ロジウム濃度変化に基づく白金系熱電対のドリフト量の計算

浜 田 登喜夫*

A Calculation of E.M.F. Drift from the Rhodium Contents for Platinum Based Thermocouples

Tokio HAMADA*

It is well known that the platinum based thermocouples' E.M.F. drifts by exposing at high temperatures. The drift occurs by the vapor of the elements mainly, i.e. a branch element vapors and piles up another element. The phenomenon brings the rhodium content difference between each branch smaller. So that the E.M.F. becomes more and more small. In the present study, the amount of the E.M.F. drift is estimated by the rhodium contents analysis and it is compared with the experimentally measured value. Both of the result shows the relatively good agreement. The method will be useful at least in the glass melting industry.

Key Words: platinum, thermocouples, drift, rhodium, content

1. はじめに

白金系熱電対は、清浄な雰囲気であっても使用により徐々に熱起電力が低下していくことが知られている。

このドリフトは、精密な測定時における 0.1°C オーダーの小さなものから^{1), 2)}、高温での素線材料の昇華に起因した 10°C オーダーの大きなものまで³⁾さまざまである。

このドリフトの原因として、たとえば絶縁管からの汚染⁴⁾が指摘されているが、これは事前に空焼きすることにより大幅に低下させることができる。一方通常の産業計測で 사용되는場合のドリフトの原因は主に、絶縁管の繋ぎ目部分で白金並びに白金-13%ロジウムが昇華し、相手の素線に付着することにより両脚のロジウム濃度差が小さくなることに起因している⁵⁾といわれている。

製造工場における製品製造工程の品質管理の上で、温度は重要なパラメーターであることが多く、この場合熱電対のドリフト量を把握しフィードバックすることは非常に重要である。このため定期的に熱電対を炉から取り出して校正したり、横に新品の熱電対を挿入して現在使用している熱電対のドリフト量を測定することが行なわれている。

しかしながら製造現場によっては、特に硝子の溶解現場で使われる白金装置の場合、白金装置に直接通電され装置そのものが硝子溶解容器兼発熱体として使われていることも多い。この場合、白金系熱電対は直接るつばなどに溶接されているため、直近に熱電対を挿入しても実際の温度は測定できない。これは操作中の熱電対は熱源に直接溶接されているため、横

に置くだけでは熱伝導状態が大きく異なるからである。

具体例を **Photo. 1** に示す。これは、硝子を溶解するための白金るつばであるが、その温度測定用熱電対は、直接白金るつばに溶接されている。写真は図中に示すとおり、白金るつば表面（外側）に溶接された熱電対部分を拡大撮影したものである。

使用中にこの熱電対のドリフトを直接測定することはできないので、次善の策として、使用後の熱電対の状態から熱起電力ドリフト量を推定し、次の生産時にその結果を生かすような工夫が行なわれつつある。

本研究では、このような硝子製造現場で実際に多く用いられ、直接白金装置に溶接されているがゆえに、使用中のドリフト量の測定が困難な場合を想定し、使用後の熱電対の状態、具体的にはロジウム濃度変化から熱起電力ドリフトを計算によ

Photo. 1 An example of directly welded type R thermocouple to a platinum crucible

* 田中貴金属工業（株） 伊勢原市鈴川 26 番地

* Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Suzukawa 26, Isehara
(Received March 10, 2008)

(Revised May 19, 2008)

Fig. 1 An Example for calculation of E.M.F. drift

り求める方法について提示し、実際にドリフト試験を行なって得られた測定値との突き合わせを行ない、計算結果の妥当性を検証する。

なお本論文では計算結果の検証のため、実測値と具体的な温度分布の測定値に基づいた計算結果との比較を行なっているが、実炉では温度分布の測定も困難な場合がある。このような場合には、温度分布を仮定して計算することも有用である。

2. ドリフト量の推定方法

2.1 熱電対の熱起電力

熱電対の熱起電力は、(1) 式で表わされる⁷⁾。

$$E = \pi_{AB}(T_2) - \pi_{AB}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_A dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_B dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} S_{AB} dT \quad (1)$$

ここでの個々の記号の意味は、以下のとおりである。

E : 金属 A, B で構成される熱電対の熱起電力

π_{AB} : 金属 A の金属 B に対するペルチェ係数

σ_A, σ_B : 金属 A, B のトムソン係数

S_{AB} : 金属 A, B で構成される熱電対のゼーベック係数 (Thermoelectric Power と呼ばれる)

T_1, T_2 : 冷接点温度 (T_1), 測温接点温度 (T_2)

一方、現実に使われている熱電対は均質とはいえず、多かれ少なかれ不均質な状態になっている。この場合の考え方として、区間を細かく区切り、その短い区間では均質とみなす考え方が用いられる。全体を n 個の区間に区切った場合は (2) 式となり、熱電対が均質でゼーベック係数が温度のみの関数の場合は区分を無限に小さくすれば (3) 式となる。なお、(2) 式における ΔT_n は、分割した各区間における温度差である。

これは (1) 式と同じである。熱電対が不均質となりゼーベック係数が位置と温度の関数となるときは (4) 式で記述で

きる。なおここで、(4) 式における積分区間は、冷接点から測温接点までである。

$$E = S_1 \Delta T_1 + \dots + S_n \Delta T_n = \sum_{i=1}^n S_i \Delta T_i \quad (2)$$

$$E = \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT \quad (3)$$

$$E = \int_0^L S(x, T) \frac{dT}{dx} \cdot dx \quad (4)$$

これらの式は、概念として熱電対の熱起電力を理解するには適しているが、具体的な関数の形で $S(x, T)$ が与えられ、積分が実行された例は、筆者の知る範囲ではない。

ここではこの微小区間 Δ を、EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) によりロジウム濃度が具体的に得られた区間とし、個々の区間でのロジウム濃度から熱起電力を求める手法で、計算によりドリフト量の算出を行なう。

なお EPMA とは、サンプルに収束させた電子線^(注1)を当て、その際出てくる特性 X 線を検出し、非破壊で元素分析を行なう装置である。事前に濃度のわかっている標準試料を準備しておけば、特性 X 線の強度から定量分析も行なえる。今回の分析に際しては、種々のロジウム濃度の白金ロジウム合金材を標準試料として定量を行なった。この際の定量結果の信頼性は、 2σ でおおよそ 0.5% 程度である。

2.2 ドリフト量の計算例

個々の区間に分割して行なった計算結果、並びに全体のドリフト量をまとめて一覧にしたものを Table 1 に示す。

具体的な計算の詳細は以下のとおりである。

Fig. 1 は、使用後の R 熱電対の各脚の仮想的なロジウム濃度分布並びに、温度分布を示したものである。+脚は本来は白金-13%ロジウム合金であるべき R 熱電対の+側が、使用に

(注1) このため、微小領域の分析が可能である。

Table 1 Summary of the calculation according to the Fig. 1

Area	Branch	Rh Content %	Temperature °C	E.M.F. Change at the Temperature mV	E.M.F. Change per °C μV/°C	Temperature Difference °C	E.M.F. Change at the Area μV	Δ E.M.F. μV	ΔT °C
1	—	5.0	1700	12.6	7.41	0	0	0	0
	+	8.0		3.222	1.95		0		
2	—	4.0	1690	10.4	6.15	10	61.54	−76.25	−6.33
	+	9.0		2.487	1.47		14.72		
3	—	3.0	1680	8.0	4.76	10	47.62	−56.85	−4.94
	+	10.0		1.551	0.92		9.23		
4	—	2.0	1660	5.6	3.37	20	67.47	−78.04	−6.79
	+	11.0		0.877	0.53		10.57		
5	—	1.0	1630	1.4	0.86	30	25.77	−34.31	−2.98
	+	12.0		0.464	0.28		8.54		
6	—	0.0	1600	0.0	0.00	30	0.0	0	0
	+	13.0		0.0	0.00		0.0		
Total −21.04°C

Fig. 2 E.M.F. Pt v.s. PtRh alloy

よりこのようにロジウム濃度が変わった状態を仮想的に示したもので、一脚は同様に白金側を仮定したものである。一番上の太線は、この熱電対が曝されている温度分布である。

現実にはこのような階段状のロジウム濃度分布や温度分布はあり得ないが、計算方法を説明するための例として示す。現実の温度分布はこのような階段状ではなくなだらかに変化しており、ロジウム濃度も徐々に変化している。

今回は図中に示したように、ロジウム濃度が変化している区間を Area 1～Area 6 に区切り、各区間での熱起電力変化（ドリフト分）を計算により求めてみる。

なお、計算する際に必要な純白金に対する種々の濃度の白金－ロジウム合金の熱起電力は、1200°C までは測定されている⁸⁾。しかしながら第 3 章に実際のドリフト試験結果を示すとおり、ここでは 1700°C 付近での測定を行なっている。このため、熱起電力と温度の関係は 1200°C までと類似の増加傾向を示すとの仮定の基に、文献 8) に示した Quinn の書籍にある 1200°C までのデーターを 1700°C まで外挿し、計算を行なった。外挿計算により 1700°C まで求めた低ロジウム側の結果を Fig. 2 に示す。

各区間での本来得られるべき熱起電力からの、ロジウム濃度変化に起因したドリフト量は、以下のとおりとなる。

● Area 1
この区間には温度勾配（温度差）がないので、熱起電力は元々発生しない。よってロジウム濃度変化に起因したドリフトもゼロである。

● Area 2
この区間では両端の温度が 1700°C と 1690°C なので、この温度差分の熱起電力が本来は発生するはずであるが、ロジウム濃度が変わっており、その差異に相当する分が小さくなる。具体的には、
－脚：ロジウム濃度が 4% であり Fig. 2 より、白金に対する熱起電力は 1690°C では約 10.4mV である。マイナス側のロジウム濃度は本来 0 なので、10.4mV/1690°C=6.15 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ が単位温度あたりのロジウム濃度変化に起因した熱起電力低下分となる。この区間での温度差は 10°C なので、この 10 倍、61.54 μV がロジウム濃度変化に起因した熱起電力低下分となる。

＋脚：ロジウム濃度が 9% であり、Fig. 2 より白金に対する熱起電力は 1690°C では約 17.6mV である。ロジウム側は本来は 13% なので、1690°C での値である 20.087mV^(注 2) との差、すなわち (20.087mV-17.6mV)/1690°C=1.472 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ が単位温度あたりの低下分となる。温度差が 10°C なので、14.72 μV がこの区間でのドリフト分となる。
マイナス側で発生する 61.54 μV とプラス側で発生する 14.72 μV の合計 76.25 μV がこの区間でのドリフトとなる。結果を表にまとめると、Table 1 中の Area 2 の結果となる。

● Area 3 以降も同様に Area 6 までの計算結果を Table 1 にまとめる。

このように、(2) 式に相当する熱起電力^(注 3)をロジウム濃度より計算で求めることができる。

(注 2) JIS C 1602-1995 より。
(注 3) 表中の+側の結果は、本来の値からのドリフト分のみを計算している。

Fig. 3 E.M.F. drift of type R and S thermocouples

3. 実際のドリフト試験結果

計算結果の妥当性を検証するため、実際に熱起電力ドリフトが測定され、そのときの温度分布・ロジウム濃度分布がわかっている例との比較を行なった。

実測結果は、SICE 95³⁾で発表したもので、実験の概要は以下のとおりである。

- (1) 複数の白金系熱電対を約 1700°C に 2000 時間曝す。
- (2) この間定期的に新品の熱電対を横に挿入し、新品の熱電対の出力が正しいものとしてドリフト量を順次測定する。
- (3) 測定終了後、各素線のロジウム濃度を EPMA により分析する。

この試験では、熱電対のタイプによる差異や絶縁管の長さによる差異が報告されているが、今回の計算に用いる短尺絶縁管 (5cm) に入れられた R 熱電対と S 熱電対の結果のみを抜き出して Fig. 3 に示す。最終的には R 熱電対で 64°C、S 熱電対で 54°C の熱起電力低下が観測されている。この実測結果とロジウム濃度から計算した結果の比較を行なう。

3.1 計算結果

計算方法は、Fig. 1 並びに Table 1 に示した方法と基本的には同じである。しかしながら、実測点の場所が Fig. 1 とは完全には一致していないため、計算にあたっては以下の変更を行なっている。

- EPMA 分析は 0.5cm ごとに、温度分布は 1cm ごとの測定である。このため実測点のない場所の温度は、前後の値の中間とした。
- Fig. 1 では計算方法の説明のため、ステップ状に温度が変わっている部分のロジウム濃度は変化しない場合を示しているが、実際には両者がなだらかに変わっている。また実測点は、温度測定位置とロジウム濃度測定位置は同じ場所である。このため実測例に基づく計算では、ロジウム濃度測定箇所でのロジウム濃度がその測定箇所の ±0.25cm の区間で同じと仮定して計算した。
- Table 1 では温度差を上の方の欄との差として計算している。しかしながら実測例との比較計算においては下の欄との差

Fig. 4 Calculation results of the type R thermocouple exposed at 1700°C for 2000 hours

として計算した。これは、先端部分は保護管の底にあたりその先の測定が実際にはできず、温度差を取るには下の欄との差以外は取れないためである。

3.1.1 R 熱電対の計算結果

計算に必要なドリフト試験に用いた電気炉の温度分布の実測結果、並びに計算のために近似した結果を Fig. 4 (a) に示す。同様に R 熱電対の試験後のロジウム濃度測定結果並びにステップ状に近似した結果を Fig. 4 (b) に、各区間での熱起電力ドリフト分を Table 1 と同様に計算し、両脚のドリフト分を合計した大きさを棒グラフで現した結果を Fig. 4 (c) に示す。横軸は测温接点からの距離で、3つのグラフとも全く同じで描画している。

先端部分は両脚共にほぼ同じロジウム濃度が約 6% になっており、なおかつ隣の区間との温度差があることから、熱起電力変化は大きい。隣の区間より温度が低いことから、ドリフトはプラス側に出ている。

一方先端から最初の絶縁管の繋ぎ目である 5cm 付近はロジ

Fig. 5 Calculation results of the type S thermocouple exposed at 1700°C for 2000hours

ウム濃度変化が先端同様に両脚とも大きいにもかかわらず、熱起電力変化（ドリフト）は小さい。これは、温度分布がほぼ均一な区間に入っているため、熱起電力そのものがほとんど出ていないからである。その先の絶縁管の繋ぎ目付近である 10cm, 15cm に熱起電力ドリフトの山がある。これはロジウム濃度変化が大きいと共に、温度勾配もある程度あるからである。

一方 15cm より遠い部分はロジウム濃度変化がそれほど大きくはないにもかかわらず、大きなドリフトが所々で起こっている。これは (a) のグラフでわかるとおり、大きな温度勾配がこの部分にかかっており、ロジウム濃度変化が小さくとも温度勾配による影響が大きいからである。

全体の計算から求めたドリフトの積算量は -90°C で、実測結果の -64°C よりは大きめである。

3.1.2 S 熱電対の計算結果

S 熱電対の結果を R 熱電対の場合と全く同様に Fig. 5 に示す。温度分布は位置関係を見るため Fig. 4 (a) と全く同じ

ものを再掲しており、横軸なども同様である。

変化の傾向は R 熱電対の場合とほぼ同様である。すなわち、先端部分はプラス側に大きくドリフトし、温度勾配の小さな 10cm 付近近くまではドリフトは小さい。また絶縁管の繋ぎ目付近である 10cm と 15cm でやや大きく低下している。R の場合との違いは、温度勾配の大きな 17cm 付近以降の部分での変化が小さい点である。これは、R の場合ほどこの領域でのロジウム濃度変化が大きいことに起因している。

なお S 熱電対の場合、+ 脚のロジウム濃度は本来は 10% である。10% を越える部分が分析で出ているのは、実験の際さらにロジウム濃度の高い R, B, PR20-40 を同時に入れてドリフト試験を行なったため、これらよりロジウム濃度の高い素線成分が昇華・付着したことによるものと推定される。

全体の計算から求めたドリフトの積算量は -49°C で、実測結果の -54°C とは比較的良く一致しているといえる。

4. まとめおよび考察

4.1 まとめ

Table 2 Summary of the results

T.C. Type	Experiment	Calculation
R	-64°C	-90°C
S	-54°C	-49°C

計算結果を実測結果と対比して Table 2 にまとめる。

実測と計算の差異を役に立たない程度に大きいと見るか、従来は推測することすらできなかった結果であり、この程度差異があっても有用と見るかは立場による。実際の産業界では後者の立場である。

差異の原因については、今後検討していく必要があるが、従来全く推測できなかった熱電対のドリフトについて、ある程度定量的な推定方法を提示することができた点は意義深いと考える。

4.2 考察

前節に記述したとおり、従来全く予測できなかった事例に関する推定方法を提示したことは意義深い。今後は実測値との差異の原因を検討し、より実際に近い計算結果が得られるようにすべきである。現時点で想定している問題点として、以下の点が上げられる。

● ロジウム濃度・温度と熱起電力の精密測定。

今回の計算に用いたロジウム濃度・温度と熱起電力の関係は、引用文献に示したとおり Quinn の書籍に記載されたデータを用いている。計算する際の値は、グラフから読みとっている。このため、詳細な計算を行なうには元々分解能が不足していた可能性がある。また、ドリフト試験を 1700°C で行なったため、Quinn の書籍にある関係を高温側まで外挿している。この仮定も一致の程度がよくない原因の 1 つである可能性がある。

解決策として、種々のロジウム濃度の素線に対する広い温

度域での実測が必要である。

●温度分布とロジウム濃度測定における位置精度。

Fig. 4並びにFig. 5の(c)のグラフに示したとおり、熱起電力ドリフトは炉の温度勾配の大きな所で顕著に起こっていることがわかる。このため温度分布を正確に測定し、実際にロジウム濃度が大きく変わっている場所の温度分布を正確に求めることが、計算精度の向上に重要であると考えられる。

実際の測定に際しては、ロジウム濃度は室温に戻した状態で測定される。一方電気炉の温度分布は高温の状態で測定される。このとき素線は熱膨張で伸びた状態である。白金の熱膨張係数はおよそ $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度なので、先端から20cmの位置では 1700°C では約3.5mm伸びている。したがって、実際に使用されている状態（高温）とロジウム濃度を測定している状態（室温）では、必ずしも位置が一致していない可能性がある。

しかしながら高温での熱電対の状態（位置）を正確に把握することは難しく、計算精度を向上させるにはこれらの位置関係をどう扱うかも今後の検討課題である。

●熱電対面内のロジウム濃度分布。

今回は、長手方向のロジウム濃度のみに注目し、熱電対素線の太さ方向のロジウム濃度分布については、均質であるとの暗黙の仮定の基に計算を行なった。φ0.5mmの素線に濃度差が生じる可能性は小さいが、検証は行なっていない。この点についてもさらに吟味する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 浜田, 人見, 山崎: R 熱電対の高温特性, 計測自動制御学会論文集, 31-4, 532/534 (1995)
- 2) H. Numajiri, H. Ogura, M. Izuchi and M. Arai: Emf Changes of the Pt/Pd Thermocouples at the Freezing Point of Silver, SICE 2003 in Fukui, 1166/1169 (2003)
- 3) 浜田登喜夫: Pt 系熱電対の寿命試験, SICE '95 in Sapporo, 655/656 (1995)
- 4) 小倉秀樹: 純金属及び合金系熱電対の高温域における特性の調査研究, Bulletin of NRLM, 115/126 (2001)
- 5) G.L. Selman: On the stability of metal sheathed noble-metal thermocouples, TMCSI, 1883/1840 (1972)
- 6) T. Hamada: E.M.F. Drift and Inhomogeneity of Type K Thermocouples, SICE 2004 in Sapporo, 989/992 (2004)
- 7) 豊田, 田村, 小川: 実用「熱電温度計」⑩, 計測技術, 78/84 (1995)
- 8) T.J. Quinn: Temperature, Academic Press (1983)

[著 者 紹 介]

浜 田 登喜夫 (正会員)

1958年生。81年大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業。同年田中貴金属工業(株)入社, 現在に至る。主に白金系材料の研究開発に従事。この間98年同大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。ほかに日本金属学会などの会員。