(FWHM) も減少する。このことは、酸素 4 配位の O 1s 及び B 1s 結合エネルギーは、酸素 3 配位の O 1s 及び B 1s 結合エネルギーより低いことを示す。いずれにしても本方法だけで、アルカリホウ酸塩系の構造について明確な結論を出すことはかなり困難であり、他の方法とあわせて考察する必要がある。

4. 総 括

ガラスに対する光電子分光法の応用研究として、アルカリケイ酸塩及びアルカリホウ酸塩ガラスの測定を行った結果、次のことが分った。

(1) 本測定法により、アルカリケイ酸塩中の架橋酸素と非架橋酸素の識別が可能であることが再確認された。

(2) アルカリケイ酸塩中での架橋酸素の O 1s 結合エネルギーと非架橋酸素の O 1s 結合エネルギーの差は、 Li_2O 系では $1.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ 、 Na_2O 系で 1.8 ± 0.2

eV 、 K_2O 系で $2.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ であることが分った。

(3) アルカリホウ酸塩系では、アルカリ酸化物含有量の増加にともない、O 1s 及び B 1s 結合エネルギーが低結合エネルギー側に移行することが分った。

謝 辞 本研究に貴重な助言と援助を与えてくださった九州工業大学工学部 杉之原幸夫教授に深く感謝します。

文 献

- 1) B.E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **8**, 645-54 (1937).
- 2) P.R. Anderson, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Sodium Silicate Glasses", Am. Chem. Soc. Meeting, New York (1973).
- 3) V.R. Brückner, H.U. Chun and H. Goretzki, *Glastech. Ber.*, **49**, 211-13 (1976).
- 4) 金子泰成, 杉之原幸夫, 日本金属学会誌, **41**, 375-380 (1977).
- 5) 染野 檀, 安盛岩雄編, "表面分析" 講談社サイエンティフィック (1976) p. 224-333.
- 6) 日本化学会編, "電子分光" 東京大学出版会 (1977).
- 7) 頓行 宏, 窯協, **85**, 554-58 (1977).

ノート・Note

W・Re 熱電対用保護管

佃 康 夫

(株)日立製作所 中央研究所
(1977 年 12 月 9 日受付)

Insulating Pipe for W・Re Thermocouple

Yasuo TSUKUDA

(Central Research Laboratory of Hitachi, Ltd., Kokubunji-shi, 185)
[Received December 9, 1977]

1. 緒 言

2000°C (2273 K) 以上の温度を測定する場合には、熱電温度計と放射温度計が一般に用いられる。温度の制御性及び精度が重要視される場合には、熱電温度計の一つである W・Re 熱電対が広く使用されている。W・Re 熱電対に通常用いられている高温用保護管の材料としては、 Al_2O_3 、 BeO 、 ZrO_2 等が挙げられるが、保護管の選択に際しては材料の特徴¹⁾を考慮に入れる必要がある。

本研究は、 Y_2O_3 の焼結実験²⁾に W・Re 熱電対を用いることを考えて BeO 、 ThO_2 及び Y_2O_3 焼結体の上記 W・Re 熱電対用保護管としての適性を検討することを目的としたものである。

2. 実 験

2.1 保護管及び熱電対

耐熱性、クラックの発生、蒸気圧、高温における電気抵抗を考慮して BeO 、 ThO_2 及び Y_2O_3 焼結体でつくられた 3 種類の保護管について検討を行った。 BeO 及び ThO_2 保護管には市販品を使用した。が、 Y_2O_3 保護管の場合には下記の方法によって自作した。純度 99.99%、粒径 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 粉末を圧力 3 t/cm^2 ($2.9 \times 10^8 \text{ Pa}$) で成形した後、水素ふん囲気中、2000°C (2273 K) の温度で焼結した。このようにして得られた Y_2O_3 保護管の寸法は、長さ 25 mm、外径 4 mm、内径 0.8 mm であった。

Fig. 1. Schematic view of the apparatus for measuring temperature in the furnace.
1: H_2 gas inlet pipe, 2, 5, 11: Reflector, 3: Furnace case, 4: Tungsten heater, 6: Insulating pipe (BeO , ThO_2 and Y_2O_3), 7: Thermocouple ($W-Re$ 5-26%), 8: Electric pole, 9: mV meter, 10: H_2 gas outlet pipe

温度の測定には、直径 0.5 mm, W に対する Re の含有率が 5 及び 26 wt % の W-Re 合金の熱電対を使用した。

2.2 電気炉

本実験で使用した電気炉³⁾を図 1 に示す。図の電気炉のヒーター側面中央に設けた直径 5 mm の孔を通して、熱電対をヒーターの中心部へそう入し、ヒーター中心部分の温度を測定した。

2.3 温度及び電気抵抗の測定

W-Re 熱電対によるヒーター中心の温度測定には、横河電機製の内部抵抗 480 Ω の mV メーターを使用し、熱電対の起電力を測定した。

保護管の電気抵抗の測定には、Hewlett Packard 社製の High Resistance Meter Model 4329 A 型と横河電機製の Type 3201 を使用して、先端を切断した前記熱電対の両端子間の電気抵抗を測定した。

3. 結果と考察

3.1 BeO 保護管

BeO 保護管を使用した場合には、 Y_2O_3 焼結体の表面が熔融すること及び保護管材料である BeO が蒸発する⁴⁾ために熱電対が露出し、しばしばヒーターと熱電対が接触した。これらのことから BeO 保護管は、 Y_2O_3 の焼結には使用できないことが分った。

上記 Y_2O_3 試料の熔融の原因を明らかにするために、熔融部分の半定量分光分析を行い Y_2O_3 原料粉の分析値と比較した。その結果を表 1 に示す。原料粉中には Be を検出することができなかったが、 Y_2O_3 試料の熔融部分から多量の Be を検出した。 Y_2O_3-BeO の状態図⁵⁾から 1580°C (1853 K) に約 35 mol% の BeO を含む共晶

Table 1. Semi-quantitative spectrographic analysis of Y_2O_3 powder and sintered body.

Elements	Contents (ppm)	
	raw material	sintered piece*
Al	0.5~1.0	—
B	<10	<10
Be	—	>500
Bi	5~10	<1
Ca	5~10	1~5
Cu	<1	<1
Fe	1~5	5~10
Mg	0.5~1	<1
Mo	<10	<10

*: Sintered using BeO insulating pipe

点の存在が分る。これから Y_2O_3 試料表面の熔融は、 BeO 保護管の蒸気と Y_2O_3 試料の共晶反応に起因するものと考えられる。

3.2 ThO_2 保護管

ThO_2 保護管を使用した場合には、 BeO 保護管を使用したときに認められるような Y_2O_3 焼結体表面の熔融は起こらなかった。しかし、炉内の温度を 2270°C (2543 K) に保つために必要なヒーターの消費電力は、 BeO 保護管を使用した場合には 9.1 kVA と一定値であるのに対して、 ThO_2 保護管の場合には 9.3~9.9 kVA の範囲にばらつきがみられ、 BeO 保護管の場合より大きな電力を要した。この事実は、 ThO_2 保護管の高温における電気抵抗⁶⁾が小さいために熱電対の指示電圧が低下し、炉内の温度は 2270°C (2543 K) より高いことを示唆している。

そこで、 ThO_2 保護管の絶縁不良を下記の方法で検討した。まず、2270°C (2543 K) 及び室温では ThO_2 保護管を通じてどの程度熱電対両極間の短絡が行われているかを調べた。先端を切り取った熱電対を図 1 のようにセットした後、熱電対両極間の抵抗 (体積固有抵抗、表面固有抵抗及び接触抵抗値の和) を測定した。その結果、室温における上記抵抗値は、0.40~2.5 Ω の範囲にあり、2270°C (2543 K) では 22~75 Ω の範囲にあり、かなりばらついていることが分った。

次に、 ThO_2 保護管の絶縁不良による熱電対の指示温度が、実際の温度である 2270°C (2543 K) よりどれほど低いかを下記の方法によって調べた。 BeO 保護管を用いた熱電対の両極間に抵抗 R と起電力測定用の mV メーター (内部抵抗 480 Ω) を取り付け、2270°C (2543 K) における R による熱電対の変化を測定し、図 2 の曲線 a の結果を得た。これから R が 780 Ω 以上では熱電対は、2270°C (2543 K) を示すが、これ以下の抵抗値では 2270°C (2543 K) より低い値を示す。特に、 R が 200 Ω 以下では大幅に低い値を表すことが分った。

Fig. 2. Relation between temperature and external resistance.

*: Indicated by W-Re thermocouple

** : External resistance of the thermocouple

a : BeO insulating pipe

b : Y_2O_3 insulating pipe

ThO_2 保護管を使用した場合の $2270^\circ C$ (2543 K) における熱電対両極間の抵抗は、 $22 \sim 75 \Omega$ であるから温度を測定する場合の熱電対両極間に $22 \sim 75 \Omega$ の抵抗をそう入したと等価の絶縁不良を起こしている。したがって図2の曲線aから、炉内の温度が $2270^\circ C$ (2543 K) に対応する熱電対の指示温度は、 $2080 \sim 2200^\circ C$ (2353 $\sim$ 2473 K) であり実際の炉内温度より $70 \sim 190^\circ C$ (343 $\sim$ 463 K) も低いことが分る。

3.3 Y_2O_3 保護管

$2270^\circ C$ (2543 K) における Y_2O_3 の電気抵抗⁹⁾は、約 $0.3 \Omega cm$ ($0.003 \Omega m$) と推測されたので、 Y_2O_3 保護管を使用した場合には上記温度で ThO_2 保護管の場合と同様に絶縁不良が予想された。

そこで、まず前述の BeO 及び ThO_2 保護管の場合と同様に、熱電対の示す温度とヒーターの所要電力の関係を調べた。その結果、熱電対の示す温度が $2270^\circ C$

(2543 K) である場合の加熱に要する電力は、常に 9.1 kVA であり BeO 保護管の場合と同様の結果を得た。これから Y_2O_3 保護管材料の電氣的絶縁性は高く、熱電対は $2270^\circ C$ (2543 K) に対応した起電力を示しているものと考えられる。

次に、 Y_2O_3 保護管を用いて熱電対の示す温度とそう入抵抗の関係を図2の曲線aと同様の方法で調べた。その結果、図2の曲線bに示す変化が得られた。この結果から上図のそう入抵抗である R が 1000Ω 以上の場合には、熱電対の示す温度は、 $2270^\circ C$ (2543 K) であることが分った。このことから温度を測定する場合には、上記のそう入抵抗を使用しない、すなわち $R = \infty$ の場合に相当するので、 Y_2O_3 保護管を用いて $2270^\circ C$ (2543 K) の炉内温度を測定する場合には、熱電対は $2270^\circ C$ (2543 K) を表すものと見なされる。

また、BeO 保護管を使用した場合にみられるような高温における保護管材料の蒸発は、 Y_2O_3 保護管の場合には認められず、その外形の変化もみられなかった。

著者は、かつて Y_2O_3 焼結体を水素ふん囲気中、 $2270^\circ C$ (2543 K) で数時間保持したことがあるが、 Y_2O_3 焼結体の重量変化は認められなかった。本実験においても Y_2O_3 保護管の外形変化が認められないことから、 Y_2O_3 保護管の $2270^\circ C$ (2543 K) における蒸発量は、きん少であるといえよう。よって Y_2O_3 保護管は、実用可能と判断される。

文 献

- 1) 例えば、井上吉清，セラミックス，1，38-52 (1966)。
- 2) 佃 康夫，牟田明徳，窯協，84，586-89 (1976)。
- 3) 日本特許，特願昭 48-72931，75800。
- 4) Y.S. Touloukian，"Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials"，Thermophysical Properties Research Center, Purdue University (1957) Vol. 4。
- 5) Ernest M. Levin, et al., "Phase Diagrams for Ceramists", Am. Ceram. Soc. (1964) p. 100。
- 6) 笛木，希土類化合物の欠陥に関する私信 (1968)。