

シース形熱電対の量産体制の確立と製品検証

Establishment of Mass-production System of Metal-sheathed Thermocouple and Product Verification

木村 秀雄* 日浦 寛雄**
Hideo Kimura Nobuo Hiura

Abstract: Mass-production system of metal-sheathed thermocouple for the temperature measurement of PEFC, SOFC is established, and cost reduction and lifetime prolongation of thermocouple as final challenges are achieved. Features of mass-production system and verification results conducted within the company for the thermocouples manufactured by the mass-production system installed in the fuel cell co-generation system are reported.

Key Words: metal sheathed thermocouple, mass production system, PEFC, SOFC, temperature measurement, verification result, cost reduction, lifetime prolongation

1. はじめに

定置式燃料電池の温度計測に用いるシース形熱電対の量産体制を確立し、その最終課題とされているコスト低減と長寿命化への温度センサでの対応を行った。本報告では当社の量産体制の特長と、その量産ラインで製造し定置式燃料電池に搭載されている製品の社内検証結果について紹介する。

2. 量産ラインの特長

2.1 製品の構造

製品の構造を Fig.1、2 に示す。両製品は熱電対線と補償導線との接続部の構造が異なる。

Fig.1 の製品は金属製スリーブ内にエポキシ樹脂を充填して接続部の固定と防湿を行う標準的な端末構造である。Fig.2 は金属製スリーブを除き、射出成形法で PPS 製の接続部を形成した。シース形熱電対ケーブルは SUS316L、インコネル 600 などの金属シース管と Type K 熱電対線、マグネシア無機絶縁粉末をドローイング加工で一体構造としている。ケーブルは当社のカナダ、カルガリー工場で量産し、現地出荷検査と入荷した全コイルの社内 JCSS 認定



図1 金属スリーブ型シース熱電対
Fig.1 Metal-sheathed T/C with metal sleeve.



図2 射出成形スリーブ型シース熱電対
Fig.2 Metal-sheathed T/C with injection molded sleeve.

温度校正ラボでの温度特性試験、品質管理課での安定度試験、寸法検査など JIS C 1605 (シース熱電対) 規格が要求する品質管理を行う。

2.2 コスト低減と長寿命化を目指した量産化

Fig1、2 より、基本的な加工は熱電対ケーブルの温接点加工と補償導線との接続加工で、コスト低減と長寿命化への対応もそれら工程の自動化あるいは作業方法の改変とした。

(1) 温接点加工の自動化

構築した温接点自動加工ラインの外観を Fig.3 に示す。温接点加工は Fig.4 に示すように、原材料ケーブルを定尺切断後、ケーブル端部の前処理、温接点溶接、マグネシア粉末の再充填、ケーブルの溶接封じという工程である。定

* 山里産業(株) 技術開発本部 本部長
R&D Department, General Manager, Yamari Industries Ltd.
** 山里産業(株) 技術開発課 課長
R&D Section, Manager, Yamari Industries Ltd.

置式燃料電池では外径 1.6mm のシース形熱電対が主に使われ、その加工作業は繊細なだけでなく、Fig.5 の下に示す温接点加工各部への寸法基準が JIS C 1605 で規定されている。

従来これらの加工工程は熟練作業者が単独の加工機やジグを用い手作業で行っていた。しかし、量産化、コスト低減、品質向上（長寿命化）のため、構想から試験ライン、量産ラインへと長年の開発期間を経て現在の自動化ラインを完成了。現状は 1 ラインあたり約 25 万本／年の自動温接点加工能力をもち、先の目標達成への大きな前進が得られた。

自動化ラインで生産した温接点部の X 線透過観察写真を Fig.5 に示す。温接点加工各部への規格基準値を満足するように調整された自動機が設定どおり稼働していることを確認した。また、Fig.6 に示すように温接点位置のばらつきも 0.6mm 以内となっている。

尚、自動機の作動検証として、抜き取りによる X 線透過観察を工程内検査として製造マニュアルに定めている。

（２）射出成形法の接続部への適用

射出成形法による接続部は、定置式燃料電池の用途だけでなく、大型射出成形機の射出ノズルや金型の温度管理に用いられるシース形熱電対の量産品にも適用させている。射出成形法では金属製スリーブの部品削減だけでなく、エ

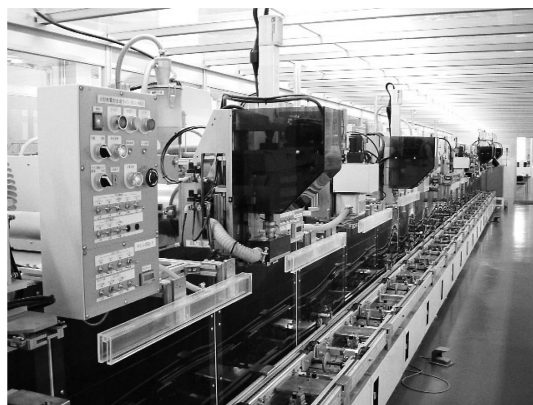


図3 温接点自動加工ラインの外観
Fig.3 External view of automated hot-junction processing line.

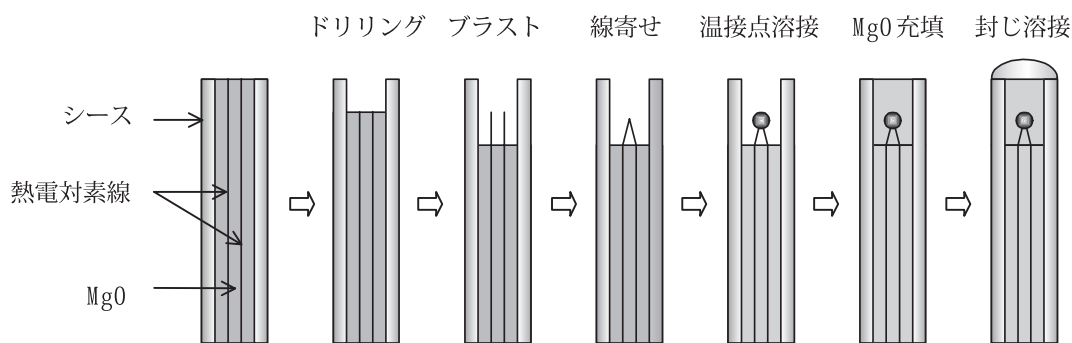
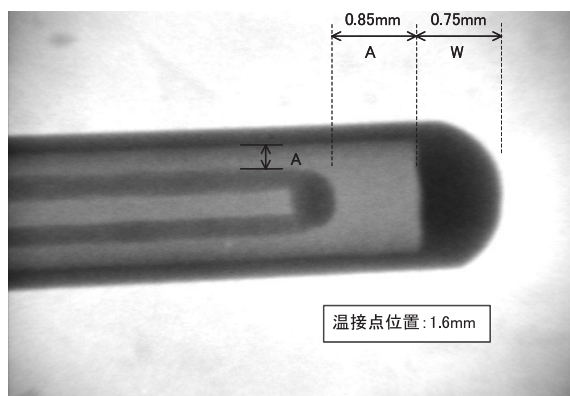


図4 シース形熱電対の加工方法
Fig.4 Processing procedure of hot-junction of metal-sheathed T/C.



JIS規格
W: 溶接厚さ 0.1~0.8D (φ1.6シース: 0.16mm~1.28mm)
A: 絶縁厚さ ≥0.05D (φ1.6シース: 0.08mm以上)
B: 温接点位置 (A+W) 0.15~1.5D (φ1.6シース: 0.24mm~2.4mm)
※D: シース径

図5 温接点加工各部の JIS 寸法基準と X 線透過観察写真
Fig.5 Applicable JIS standard to hot-junction and X-ray transmission photograph.

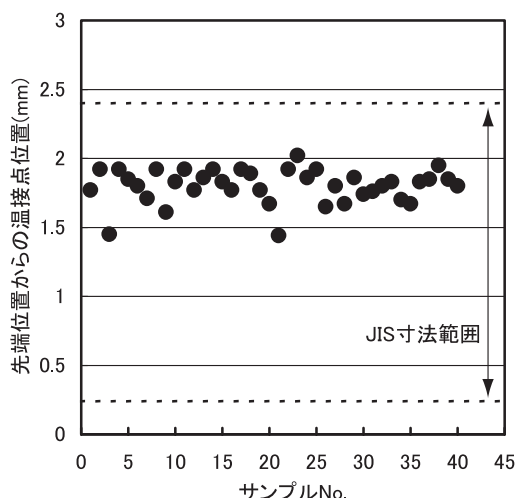


図6 温接点位置のばらつき
Fig.6 Variation of hot-junction position.

ポキシ充填法での樹脂固化の待ち時間が省け、量産対応への大きな利点がある。又、接続部の小型化も行い顧客からの好評を得た。品質についても満足できる性能を次項の性能検証で確認した。

3. 製品の故障モードと性能検証の結果

シース形熱電対に想定される故障モード、原因とその健全性の検証方法を表1に示す。

耐久条件として、加熱時間 40000 時間、ヒートサイクル 4000 回以上とした（その後耐久時間、サイクル数を増して検証を重ねた）。健全性の判定基準は、起電力特性は JIS のクラス 2 精度（測定温度の $\pm 0.75\%$ ）以内の維持、断線（および接続不良）は発生の無いこと、絶縁特性はシース径 $\Phi 2.0\text{mm}$ 以下では $20\text{M}\Omega / 100\text{VDC}$ 以上、シース径 $\Phi 3.0\text{mm}$ 以上では $100\text{M}\Omega / 500\text{VDC}$ 以上とした。雰囲気は水蒸気を含む水素混合ガスと燃焼排ガス、温度はそれぞれ 800°C 以下、あるいは $800^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ を想定した。尚、以下の故障は指示温度の不安定や実温度より低めに指示する影響を制御系に及ぼす。

3.1 故障モード、原因、検証方法

表1 故障モードと原因、検証方法

Table 1 Modes of failure, causes and verification method.

故障モード	原因	検証方法
<シースケーブル>		
(1) 起電力特性の長期変化	シース内熱電対線の組成変化	高温加速ドリフト試験
(2) シースの破損	酸化雰囲気下での酸化損耗	酸化速度データ検証と試験
(3) 断線	ヒートサイクルによる熱疲労	ヒートサイクル試験
(4) 起電力特性の短期劣化	(2) による短期の組成変化	(2) の健全性の確保
(5) 絶縁特性の劣化	(2) による水分浸入	(2) の健全性の確保
<接続部周辺>		
(6) 断線 (接続不良)	ヒートサイクルによる熱応力	ヒートサイクル試験
(7) 絶縁不良	シール不良による水分浸入	高温高湿試験 温湿度組合せサイクル試験 (JIS C60068-2-38)

3.2 故障モードの検証方法と結果

(1) 起電力特性の長期変化

以前に実施した 20000 時間（約 2.5 年間）の酸化雰囲気下でのドリフト試験結果の一部を Fig.7 に示す（引用文献 1）。ドリフト（時間当たり起電力変化量）の傾向は図

に見られるように加熱温度の上昇と共に増大し、その傾向はほぼ直線状の起電力低下を示す。起電力変化の本質的な要因は熱電対線の初期の合金組成からの変質（ゼーベック係数の変化）と結晶構造の変化、いわゆるクロメル線の短範囲序列化化（エージング現象）によるものである。エージング現象は、およそ $350 \sim 550^\circ\text{C}$ 温域にある K 熱電対線の + 脚、クロメル線の結晶構造の短範囲序列化化による熱起電力のプラス方向への変化で、JIS C 1605 の解説などでも避けられない現象と記述されている（引用文献 2）。ドリフト試験の開始直後、エージング現象によるプラス変化があり、その後熱電対線の組成変化によるマイナス影響が大きくなり、時間と共にマイナス方向に変化していく。この熱電対線の組成変化はシースが破損しない限りシース内での一種の冶金学的反応で、シース内の残留酸素による素線成分の酸化・還元反応の継続的進行、あるいはシース内での金属蒸気の移動による組成変化などといわれているが明確ではない。

今回 40000 時間（連続加熱 5 年）以上の起電力特性変化の検証に当たって、Fig.7 にみられるように実際の使用温度よりもさらに高温、例えば 1000°C 以上では実測可能な短時間内で寿命判定できることから、加速試験温度でのドリフト試験により使用温度での寿命推定を行った。外径 1.6mm、2.3mm、3.2mm のシース形熱電対を高温加速試験温度、1100、1050、1000 $^\circ\text{C}$ でクラス 2 外れのドリフト試験を行い、外径 1.6mm では Fig.8 に示す結果が得られた。横軸を加熱温度の逆数 $1/T$ ($1/\text{K}$)、縦軸を寿命時間

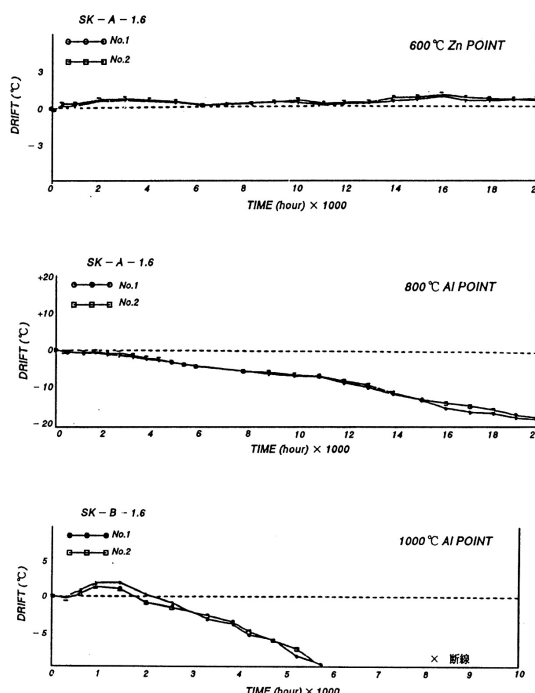


図7 $\Phi 1.6$ シース形熱電対のドリフト
Fig.7 Drift chart of 1.6mm O.D. metal-sheathed T/C.

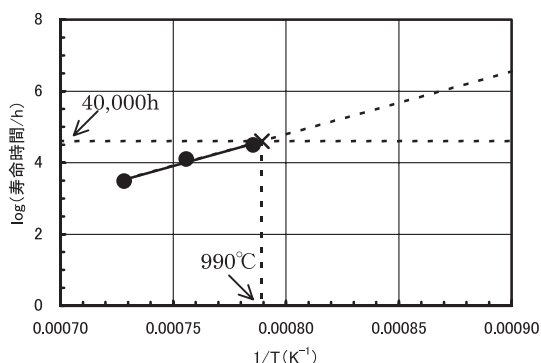


図8 アレニウス則によるφ 1.6mm シース熱電対の寿命推定
Fig.8 Estimated life expectancy by Arrhenius equation of 1.6mm metal-sheathed T/C.

(h) の対数で表す。この結果から、少なくとも加速試験温度範囲では熱電対の寿命時間（クラス2外れ時間）と加熱温度間にアレニウス則が成立する。外挿ではあるが1.6mmのシース形熱電対でシースに破損がない場合、40000時間以上の耐久性を有する温度は990℃以下と推定した。

次に水素が大量にある改質器内部測温におけるシースへの透過水素の影響を検討した。書籍などでは透過した水素とシース内残留酸素とが結合し水蒸気を形成し、絶縁特性が低下する、あるいは形成された水蒸気により熱電対線が急激に酸化され、起電力が短期間に低下することがあると述べられている（引用文献3）。しかし、社内で行った1000℃、水素、窒素（75%：25%）混合ガスでの1000時間あまりのドリフト試験でのドリフト傾向は酸化雰囲気下での傾向と同じで、前述の影響のいずれも確認されなかった。又、同様の試験結果がガスタービンの排ガス温度計測のために行なわれた他のシース形熱電対の研究論文でも述べられている（引用文献4）。以上のことから、透過水素の熱電対線の起電力特性やシースの絶縁低下などへの影響は特にないものと判断した。又、実機における数年間の試験においても、改質器内で使用された温度センサに上記のような問題は発生していない。

（2）シースの破損

水蒸気を含む酸化性雰囲気である燃焼排ガス温度測定に用いる熱電対のシース材の耐久性を検証した。但し、シース形熱電対は別の保護管内に装着される場合と、燃焼排ガスにシースが直接暴露される二つの条件が想定される。当社の汎用シース材の中での酸化耐久性の高い材料はインコネル600である。コスト低減の目的から、高性能ではあるが高価な材料を避けて、妥当なコストパフォーマンスをもつ材料として本材を検証対象とした。

検証に当たって、インコネル600相当合金の国内製造メーカーの酸化速度データを参照した（引用文献5）。参照

データは乾燥空気、流速2m、168時間ごとのヒートサイクル下での1008時間の酸化による平均侵食深さのデータである。このデータを、横軸を温度の逆数、縦軸を平均侵食深さの対数としてFig9に示す。このグラフを用いて各使用温度でのシースの酸化耐久性を検証した。

当社のシース形熱電対のシース肉厚の標準は表2の通りで、JIS基準に合致している。

Fig.9よりインコネル600シースは加熱温度を800℃とすると、その酸化量は40000時間で0.18mm以下と推定され、シース径としては3.2mmが必要となる。保護管に収納して使用される場合、酸化の進行はデータの酸化速度より低減され、さらにコンプレッションフィッティングなどでシールされ保護管内への空気流入のない場合は十分な肉厚と考えられる。

シース熱電対が燃焼排ガスに直接暴露される場合はインコネル600の水蒸気酸化速度データが必要となるが不明確なため、Fig.10に示す飽和水蒸気発生装置を備えた加熱炉を製作し、燃焼排ガス相当の水蒸気を含む酸化ガス流下でのインコネル600以外の材料も含めた各種シース材の水蒸気酸化速度データを採取している。

（3）断線（接続不良）

温接点加工されたシース形熱電対ケーブルに対して、外径1.6mmのSUS316シースでは室温～650℃、インコネル600シースでは外径1.6mm、2.3mmに対して室温～800℃、外径3.2mmでは室温～950℃のヒートサイクルをそれぞれ4000回以上加え、熱電対線の断線やシース材

表2 シース外径と肉厚
Table 2 Sheath O.D. and thickness.

シース外径	シース肉厚
1.6 mm	0.18 mm
3.2 mm	0.36 mm
6.4 mm	0.74 mm
8.0 mm	0.91 mm

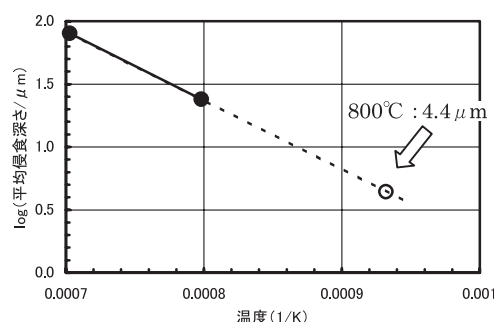


図9 イコネル600の酸化雰囲気での1008hの平均侵食深さの推定

Fig.9 Averaged erosion depth in Inconel 600 under oxidation atmosphere for 1,008 hrs.

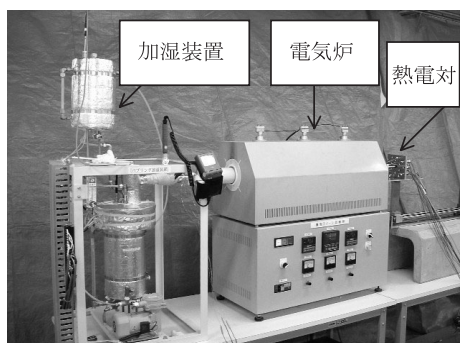


図 10 水蒸気酸化雰囲気での試験風景
Fig.10 Test in steam oxidation atmosphere.

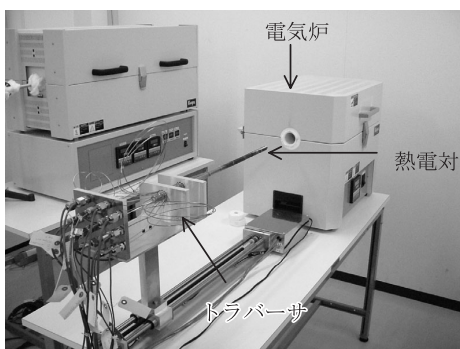


図 11 サイクル試験風景
Fig.11 Thermal cycle test.

に損傷がないことを確認した。サイクル試験は Fig.11 に示すように、試験品を炉内に自動的に挿入、引き出しする補助機（トラバサ）を製作し、実機での加熱冷却速度より明らかに早い速度で試験を行った。接続部については、射出成型スリーブに $-30^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ の加速条件下でのヒートサイクルを加え、4000 回以上に相当する熱サイクル試験を実施した。この場合も接続部の断線、接続不良やスリーブの損傷はなく、絶縁特性についても試験前の絶縁値を試験後も維持し、PPS の射出成型スリーブの健全性が確認された。

尚、成形スリーブ内にある熱電対ケーブル末端はエポキシ樹脂により別途シールされており、実質的な絶縁維持はエポキシでされる。

（4）絶縁不良

Fig.1、2 の金属スリーブと射出成形端子の両方の接続部に対して、室温 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 85% の高温高湿試験を実施した。試験結果は両方とも、370 時間、20 万 $\text{M}\Omega$ 以上のほぼ同じ絶縁特性を示した。又、射出成形端子に対しては、JIS C60068-2-38（旧：0028）に規定される環境試験方法（電気・電子）、温湿度組合せ（サイクル）試験を行い、規定される室温 $\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 93% と室温 $\sim -10^{\circ}\text{C}$ の 1 サイクル 24 時間を 10 サイクル行い、絶縁特性は 20 万 $\text{M}\Omega$ 以上の一定値を示した。

4. まとめ

定置式燃料電池に搭載するシース形熱電対のコスト低減と長寿命化を目的として量産体制を構築した。シース形熱電対の温接点加工の自動化を行い、コスト低減だけでなく、JIS 規格が要求する温接点部の寸法規定を満足する製品を安定的に生産できる体制を構築した。熱電対線と補償導線リードの接続部の加工については、従来からの金属製スリーブ、エポキシ樹脂充填法に加えて射出成形法を適用し、コスト低減だけでなく量産性と品質の安定性を高めた。これらの量産ラインで製造した製品の故障モードを想定し、検証試験を行い、加熱時間 40000 時間、ヒートサイクル 4000 回以上の耐久性を持つことを検証した。又、実際に搭載した定置式燃料電池での使用結果でもほぼ満足される結果が得られた。

5. 今後の計画

シース形熱電対が燃焼排ガスに直接暴露される使用条件下での水蒸気酸化へのシースの耐久性向上のため、各種シース材の水蒸気酸化速度の実測試験を継続している。コスト低減を前提とした材料選定には制約があり、ある面難しさがある。

又、今回構築した量産ラインで生産した製品を対象に JIS 認証の取得を計画している。

温度センサでは国内初めての JIS 認証品を目指し、第三者認証機関による製品の JIS 規格適合と生産体制の審査を受けることで、品質の維持とより一層の品質改善を目指したい。

引用文献

- 1) 山里産業株式会社「シース熱電対の経時変化」製鋼第 19 委員会 第 2 分科会提出資料（昭和 60 年 7 月 5 日）
- 2) A. W. Fenton: The traveling gradient approach to thermocouple research, TMCSI (1972) p.p.1973-1990
- 3) 平成 9 年、日本工業出版(株) 発行「新編 温度計の正しい使い方」p.p.172-174
- 4) T. P. Wang, D. Bediones: 10,000hr stability test of type K, N and a Ni-Mo/Ni-Co thermocouple in air and short-term test in reducing atmospheres, Temperature (1992) p.p.595-600
- 5) 三菱マテリアル編集耐熱合金データ集 P32 図 13-1、2