/3 \text{ Mo} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ MoO}_3$ の反応の直線からある温度で酸化と還元が
平衡しているときの酸素分圧が判ります。これによると、Mo は、1500 ~ 1600°C の範囲では、およそ
 $\text{PO}_2 = 10^{-7}$ 気圧です。溶鋼は酸素濃度が低いので、酸素分圧は、酸素の濃度と見做せるので、
 $\text{PO}_2 = a\text{O} = \%[\text{O}]$ となり約 0.1PPM 以上の酸素があれば酸化することになります。
これは、ほとんどの場合酸化されることを意味しますが実際には MoO₃ の活量が 1 と見做せないで、
この閾値は上がるものと思われます。

また、酸化減耗の場合、その反応速度の方が問題となります。

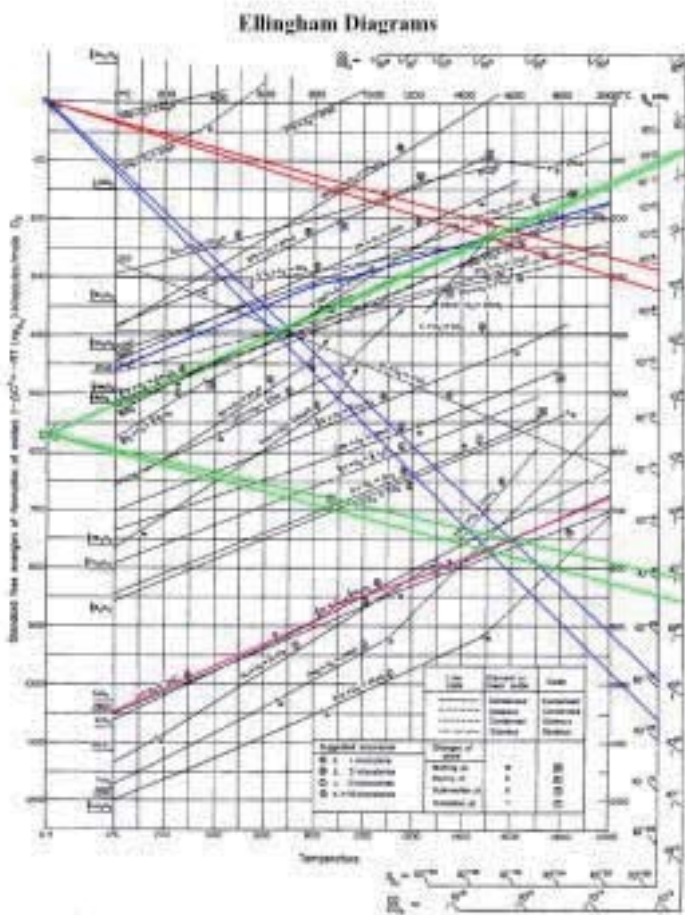
なお、溶鋼との反応で [下図 b:] の Mo-Fe 状態図によると、Mo が Fe と反応して
低融点の生成物を作る恐れはありません。

連続测温プローブQ & A

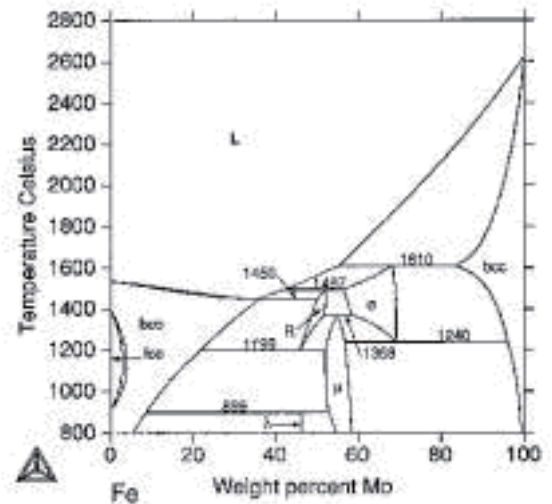
II. 熱電対用保護管編

2

a:



b:



Fe-Mo Crystal Structure Data

Phase	Pearson Symbol	Strukturbericht	Prototype	Model
bcc	d2	A2	W	BK
fcc	aP4	A1	Cu	BK
α	bP12	C14	MgZn ₁₃	CE
R	b228	—	B-Co-Cr-Mo ₂	CE
σ	bS15	D8 ₁₆	Fe ₃ W ₆	CE
σ'	tP81	D8 ₁₆	σ-CrFe	CE

A. Fernandez Guillonet, Calphad Vol 6 (1982), p 137-140 (sigma phase revised 1986)

連続測温プローブ Q & A

II. 熱電対用保護管編

Q5: ZrO₂ の還元は溶鋼中でも起こりますか

A5: Q4 と同様にエリンガム図を利用すると、PO₂ は約 10⁻²³ ですので、他の成分の影響を無しで溶鋼中での還元は考えられません。

溶鋼中の C が CO となり、CO/CO₂ > 107 ときは CO による還元の可能性があります。

Q6: 保護管とスラグの反応についてももう少し詳しく知りたいのですが、

A6: スラグには塩基性酸化物と酸性酸化物があり、この割合（例えば塩基度など）によって損傷を受け易いか否かの目安となります。

下表 (a) のように、酸化物のネットワーク（網目）構造をもつスラグ中の酸化物を分類したのですが、塩基度が高ければ Mo の酸化、低ければ ZrO₂ の還元が促進される傾向にあります。

a:

酸化物の種類	網目構造	酸素イオン	懸念事項
酸性酸化物	形成	取込み	ZrO ₂ の還元
塩基性酸化物	破壊	放出	Mo の酸化

塩基
▶
 酸性
 Na₂O, LiO, CaO, MnO, FeO, NiO, MgO, ZnO, ThO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, BeO, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂

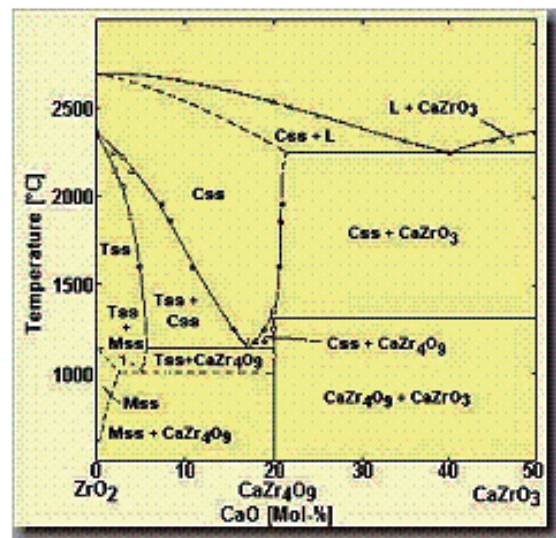
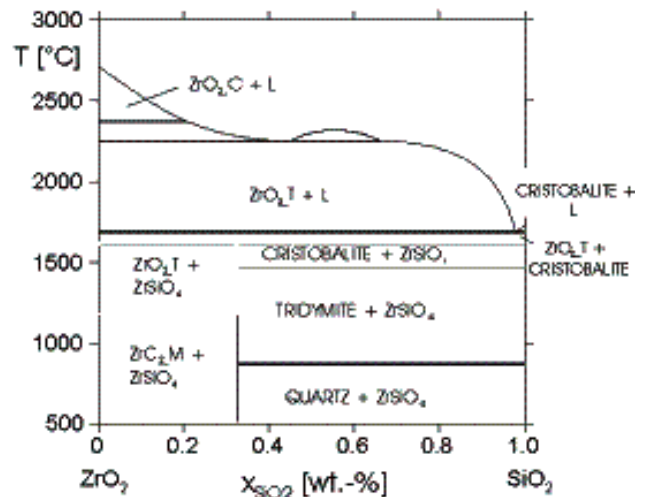
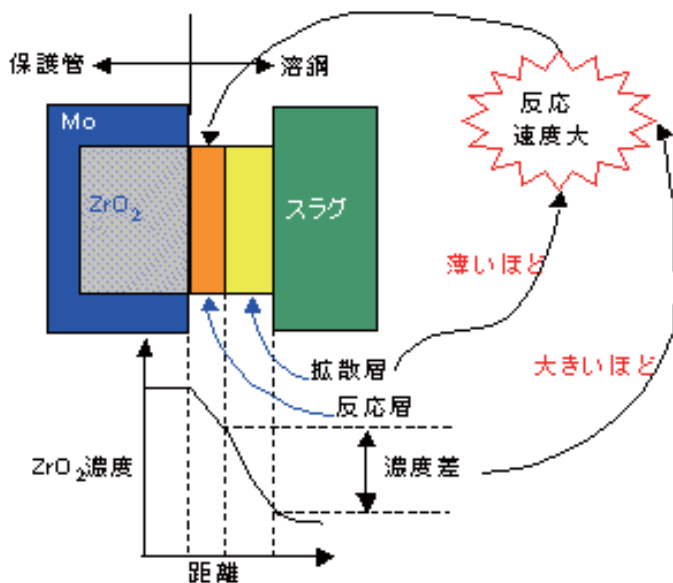
連続測温プローブQ & A

II. 熱電対用保護管編

セラミックのスラグによる浸食は、液相浸食であり、保護管中のジルコニアの場合は気孔率が低いために浸透による浸食には強く、ジルコニア表面とスラグとの間の反応層と拡散層（境界層）を通じてスラグの酸化成分と ZrO_2 との反応が起こります。

スラグの主要成分である SiO_2 と CaO との反応では、[下図 a:] の状態図によると共融点が低下し、スラグ中に生成物が流出し損傷することはありません。

a:



連続測温プローブQ & A

II. 熱電対用保護管編

Q7: 保護管の耐熱衝撃性は？

A7: 熱電対用保護管の材質は、Mo（モリブデン）と ZrO₂（ジルコニア）のサーメットですから、モリブデン基地中にジルコニア粒子が埋め込まれている状態と見做せます。

表面に出ているジルコニアが耐腐食性に、基地のモリブデンが耐熱衝撃性に貢献します。

即ち、ジルコニアが熱衝撃で亀裂（クラック）が発生してもモリブデンがクラックの伝播を

防ぐこととなります。モリブデンとジルコニアの体積比を 50：50 とすると重量比は 65：35 と

なりますが、通常は上に述べたクラックの伝播を防ぎ、かつ、耐食性が確保される配合比を用いてジルコニア粒子が分散されるよう混合、成型し、焼成します。

更に、ジルコニアには MgO、CaO または Y₂O₃ を配合し安定化処理を行うことで、

ジルコニアそのものの耐熱衝撃性を高めています。

連続測温プローブQ & A

Ⅲ. 保護スリーブ編

Q1: 保護スリーブの役割は？

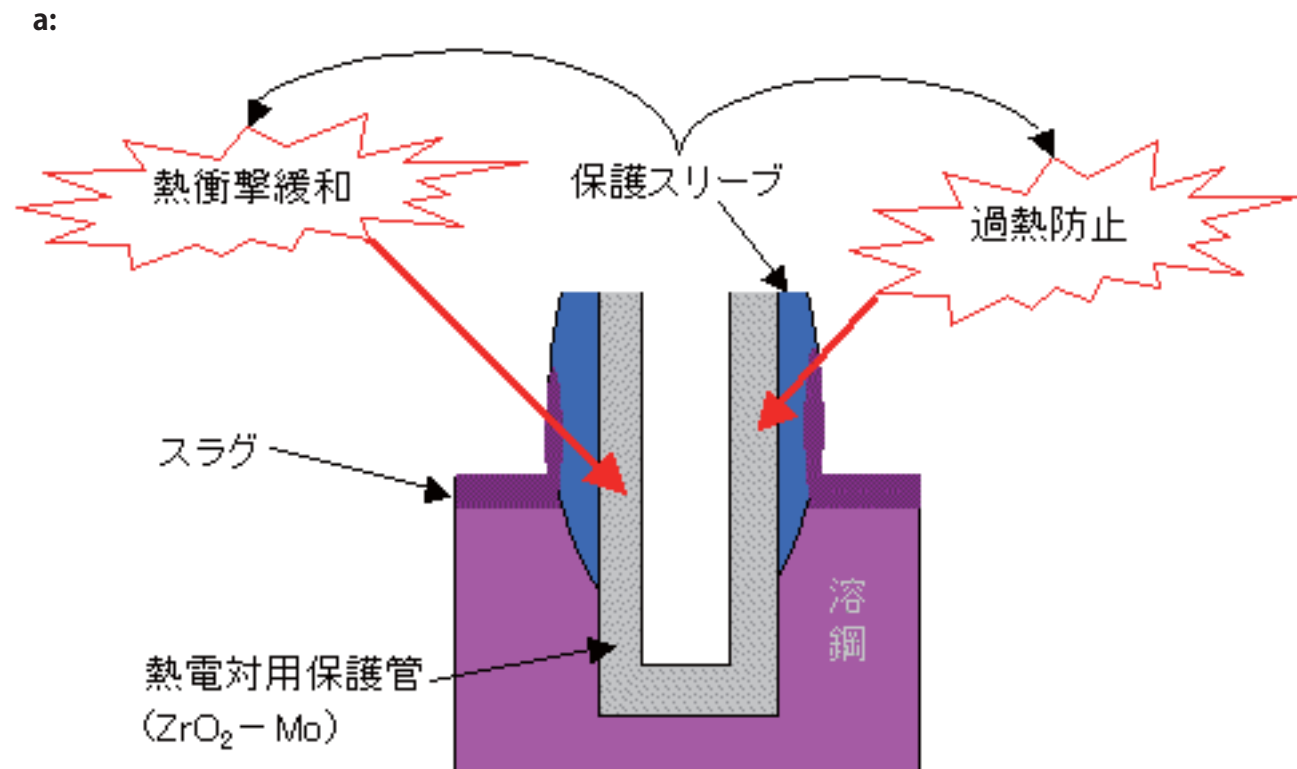
A1: 熱電対用保護管 (ZrO₂-Mo) は、別項で述べたようにモリブデン部分は約 500℃以上の空气中で、MoO₃ を形成し急激に酸化します。

溶湯に浸漬されている部分は酸素濃度が低いので酸化されることは無いのですが、大気に露出していると熱伝導、輻射、対流などで、500℃を超えてしまいます。

保護スリーブは対流・輻射による過熱を緩和します。

また、この熱電対用保護管を直に溶湯に浸漬すると浸漬部分と大気部分で、保護管に大きな温度差が生じ折損する可能性もあります。

つまり、スリーブの断熱性は、熱衝撃による折損を緩和するためにも役に立っています。



連続测温プローブQ & A

Ⅲ. 保護スリーブ編

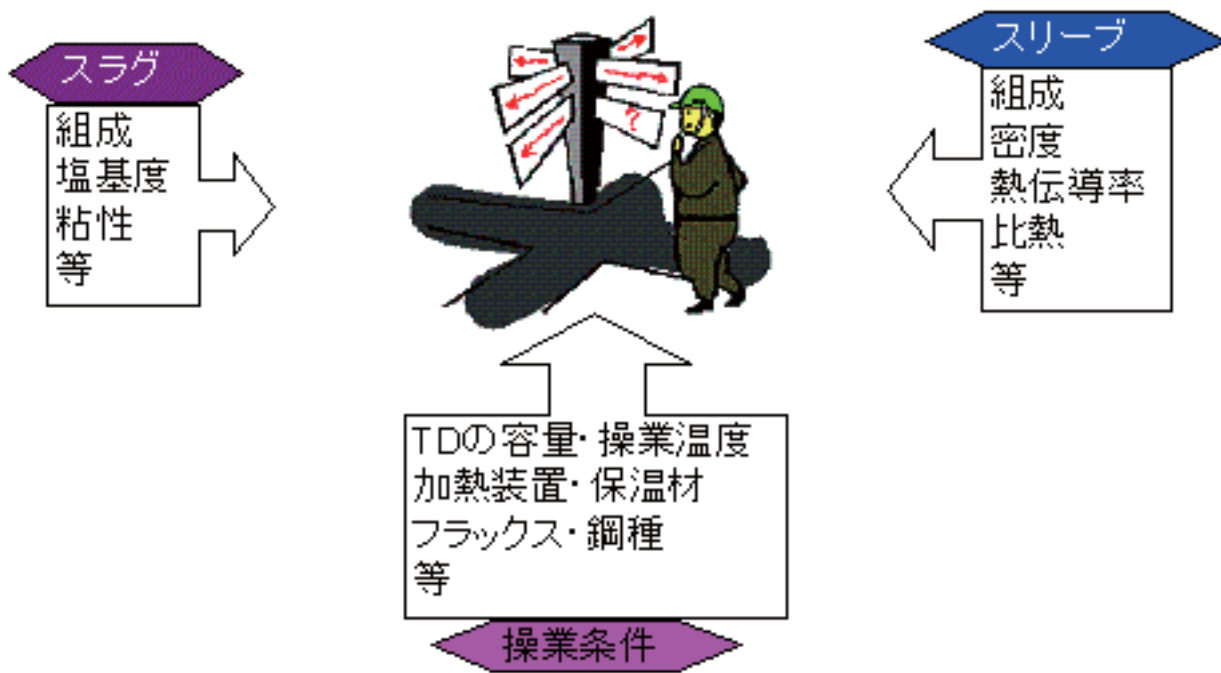
Q2: 保護スリーブの種類は 20 種類以上あると聞いていますが、そんなに種類が必要なのですか？

A2: 保護スリーブで問題になるのは、スラグによる浸食です。

スラグは現場ごと、鋼種ごとに異なりますので、プローブの廃棄までのチャージ数や、
廃棄原因などを考慮しながら少しずつ改善しなければなりません。

結果的に個々の現場に合わせた多様なスリーブが必要となります。

a:



連続測温プローブ Q & A

III. 保護スリーブ編

Q4: もう少し具体的に教えてください。

A4: 保護スリーブがスラグによって浸食されるメカニズムは、液相浸食です。

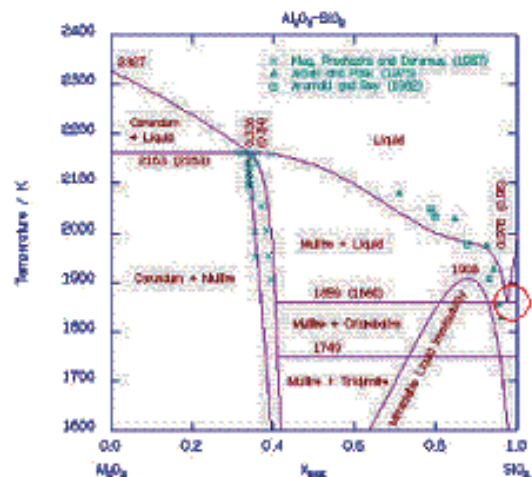
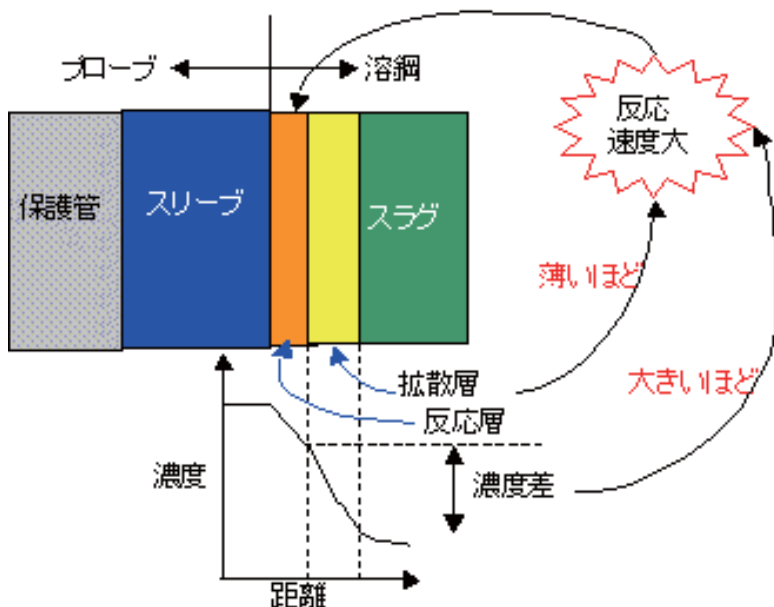
[下図 a

反応成分によっては、反応相が出来る場合もありますが、浸食される速度（反応速度）は通常、拡散相をスラグ成分が移動（拡散）する速度で決まります。

保護スリーブの選定のために、スラグの成分との反応を状態図を用いて検討しますが、この拡散速度を出来るだけ遅くするように設計した方が有効です。

下図右側の SiO₂-Al₂O₃ 状態図で、赤丸は両方の成分が反応することで融点が下がった事を示す点（共融点）です。この場合、1889K（1616℃）ですから、この反応での生成物は液状にならず、この点だけで言えば、Al₂O₃ の成分はスリーブに適している材質といえます。

a:



スリーブの主な種類は、Al₂O₃-C、スピネル (MgO,Al₂O₃)-C、MgO-C 及び ZrO₂-C です。これら夫々に配合や焼成条件で数種類のタイプがあり、例えばスラグ成分の MgO による浸食が予想される場合は、スピネル-C または MgO-C を選定し、MgO の濃度を少なくすることで拡散相中を移動する MgO の拡散速度を遅くし、反応速度を低下させます。また、スラグが移動する（流れがある）場合は、拡散相が薄くなり浸食が激しくなります。この場合は粘性の高い反応相が出来きる成分を添加する場合があります。

連続測温プローブ Q & A

III. 保護スリーブ編

Q5: スリーブが突然裂けたり、激しく、しかもいびつに損傷を受ける場合の原因は？

A5: 液相浸食のひとつに、浸透浸食と呼ばれるメカニズムがあります。

保護スリーブには約 15% の気孔が存在します。

この開口気孔部にスラグが接すると毛細管現象により内部に浸透していきます。

スラグがスリーブ内部深くに浸透し、そこで反応や溶解がおこると、スリーブは不連続的損傷を受けることがあります。毛細管現象は、気孔径、ぬれ性及びスラグの粘性が小さいほど、スラグ

は深く浸透します。この種類の浸食を防止するには、スラグを表面で固体化するか粘性を高め、スラグとぬれ性の悪い黒鉛をスリーブのマトリックスに配合させます。黒鉛は、熱伝導性が高いため、耐熱衝撃性の向上にも貢献するので全てのスリーブに配合しています。

a:

