感度波長拡大型UVチューブの開発

A UV Tube with Extended Wavelength Sensitivity

アズビル株式会社 中島 有紀 アズビル株式会社 片桐 宗和

技術開発本部 Yuki Nakashima 技術開発本部 Munekazu Katagiri

アズビル株式会社 住吉 啓介 アズビル株式会社 築田 菜々子

アドバンスオートメーションカンパニー Keisuke Sumiyoshi アドバンスオートメーションカンパニー Nanako Yanada

キーワード -

紫外線検出, 感度波長, 仕事関数, 熱処理, 結晶方位, 拡散

特殊燃料の火炎検出が可能であるチューブユニットAUD20用UVチューブを開発した。特殊燃料の火炎検出には、波長185~270 nmの紫外線に対する感度を持つUVチューブが求められる。UVチューブが検出できる紫外線波長は、受光面であるカソード電極の仕事関数によって決まり、波長185~270 nmの紫外線を検出するためには4.6 eV以下の仕事関数を持つカソード電極が求められる。AUD20のカソード電極は、キュプロニッケル圧延材に銅メッキを行った構造を採用しており、結晶方位の制御および表面へのニッケル偏析を目的とした2段階の熱処理プロセス技術開発により仕事関数制御を行った。

We have developed an ultraviolet phototube for our AUD20 tube unit which can detect the flame of particular fuels. To do so, the AUD20 must be able to detect UV wavelengths from 185 to 270 nm. The range of wavelengths detectable by the UV tube is determined by the material of the cathode, which is the element receiving the ultraviolet light. To detect wavelengths of 185–270 nm, the material of the cathode must have a work function of less than 4.6 eV. The cathode of the AUD20 is copper-plated rolled cupronickel. Using a thermal process to control crystal orientation and nickel segregation on the surface, we are able to control the work function of the cathode material.

1. はじめに

UVチューブは火炎検出器に内蔵される紫外線を検出する放電管センサである。ガスバーナや工業用油が燃焼する際に発生する非常に微量な紫外線を検出し、火炎の有無を監視する機能を持っている。

アズビルはAUD10およびAUD15用UVチューブの量産技術を開発し、高い信頼性を持つ火炎検出器を燃焼安全市場に安定的に供給してきた。これらのUVチューブは、火炎検出器アドバンストAUD™シリーズに搭載され、自動車のボディや部品の塗装ラインにおける乾燥炉、アルシ・亜鉛ダイカストに使用する溶解炉、金属部品の焼き入れ等熱処理炉といった各種工業炉の燃焼制御の分野で幅広く使用されている。

AUD10およびAUD15は、紫外線受光面であるカソード電極にタングステンを使用し、火炎から放出される波長185~

245 nmの紫外線を検出する。この波長域の紫外線が検出可能であると、都市ガス、天然ガス、灯油、重油といった一般的な燃料の火炎の検出が可能である。しかしながら、低発熱量火炎や紫外線吸収媒体によって紫外線が減衰する際には火炎検出が難しい場合がある。例えば、石油精製副生ガス、硫化水素といったプラント等で使用される特殊燃料の火炎検出が厳しい(表1)。

図1に、アルコール火炎の紫外線強度分布図を示す。図1より、紫外線波長が長いほど紫外線強度が大きくなる傾向があることが分かる。表1に示した燃料を燃焼させた場合も基本的には同じような紫外線強度分布を示すため、245nmよりも長い波長の紫外線を検出可能なUVチューブは、検出できる紫外線強度が大きくなり、特殊燃料等の採用により火炎検出が厳しい環境下でも火炎検出が可能となる。我々は、波長185~270 nmの紫外線を検出でき、特殊燃料の火炎検出が可能なAUD20用UVチューブを開発した。

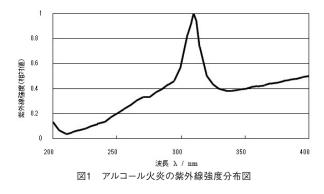
表1 プラント等で使用される燃料と火炎検出可否

燃料の種類 総発熱量 (kJ/Nm³) AUD30				
がいたイング生 大只	Nine No in Nine in N	AUD500		
都市ガス	18,837~20,930	0		
天然ガス : CH4	39,930	0		
プロパンガス : C₃H₃	101,400	0		
ブタンガス : C4H10	134,100	0		
灯油	34,514 (kJ/l)	0		
重油	35,514~38,201 (kJ/l)	0		
コーク炉ガス : COG	16,744~20,930	\triangle		
高炉ガス : BFG	2,930~3,767	×		
転炉ガス : LDG	8,372~10,465	×		
MIXガス : COG+BFG+LDG	4,186~12,558	Δ		
アセチレン : C2H2	58,311	0		
一酸化炭素 : CO	12,709	×		
エタン : C ₂ H ₆	69,132	0		
エチレン : C2H4	62,338	0		
水素 : H ₂	12,767	Δ		
ナフサ(粗製ガソリン)	13,605	Δ		
ベンゼン : C6H6	149,449	0		
硫化水素 : H ₂ S	21,935	×		
石油精製副生ガス	4,186~6,279	×		

○ : 検出可, △ : 検出テスト必要, × : 検出不可

【注】上記の△はあくまでも目安である。

*AUD300, AUD500はAUD10を搭載したアドバンストUVセンサ



2. UVチューブの紫外線検出原理と仕事関数の関連

UVチューブは硬質ガラスで構成されたガラス筐体を持つ 放電管である。内部空間に金属のアノード電極、カソード 電極の電極対を備えており、特殊な混合ガスが封入されている。それぞれの電極はコバールピンに溶接され、外部回 路と接続される。上面に配置されたアノード電極は網目状に多数の貫通孔を持ち、電極間には所定の電圧が印加されている。ガラス筐体を介して入射された紫外線がカソード 電極に到達すると、光電効果により電子が放出され、電子の衝突によって封入ガスがイオン化される。これにより電極 間に放電電流が流れ、外部回路に火炎信号として送られる。

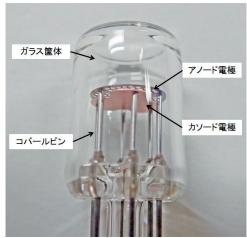


図2 AUD20用UVチューブの外観

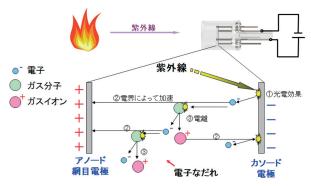


図3 UVチューブの検出原理模式図

光電効果とは、物質に光を照射した際に光のエネルギーを吸収して電子が放出される現象を指す。物質から電子を取出すために必要な最小エネルギーを仕事関数といい、物質により異なる値を持つ。UVチューブに当てはめると、火炎から発生する紫外線の持つエネルギーがカソード電極の仕事関数よりも大きければ光電効果が発生し、火炎検出が可能となる。

より長波長の紫外線,言い換えればエネルギーの小さな紫外線に対する検出感度を持つためには、AUD10およびAUD15のカソード電極材料であるタングステンよりも小さい仕事関数を持つカソード電極が必要となる。具体的には、タングステンの仕事関数が約5.2 eVであるのに対して、波長185~270 nmの紫外線を検出するためには4.6 eV以下の仕事関数を持つカソード電極が求められる。

我々は、銅-ニッケル合金であるキュプロニッケル圧延材に銅メッキを行った構造を持つカソード電極を採用し、熱処理プロセスによる仕事関数制御によって波長185~270 nmの紫外線の検出を可能とした。以下の章で、技術開発詳細を述べる。

3. 技術開発詳細

3.1 結晶方位制御による仕事関数制御

一般的に、金属は2~6 eV程度の仕事関数を持ち金属種により異なる値を持つが、同一金属でも結晶方位によって仕事関数が異なることが知られている。表2に金属の仕事

関数の結晶方位依存性を示す。結晶方位により仕事関数が 異なるのは、結晶方位により原子の密度が異なるからであ り、同一金属であれば原子密度が大きい面ほど仕事関数が 大きくなる傾向がある。目的の仕事関数を持つカソード電 極を得るためには、特定の結晶方位に所望の仕事関数を持 つ金属材料を選択し、電極表面をその結晶方位に配向さ せる必要がある。

表2 金属の什事関数の結晶方位依存性

(単位:eV)

金属	結晶 格子	結晶方位		
		(110)	(100)	(111)
Cu	fcc	4.48	4.59	4.94
Ag	fcc	4.52	4.64	4.74
Ni	fcc	5.04	5.22	5.35
Au	fcc	5.20	5.22	5.26
Al	fcc	4.28	4.20	4.24
Мо	bcc	4.95	4.53	4.55
Fe	bcc	5.05	4.67	4.81
W	bcc	5.25	4.63	4.47

我々は、カソード電極のベース材料として銅を選択した。銅を選択した理由は、銅を(110)面または(100)面に配向させることで4.6 eV以下の仕事関数を持つカソード電極が得られるためである。

図4に、(a) キュプロニッケル圧延材で作製した電極、(b) キュプロニッケル圧延材に銅メッキした構造の電極、(c)(b) に熱処理を行った電極のX線回折パターンを示す。(a) キュプロニッケル圧延材で作製した電極は(220)面に配向している。(b) 銅メッキ後の電極は(111)面に配向していることが分かる。銅等の面心立方構造の結晶系の粒子は、原子密度が一番大きい(111)面を最表面にとって安定する傾向にある。(c) 熱処理を行った電極は、(111)面のほかに(200)面に起因する回折パターンが顕著に出現する。これらのピークはメッキ層に由来する回折パターンであり、メッキ層、すなわち電極最表面に(200)面が存在することを示している。

熱処理によるメッキ層の変化は、キュプロニッケル圧延材の結晶方位配向の変化の影響と考えられる。図4(a)より、キュプロニッケル圧延材は(220)面に配向していることが分かるが、加熱すると再結晶が進行し配向面は(200)面に変化する。この影響によりメッキ層の結晶方位が変化し、電極最表面に(200)面が出現すると考えられる。

銅の(200)面と(100)面の原子密度は同じであるため、(200)面の仕事関数と(100)面の仕事関数は同等といえる。また、(c)の回折ピークより、電極表面には(111)面と(200)面が共存することになるが、(111)面と(200)面では、(200)面の方が小さい仕事関数を持つと考えられるため、(200)面が光電効果の起点となる。

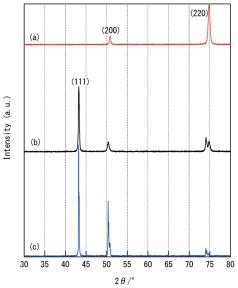


図4 X線回折によるカソード電極表面の結晶方位解析: (a) キュプロニッケル圧延材で作製した電極, (b) キュプロニッケル圧延材に銅メッキした構造の電極, (c) (b) に熱処理を行った電極

3.2 ニッケル偏析による仕事関数制御

熱処理によって、積極的にニッケルを拡散させカソード電極表面の元素分布に変化を起こすことも可能である。図5に、熱処理前および熱処理後のカソード電極表面におけるニッケルの面分布を示す。熱処理により粒界部にニッケルが偏析していることが確認できる。

ニッケルを粒界へ偏析させる効果について, 金属表面の 電子分布の模式図を用いて簡単に説明する。

図6で示すように、金属表面付近の電子は、表面から十分深い箇所に存在する電子と異なり、プラス電荷を持つ原子核に引き付けられる力が弱く、真空中にしみ出している。電子が表面から真空中にしみ出しているために、固体側にプラス、真空側にマイナスの電気双極子が発生する。電気双極子が金属中から取り出される電子と相互作用を起こすため、仕事関数は表面の電子状態の影響を受ける。このしみ出している電子は、光電効果の障壁となるため、電子しみ出し量が大きい場合仕事関数は大きくなり、小さい場合仕事関数は小さくなる。

仕事関数の異なる2つの原子を接触させた場合、仕事関数の小さい原子から大きい原子に電子が引き付けられる。銅とニッケルを接触させた場合には、銅の電子がニッケル側に引き付けられ、銅近傍の電子しみ出し量が小さくなり、ニッケル近傍の電子しみ出し量が大きくなる。その結果、ニッケルと接触している部分の銅の電子放出障壁が小さくなり、部分的に銅の仕事関数が小さくなる(図6(b))。周囲と比較して仕事関数が小さな箇所は光電効果のトリガーとなり、UVチューブの検出限界波長が長くなる効果をもたらす。実際に我々は、粒界周辺での仕事関数の低下を確認した。

しかし、熱処理条件が不適切な場合は、粒界ではなく 粒内で拡散が起こり、電極表面での合金化が懸念され る。また、粒界での偏析にとどまらず、さらなる拡散によ り表面全体をニッケルが覆い尽くすことも懸念される。した がって、適切な熱処理条件を選定し、ニッケルが粒界拡散 によって電極最表面に偏析されることが必要である。

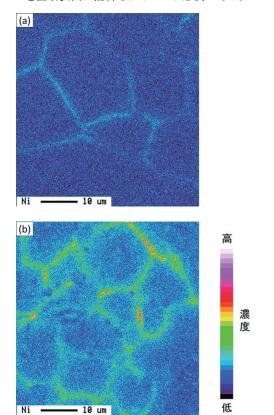
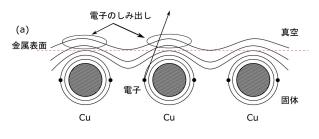


図5 カソード電極表面のニッケル面分布:(a)熱処理前,(b)熱処理後



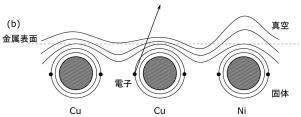


図6 金属表面の電子分布の模式図:(a)銅表面,(b)銅とニッケルが接触している場合の表面

4. まとめ

以上のように、カソード電極の仕事関数制御は結晶方位や電極表面の材料分布を適切な特性とすることにより達成される。図7に、UVチューブの相対感度の波長依存性を示す。線(1)は電極にタングステンを用いているAUD15、線(2)は開発したカソード電極を使用したAUD20の感度特性である。カソード電極に対する熱処理プロセスの開発によって、AUD20は波長185~270 nmの紫外線検出が可能となった。

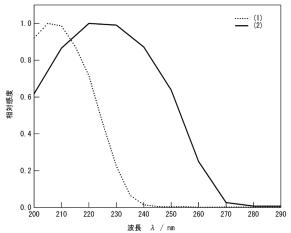


図7 UVチューブの相対感度の波長依存性:(1) AUD15(タングステン電極), (2) AUD20

5. おわりに

日本のエネルギー消費量の約2割を占める工業炉は、省エネ省・ CO_2 の点でも注目され、燃料転換、高効率化設備等、様々な施策が行われている。業界動向により燃焼環境が大きく変化しても、常に安定した火炎の検出ができるように、今後も高感度で信頼性の高いUVチューブの開発をしていきたい。

<参考文献>

- (1) 關宏治:紫外線検出センサUVチューブの量産技術開発, azbil Technical Review, 2012, pp.68-72, アズビル株式会社
- (2) 関一夫:バーナ火炎の火炎センサ (UVセンサ)による計測と燃焼制御, 日本バーナ研究会会報109号, 2005, pp.6-18, 日本バーナ研究会
- (3) 岩澤康裕 他:ベーシック表面化学, 2014, p.50, 株式会社化学同人
- (4) R. W. Strayer *et al.*: Work function measurements by the field emission method, Surface Science, 1973, Vol34, Issue2, pp.225-248
- (5) 吉武道子 他:仕事関数/イオン化ポテンシャルの計 測・評価と制御・利用 事例集, 2010, pp.3-48, 株 式会社 情報機構
- (6)須藤一 他:金属組織学, 1972, pp.109-120, 丸善株 式会社

<商標>

AUDはアズビル株式会社の商標です。

<著者所属>

中島 有紀 技術開発本部工程開発部

片桐 宗和 技術開発本部工程開発部

住吉 啓介 アドバンスオートメーションカンパニー CP開発部

築田 菜々子 アドバンスオートメーションカンパニー CP開発部