

翻譯

熱電對用金屬材料(1)¹⁾

天野 清・酒井五郎 譯編

目

A. 總論	874
1. 熱電的法則	874
2. 熱電對	874
3. 副接點の溫度	875
4. 寄生熱電力	875
5. 熱電對用材料の選擇	875
6. 熱電力と溫度との關係	876
7. 單結晶の熱電的性質	877
8. 融解點及び金屬變態の際の熱電的性質	877
9. 合金の熱電的性質	878

次

10. 熱電力と歪	879
11. 熱電的電位列	881
12. 熱電力測定法	881
a. 偏讀法	881
b. 補償法	882
13. 熱電對の檢度	882
B. 各論	883
1. 貴金屬熱電對の金屬材料	883
a. 白金—白金ロヂウム熱電對	883

A. 總論

Seebeck (1821) の發見で知る如く、異なる金屬の導體で合成した電流回路の中で接續箇所(接點)の溫度に差があると一種の動電力(熱起電力又は熱電力)が生じ電流が流れる。この電流はオームの法則によつて動電力と導體の抵抗で定まるものである。熱起電力は一般に接點の溫度差と共に増加する。そこでこの現象は熱起電力の大きさから接點の溫度を知るのに利用される。

理論的な方法に依つて熱起電力と溫度との關係を導き出すことは今日に至るまで何等判然とした結果には達してゐない。熱電對の内部の現象はかなり複雑なものであるが、こゝではそれに就て詳しいことを述べない。熱電對を溫度測定に用いた場合は非常に具合がよく取扱が簡單であつて、殊に熱電對を使へば非常に小さい箇所の溫度を測定し得る利點がある。唯その際に針金の熱傳導によつて誤差が起らないやうに氣をつけなければならない。次に熱電對を理解しそれを使つて仕事をする上に重要な點を簡単に述べることにしよう。

1. 熱電的法則

熱電現象の本質に關する特殊の理論的觀念は別として、熱起電力のいふものはどんな溫度でも二つの金屬導體の接續箇所(接點)に起るものと假定することが出来る。即ち熱起電力は兩導體の性質と接續箇所の溫度に依るものである。全長に亘つて均質と假定した場合、導體に沿ふ溫度分布はこの際何の役割も演じない。

今二つの導體 a と b が接續箇所(接點)で溫度を t とするとこゝに現れる熱起電力の大きさは $(E_{ab})^t$ で表はされる。この表はし方¹⁾には全

- 1) 主として Alfred Schulze, Metallische Werkstoffe für Thermoelemente (1940) に依る。
- 2) F. Hoffmann, Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie; Temperaturbestimmung, S. 118.

く曖昧な點がなく、接續箇所(接點)で熱電力に生じた電流が導體 a から導體 b の方向に流れることを意味する。その結果

$$E_{ab} = -E_{ba}$$

である。多數の導體 a, b, c, ..., n が任意の溫度分布になつてゐる一つの電流回路に合成されたとすると、合成起電力 E は箇々の導體の接續箇所(接點)に現れる熱起電力の和に對しい(第1圖)。即ち

$$E = (E_{ab})^{t_1} + (E_{bc})^{t_2} + \dots + (E_{na})^{t_n} \quad (2)$$

普通の熱電對の場合によくあるやうに二つの導體の場合には

$$E = (E_{ab})^{t_1} + (E_{ba})^{t_2} \quad (3)$$

又は $E = (E_{ab})^{t_1} - (E_{ab})^{t_2}$

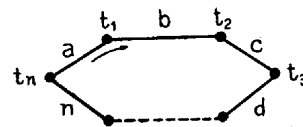
となる(第2圖)。かくて二つの異なる金屬導體で合成された熱電對では總熱電力は兩接續箇所(接點)での熱起電力の差に等しい。(3)から直ちに二つ——又は一般に任意の數——の金屬導體からなる熱電對では二つ——乃至すべて——の接續箇所(接點)に於ける溫度が等しい場合には合成熱電力 E は 0 になることが判る。一つの電流回路に合成された任意箇数の導體 a, b, c, ..., n の中で導體 a と b との接續箇所が溫度 t で、他のすべての導體が溫度 t_0 にあつたとすると、この系では總熱電力は方程式(2)によつて

$$\begin{aligned} E &= (E_{ab})^t + (E_{bc})^{t_0} + \dots + (E_{na})^{t_0} \\ &= (E_{ab})^t + (E_{ba})^{t_0} \\ &= (E_{ab})^t - (E_{ab})^{t_0} \end{aligned}$$

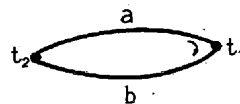
となる。即ちこの回路の熱電力は兩接續箇所(接點)の溫度が t と t_0 になつてゐる二つの導體 a と b とで定まる。

2. 熱電對

熱電的方法で溫度を測る場合の熱電對の配線は通常次の通りで

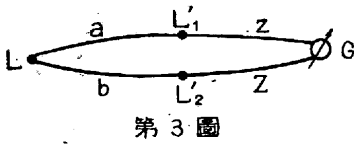


第1圖



第2圖

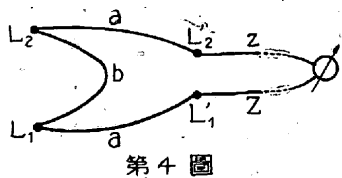
ある。二つの熱電的に交互に作用する金属導体 a と b, 例へばコンスタンタンと銀を一端で結びつける。この接続箇所(第3圖で L) は一般に主接點と名付けて測るべき温度に置く, 針金(熱電對の肢)の他端は直接に結びつけず銅線(Z)と電壓測定に用ひる計器(G)を間に入れる。二つの副接點 L₁', L₂' は等しい一定温度(一般に 0°C)に保つておく。



第3圖

熱電的作用は肢の末端 L₁', L₂' が直接結び付けられた場合と等しい。これは前章に説明したやうに熱電力の直接加算的の性質から直ちに解ることである。

上に述べた配線から總ての熱電測定は實際は温度差測定の方法であることがわかる。それ故例へば金相學上の研究で屢々行はれる變態現象の觀測のやうに高温度で實際の温度差を測る場合には所謂微差熱電對を用ひるとよい。第4圖はこれを圖式的に書いたもので、



第4圖

この場合には導体 a の兩肢の間に b を挟んで二つの接點 L₁, L₂ を作りそれを温度 t₁, t₂ に置きその差を決定するのである。L₁' 及び L₂' は銅の導線に接続すべき副接點

である。この微差熱電對の熱電力については次の式が成立する。

$$\begin{aligned} E &= (E_{ab})^{t_1} + (E_{ba})^{t_2} + (E_{az})^{t_0} + (E_{za})^{t_0} \\ &= (E_{ab})^{t_1} - (E_{ab})^{t_2} + (E_{az})^{t_0} - (E_{az})^{t_0} \\ &= (E_{ab})^{t_1} - (E_{ab})^{t_2} \end{aligned}$$

即ち二つの副接點が同じ温度にあればその温度は測定には全く影響を及ぼさない。微差温度計を使用することは各種の特殊装置で非常に巧妙に完成されてゐる。

3. 副接點の温度

一つの熱電對の全起電力は主接點と二つの副接點との熱電力によつて合成されてゐるので接點の温度に對しても亦特別の注意を拂はねばならない。一般に實驗室では副接點の温度として氷點の温度を本とし現場では之に反して 20°C の室温を本とする。たゞ熱電對を温度測定に使用するに當り副接點が檢度の時と同じ温度にあることに注意せねばならない。さうでない場合には測定に當つて副接點の温度の差に相當した補正を加へるべきである。此の補正は測定した熱電力を補正し、次に熱電對の檢度表から補正した値に相當する温度を計算するか、又は測定した熱電力から温度を計算し、その後之を補正するかのとどちらかである。

そこで補正を直接に温度で表はさうとすればそれは容易に導くことが出来るやうに

$$\Delta t = \frac{e_0}{e_t} \Delta t_0$$

となる。こゝで e は熱電的感度即ち一度當りの熱電力の變化 (dE/dt) を意味し小字 0 は冷副接點の温度を、小字 t は測定すべき温度を表はす。e₀/e_t の大きさの經過は副接點の温度決定の誤差が測定に及ぼす影響の模様を示す。白金-白金ロヂウム熱電對では例へば 300°~1700°C の間の全温度範圍での温度補正 Δt は殆ど 0.5 Δt₀ 即ち副接點の温度での 1°C の誤差は主接點での温度測定に於て約 0.5°C の誤差を生じる。副接點乃至(現場用に作られた熱電對

では) 端子のところでは起る温度の變動に因る誤差を除く爲に種々の方法で所謂補償導線が用ひられる。それは二本の針金で出来てゐて一方は純粹の銅で他は銅=ツケルの合金(1~5% Ni)である。この組合せは端子の温度で熱電對の肢と同じ熱電力が起るやうに選んである。この補償導線を熱電對の端子に結ぶと、こゝで起る兩方の熱電力の和は 0 に等しい。このやうにして熱電對の自由な端で現はれる温度變化に依る誤差は除かれ、熱電對の端は爐の温度に依つて影響されない場所に置かれる。

4. 寄生熱電力

熱電對の回路の中には主接點と副接點の外なほ他の箇所でも熱電力が起ることがありそれが測定に誤差を起すことがあるので必ず注意しなければならない。この寄生熱電力は或る場合には外部の電流回路に起り、多くは異つた金属が接觸するところ例へば銅に黄銅が結合するところでも主として起る。この熱電力は一般には非常に小さいものであるが、精密測定では一役演じる。そこでこのやうな——第3圖の L₁' 及び L₂' でのやうな——結合箇所は等温度に保ち此處の温度が變動せぬやうに保護しなければならない。

他の電氣測定では測定装置の中にする熱電力は測定電流を反轉して消去することが出来るが、熱電對では不可能である。それ故銅導線はマンガニウムのやうな銅に對して非常に僅かしか起電力を持たない金属と結合した方がよい。

熱電對の肢で起る寄生熱電力はこれよりずっと重要である。勿論その大部分は肢の化學的不均質性に歸着させることが出来る。その原因は合金がしばしば完全な均質に作られないといふ點にある。殊にこれから起る熱電力は肢に沿つて非常に大きな温度勾配のある箇所にも起りやすい。

熱電對の不均質性の大きさに關する判斷は肢を一點毎に検査して知ることが出来る。即ち検査すべき肢と完全に均質なことが分つてゐる同材質の針金を金屬的に接觸させつゝ順次に滑らせてその接觸點を熱して針金の冷たい兩端の電位差を測ればよい²⁾。機械的な不均質性も直ちに熱電的に知れる: これは主として肢の牽引、屈曲、角(カド)に歸せられるものであるが加熱すれば容易に除去することが出来る。それ故各々の熱電對は使用する前に全長に互り灼熱することが絶対に必要であるが之は電氣的な方法が一番よい(第10節 679 頁参照)。

5. 熱電對用材料の選擇

熱電對に作る材料の選擇に當つてはどんな觀點が重要であるかを決定することが大切である³⁾。先づ第一に金属導体を十分強い針金、棒又はそれに類したものを機械的に加工して作つたものであることが必要である。多くの場合餘り脆くて欠けやすい材料は用ひられない。それで例へば蒼鉛とアンチモンとは互に大きな熱電力はもつてゐるが、一般に用ひることが出来ない。又導體はそれを用ひる温度に十分耐へなければならぬ。特に酸化によつて破損してはならない。更に當然のこと乍ら、兩導體の間の熱電力の大きさとその温度による變化は測定の精度に著しく影響するものであるから、大切である。又導體の材料の變態に因る熱電力の曲線の不規則性も面白くない。そこで例へばニッケル-鐵の熱電對は温度測定には餘り適當

- 1) A. Schulze, Physikal. Zs. 39, 300, 1938; Metallwirtschaft 17, 437, 1938.
- 2) もつと完全な方法を逕信省電氣試驗所岡田喜義氏が考案された。
- 3) F. Hoffmann. l. c.

1) F. Hoffmann l. c.

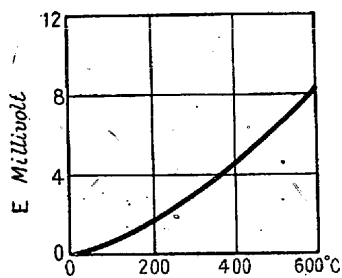
ではなからう¹⁾。これ等のすべての見地を考慮する結果非常に多く試みられた組合せの中で確實に使用出来るものは比較的少ないことが判つた。この事は後に詳しく説明する組織的な研究によつても證明される。

6. 熱電力と温度との關係

熱電力と温度の關係の一般的な法則は知られてゐない。しかし多くの場合に熱電力 E は中間温度及び高温の範圍に對しては温度 t と二次式の關係にある。即ち

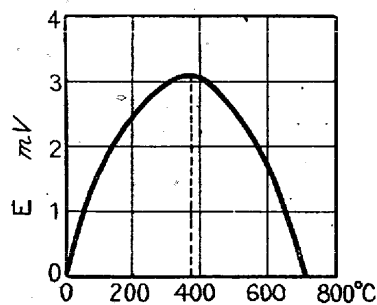
$$E = at + \frac{b}{2}t^2$$

實際に用ひられてゐる大部分の熱電對に對してこの方程式が満足される。係數 b は一般には小さい。それで熱電力-温度曲線の直線からの偏差は比較的僅かである。一例として第5圖に白金-銅熱電對の熱電力の曲線を擧げておく。



第5圖 白金-銅熱電對の熱電力と温度の關係

例として第6圖に鐵に對する鉛の熱電力の曲線を示す。

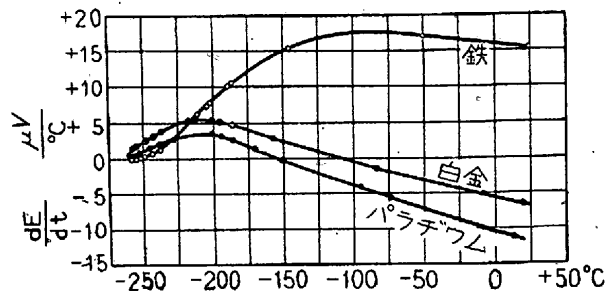


第6圖 鉛の鐵に對する熱電力と温度との關係

ここでは極大は約 360°C にある。同様に銀-鐵の組合せでは熱電力の極値は +220°C、また銅-鐵では +280°C にある。タングステン、モリブデン、タンタルの如き金屬乃至その合金の熱電對はやはりこのやうな極値のある曲線になる(各論の第51圖参照)。熱電力の變化 0 と云ふ温度が在るといふ事實は決してこのやうな組合せの特徴ではない。むしろ偶然に選んだ關係温度 (Bezugstemperatur 吾々の場合には 0°C) に依るのである。これに反して熱電力の極値の位置はそれぞれの金屬の組合せの本質的な特徴である。何故ならば熱電力に對する上の方程式から極値の温度に對して $t_m = -a/b$ とそれに対応する熱電力 $E_m = -a^2/2b$ が出る。

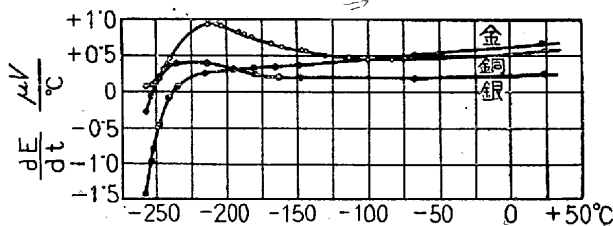
低温度では熱電曲線の様子はかなり複雑である。Nernst の熱定理から非常な低温では $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dE}{dt} = 0$ とならなければならない。それは多數の觀測者²⁾ に依つて確められたことである。第7圖と8圖は Borelius, Keerom Johansson 及び Linde³⁾ が二、三の金屬

上に述べた温度と熱電力の關係の二次式は拋物線になるので熱電力は極大又は極小値を持たねばならないがこれは測定の目的に用ひられる熱電對では使用範圍外に在る。しかし二、三の金屬の組合せでは熱電力曲線は明かに拋物線を畫くがそれに就ては尙以下に簡単に述べなければなら



第7圖

鐵、白金、パラジウムに對する低温度に於ける1度當りの熱電力

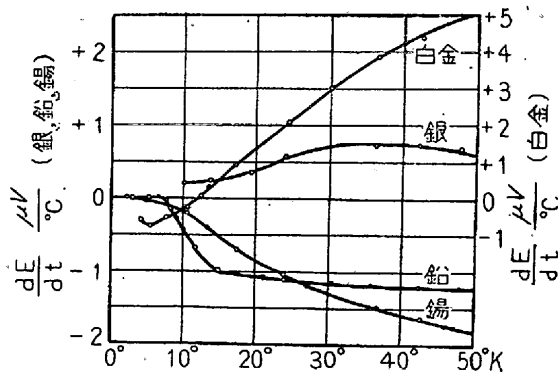


第8圖

銅、銀、金に對する低温度に於ける1度當りの熱電力

(標準銀合金に對して)に就て室温から絶対温度 15°C のところまで下つて熱電力を測定した觀測結果を示すものである。

これに依れば鐵、白金、パラジウムの 1° に對する熱電力 dE/dt (單位 $\mu V/^\circ C$) は 0 に收斂する。ところが銅と金ではこのやうな傾向は絶対温度 15° 附近でも尙認められない。同じ研究者によつて白金、銀、鉛及び錫について絶対温度約 2° まで行はれた熱電力測定では既にこの傾向が認められる(第9圖参照)。



第9圖

白金、銀、鉛、錫に對する低温度に於ける1度當りの熱電力

鉛と錫の兩超電導體では 1° に對する熱電力は超電導性への飛躍點で既に非常に小さな値となり、超電導状態では完全に零となる。

7. 單結晶の熱電的性質

今まで取扱つた熱電現象は、すべて多結晶質の材料に關するものである。それは、結晶が特殊の影響によつて、特定の方向を持たない場合には、熱電的關係では等方性を持つてゐる。ところが等軸晶系に屬する結晶では、熱電力は結晶内の方向に無關係であるのに、等軸晶系でない結晶では、明かに熱電的非等方性が表はれる。結晶中で主軸と角 ϕ をなす方向の熱電力を E_ϕ とすると Voigt と

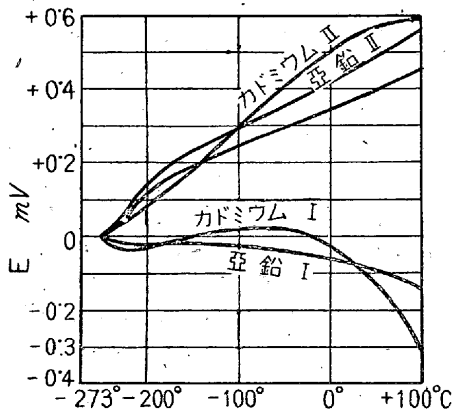
- 1) F. Henning, Wärmetechnische Richtwerte VDI-Verlag, Berlin 1938, S. 13.
- 2) G. Wietzel, Anna'en d. Physik 4², 605, 1914; Kamerlingh Onnes und G. Holst, Proceed. Amsterdam 17, 760, 1914; bzw. Comm. Leiden. 142, 25, 1914.
- 3) G. Borelius W. H. Keesom, C. H. Johansson und J. O. Linde, Proceed. Amsterdam 33, 1, 17, 1930; 34, 1365, 1931; 35, 15, 26, 1932; Comm. Leiden 206a, 1930; 217c, d, e, 1932.

Thomson¹⁾により

$$E_{\phi} = E_{\perp} + (E_{\parallel} - E_{\perp}) \cos^2 \phi$$

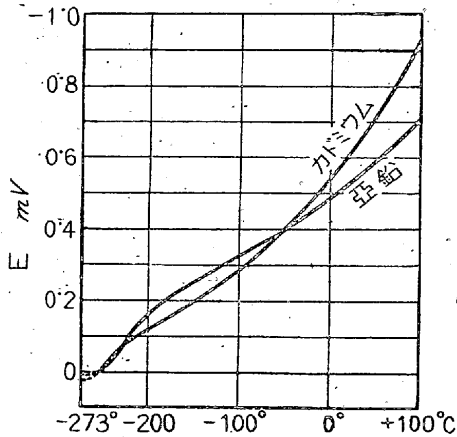
$$E_{\phi} - E_{\phi'} = (E_{\parallel} - E_{\perp})(\cos^2 \phi - \cos^2 \phi')$$

なる関係が成立つ。こゝで E_{\parallel} と E_{\perp} は主軸に夫々平行及び垂直な方向の熱電力を表はす。この方程式は角 ϕ が温度に無関係なとき——これは軸の方向の近くでは常に當てはまる——、にのみ厳密に成立つ。この方程式の正しいことは多数の観測者に依つて確められて居る。それ等の中で Bore ius 及び Lindh²⁾ の蒼鉛の結晶に就て -170°C と $+290^{\circ}\text{C}$ の間の測定、錫と蒼鉛と亜鉛とカドミウムの結晶について測定を行つた Bridgman³⁾ の研究及び Grüneisen 及び Goens⁴⁾ の亜鉛とカドミウムの結晶を -253°C と $+100^{\circ}\text{C}$ の間で詳しく調べた研究を記録に留めたい。第 10 圖に Grüneisen と Goens による亜鉛とカドミウムの結晶の銅に對する熱電力と温度との関係を種々の軸の方向に就て例示する。



第 10 圖

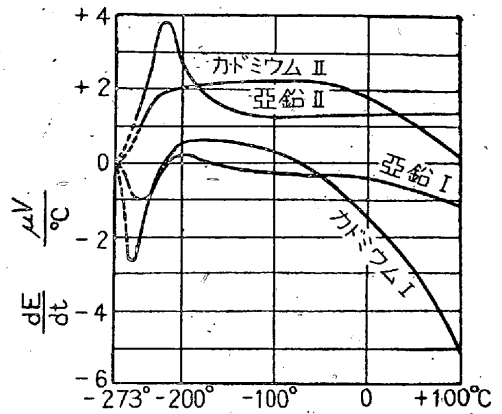
。亜鉛及カドミウム結晶の種々の結晶軸の方向に於ける銅に對する熱起電力と温度の關係



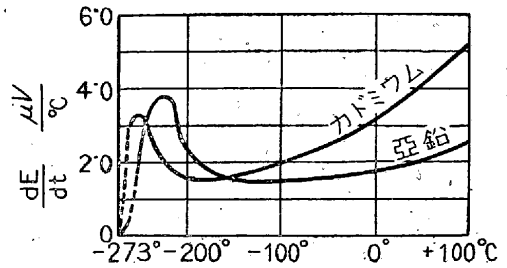
第 11 圖

關係温度はこゝでは -253° に選んである。熱電流はこれ等の結晶では冷接點から結晶に向つて流れる。こゝでは熱電力が結晶方向に依つて著しく變化することが判る。第 11 圖は二つの結晶學的主方向の間の熱電力を示し正の記號は電流が冷接點で \perp から \parallel に流

- 1) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910, S. 534, 547.
- 2) G. Bore ius und A. E. Lindh, Annalen d. Physik 51, 60, 1916,
- 3) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. 11, 608, 1925; 14, 943, 1928; Proc. Amer. Acad. 63, 351, 1929.
- 4) E. Grüneisen und E. Goens, Zeft schr. f. Physik 37, 278, 1926.



第 12 圖



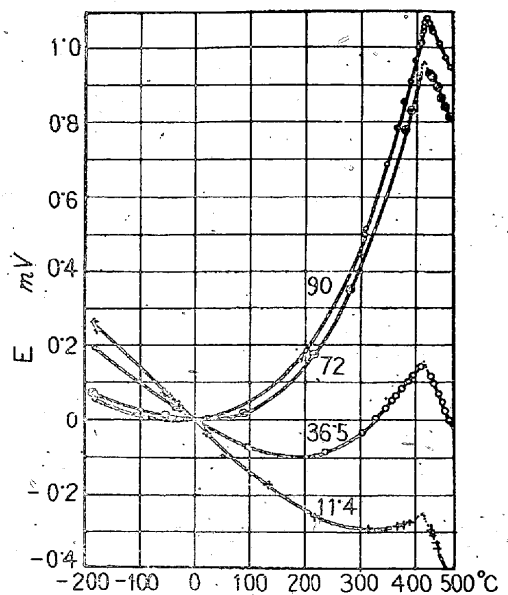
第 13 圖

れることを意味する。第 12 圖と第 13 圖は夫々の温度に對應する一度當りの熱電力 dE/lt を示す。

研究によれば亜鉛及びカドミウムの結晶で主軸に平行な方向は他に對して熱電的に正であるが水銀の結晶ではこの關係が丁度反對になる¹⁾。

8. 融解點及び金屬變態の際の熱電的性質

電氣抵抗、帶磁率その他の物理的性質は、相の限界で飛躍的に變化するが、熱電力 E は、一つの相から他の相に移るときに、決してこのやうな性質を示すことが出来ない。併し 1° 當りの熱電力



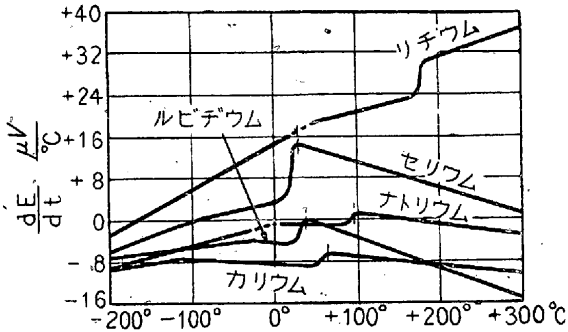
第 14 圖

亜鉛の融解點附近での、亜鉛の種々の結晶軸の方向に於ける銅に對する起電力 E

- 1) H. Reddemann, Annalen d. Physik 14, 139, 1932.

dE/dt の變化の曲線には、新しい相の現はれる温度で、極めて明瞭な不連続性を認めることが出来る。そこで例へば Linder¹⁾ は亜鉛の結晶で種々の結晶軸の方向での銅に対する熱電力を融解點(419°C)の附近で測定した。第14圖で亜鉛の融解點で E-t 曲線が突然方向を變へることが判る。即ち、dE/dt 曲線はこの點で 8 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ の飛躍をする。

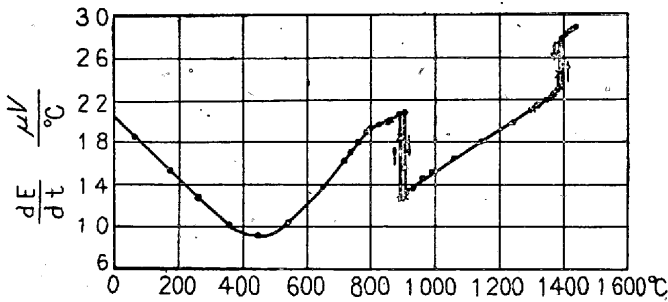
Boydston²⁾ は、若鉛の融解點で dE/dt 曲線にそれよりも著しく大きな飛躍を認めてゐる。Bidwell³⁾ の測定によつて、アルカリ金屬の dE/dt が融解點で明かに飛躍する様子を見ることが出来る(第15圖参照)。



第15圖

アルカリ金屬の融解點附近での一度當りの熱電力

同じやうな熱電的性質が、當然ではあるが同素變態でも認められる。之は特に鐵について詳細に研究された。體心立方格子の α -鐵から面心立方の γ -鐵への(約 900°での)變化に就ては Burgess⁴⁾ の、又 1400°C 以上での γ - δ -同素體變化については Goetz⁵⁾ の測定がある。第16圖には純粋な電解鐵の白金に対する全温度範囲での A. Schulze の測定による dE/dt を示してある。之は上述のものと良く一致してゐる。



第16圖

白金に対する鐵の dE/dt 曲線

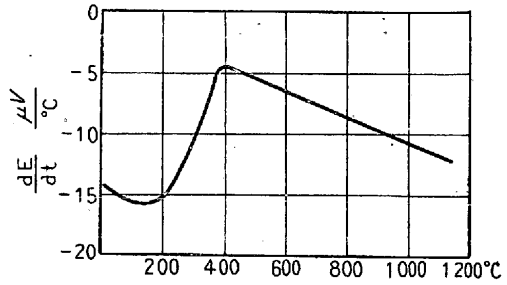
• 温度上昇時の測定値 × 温度下降時の測定値

これに依ると兩方の同素變態で dE/dt の飛躍的な變化が現はれる。 α - γ 變態では 1 度當りの熱電力は突然 0.65 倍低下し、 γ - δ 變態では再びそれは 1.2 倍飛躍する。兩方の場合で履歴現象が認められる。更に曲線の模様から鐵の γ 相は 900°~1400°C の間にあり、 δ 相は α 状態の繼續と考へられなければならないことが判

- 1) E. G. Linder, Phys. Rev. 29, 221, 554, 1927.
- 2) R. W. Boydston, Phys. Rev. 30, 918, 1927.
- 3) C. C. Bidwell, Phys. Rev. 23, 357, 1924.
- 4) K. G. Burgess, Bulletin of the Bureau of Standards 14, 15, 1918.
- 5) A. Goetz, Physikal. Zeitschr. 25, 562, 1924.

る。コバルトの約 476°C に於ける同素變態でも、A. Schulze¹⁾ の測定に依ると、似たやうな性質が見られ履歴現象は更に甚しい。Rosenbohm²⁾ の測定に依ると、タリウム (225°C) も同様である。

磁氣變態は、電氣抵抗と同様で、相の變態でないことが良く知れてゐるが 1 度當りの熱電力が根本的に變つた性質を示す。第16圖から判るやうに、約 770°C で dE/dt 曲線の方向が突然變るがそれは可逆的である。これは同様に、ニッケルの 350°C 以上での磁氣變態でも認めることが出来る³⁾ (第17圖参照)。

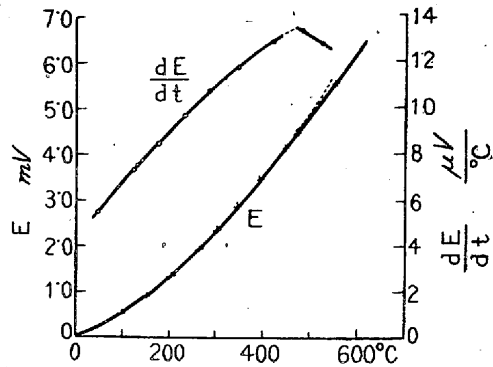


第17圖

白金に対するニッケルの 1°C 當りの熱電力

尚こゝで説明すべき第三種の變態は、原子配列が規則的から不規則的に移る過程である。

この變態の物理的性質は一般に磁氣變態と等しい。このやうな變態での熱電的性質は、從來 H. v. Steinwehr と A. Schulze⁴⁾ の β -黄銅の研究だけであるが、これを確めて居る。第18圖に依ると β -黄銅の白金に対する 1 度當りの熱電力の曲線は 400° と 500°C の間に鋭い曲り角が表はれる。比較の爲に温度-起電力の曲線自身も描いておく。AuCu₃ でも高木と佐藤⁵⁾ が熱電的に研究したが規則的から不規則的への變移の際に同様のことが表はれる。



第18圖

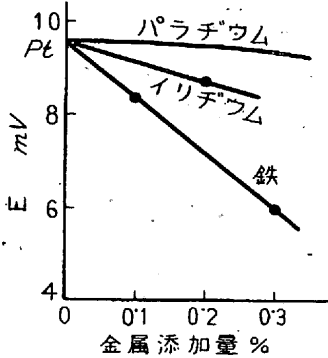
白金に対する β -黄銅の起電力

9. 合金の熱電的性質

熱電力は例へば電氣抵抗程には敏感ではないが他の物理的性質同様に金属材料の組成と密接な關係がある。熱電力と、週期律中の導

- 1) A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. 8, 365, 1927.
- 2) E. Rosenbohm, Physica 6, 337, 1939.
- 3) F. Hoffmann und A. Schulze, Elektrotechn. Zeitschr. 41, 427, 1920.
- 4) H. v. Steinwehr und A. Schulze, Physikal. Zeitschr. 35, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallkunde. 26, 130, 1934.
- 5) Y. Takagi und T. Satō, Proceed. Phys-Math. Soc. Japan 21; 254, 1939.

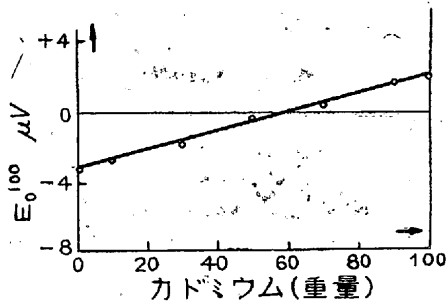
體の位置との關係は從來知られて居ない。併し熱電力は金属材料の純度と添加物又は不純物¹⁾の種類と非常に關係がある。この例として、第 19 圖 (第 4 表 875 頁参照) には白金-白金ロヂウム熱電對の白金へ僅な添加物があつた場合の熱電力の變化が記してある。



第 19 圖

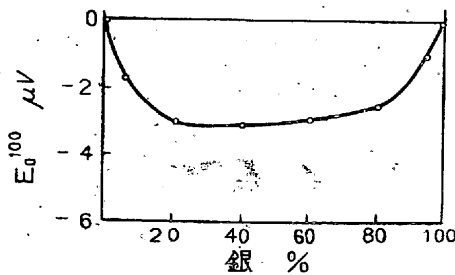
Pt-PtRh 熱電對の Pt に添加金屬があつた場合の影響

合金の種々の種類によつて、熱電力と組成との關係に、夫々特徴のある相違がある。二つの結晶の種類が機械的な混合をしてゐるバイナリ-合金系では、熱電力と濃度の曲線は、一般に殆ど直線であつて、第 20 圖に、錫とカドミウムの系について、Rudolfi²⁾の測定が示す如くである。完全な混晶系では、銀-金系の例に示すやうに、熱電力曲線は鎖のやうな有様を示す(第 21 圖 Rudolfi の曲線を見よ)³⁾。



第 20 圖

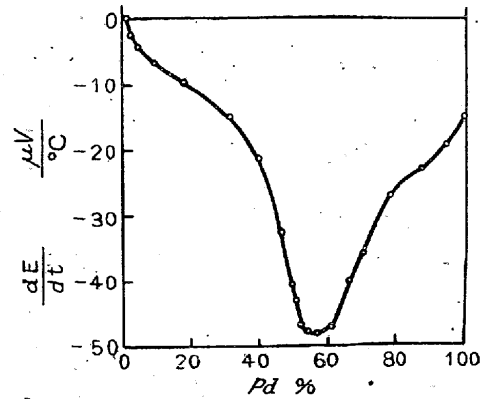
銅に對する錫-カドミウム合金の熱電力



第 21 圖

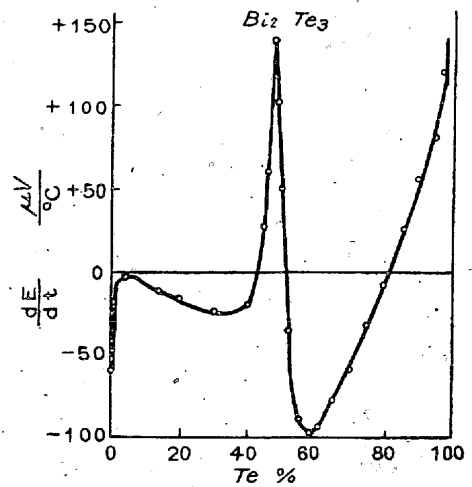
銅に對する金-銀合金の熱電力

併し、この電氣傳導度と似てゐる簡單な性質は、成分が週期律の同じ群に屬する時にもみ存在するやうに思はれる。相隣る群の金屬からなる合金では、熱電力-濃度の曲線は更に複雑であつて、之は Sedström³⁾ 其他がパラヂウムと銀又は金の合金で見出した。第 22



第 22 圖

銀に對する銀-パラヂウム合金の 1°C 當りの熱電力



第 23 圖

銅に對する蒼鉛-テルミ合金の熱電力

圖はパラヂウム-銀合金¹⁾についての曲線を示す。

相互金屬間で化合をする金屬の合金では、この化合に相當する組成のところでは、熱電力曲線に尖點が出来る。

Haken²⁾が研究した蒼鉛-テルミ系は、美しい例を示し、第 23 圖の如きものである。同様に規則的な原子配列の出現も知ることが出来るが、それは Sedströmの測定³⁾から解る。

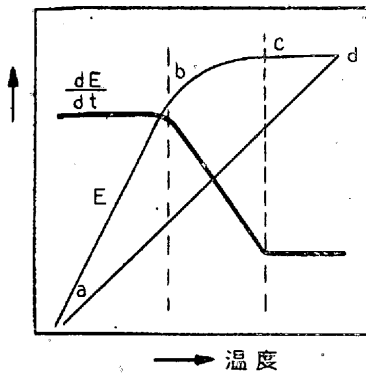
10. 熱電力と歪

金属材料を實際上熱電的な目的に使ふには、熱電力へ及ぼす歪の影響を知ることが大切である。これに就ては多くの實驗があるがその中で特に Borelius⁴⁾の考を考慮しよう。しかしこの種の研究を Tamman 及び Bandel⁵⁾が系統的に行つてゐる。

同じ金屬の針金でも、硬いものと軟いものとの間には $1\mu V/^\circ C$ 程度の熱電力が存在することはよく知られてゐる。その際、熱電流は熱接點で常に硬い方から軟い方へ流れる。ただ鐵だけが逆方向であ

- 1) A. L. Norbury, Phil. Mag. (7) 2, 1188, 1926.
- 2) P. Rudolfi, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 67, 65, 1910.
- 3) A. L. Bernouilli, Annalen d. Phys. 33, 690, 1910; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 9, 278, 1912; G. Borelius, Annalen d. Phys. 53, 615, 1917; Zeitschr. f. Metallkde, 11, 169, 1919.
- 4) E. Sedström, Annalen d. Physik 59, 134, 1919; Dissertation, Stockholm 1924.

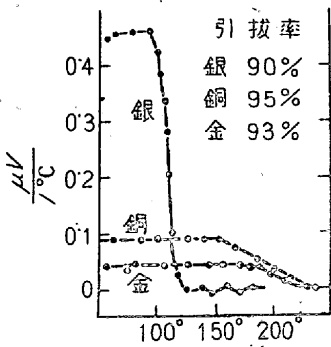
- 1) W. Geibel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 69, 38, 1910; 70, 240, 1911.
- 2) W. Haken, Annalen d. Physik 32, 291, 1910.
- 3) 参照→ C. H. Johannsson u. J. O. Linde, Annalen d. Physik 5, 762, 1900; 6, 458, 1930.
- 4) G. Borelius, Annalen d. Physik 60, 581, 1919; 参照 W. F. Brandsma, Zeitschr. f. Phys. 48, 703, 1928.
- 5) G. Tamman und G. Bandel, Annalen. d. Phys. 16, 120, 1933.



第24圖 起電力と焼鈍し

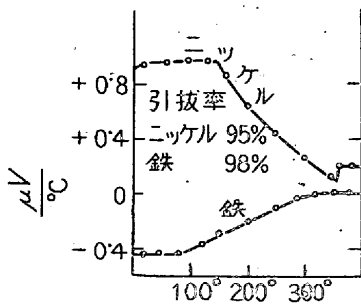
る。同じ金属の硬い針金と軟いのを結合して一つの熱電対を作り、それを徐々に爐の中で熱すると、熱電力は温度の上昇と共に始めは殆ど直線的に増加する(第24圖の曲線部分 ab に相當する)。次に次第に増加が緩かになり、強く曲つた曲線部分 bc となる。それ以上の部分 cd は温度に無関係になる。曲線部分 bc での熱電力の變化は硬い針金が軟い状態に移つて行くことに原因する。

即ち、こゝに焼鈍し(Erholung)が起る。曲線部分 ab では、熱電力は温度の昇降に隨つて殆ど可逆的に變る。これに反して温度が d まで昇ると、熱電力は冷却に際して當然直線 d₁ 上を降下する。焼鈍しの領域は dE/dt 曲線で特に明瞭に知ることが出来る。第25圖と第26圖には Tammann 及び Bandel による二三の金属に對する熱電力の焼鈍し曲線が示してある。それは軟い針金と硬いので作つた熱電對のものであつて、その引いた程度は圖に記入してある。こゝでは各温度で長い時間行つた焼鈍しの最後の値を示すのではなく、單に等しい加熱速度に於ける或る焼鈍し状態の値を示すのである。冷却した儘で加工すると、この熱電力に及ぼす影響は、銀では銅や金よりも著しく大きい。これは電気抵抗の測定からも解る。焼鈍しの間隔は銀が一番小さい。硬い針金を曲げるために起る抵抗の増加と共に、一般に硬い針金の軟い針金に對する熱電力が増加する。金属の加工程度は、硬さや1度當りの熱電力の大きさに影響するばかりでなく、焼鈍しの間隔の位置にも影響する。第27圖は引いた程度が色々異なる數本の銀線について、dE/dt の温度による變化を書いてあるが、之から判るやうに引いた程度が増加すると共に、焼鈍しの始と終の温度は低い温度に移動し、之は銀の場合には硬さや電気抵抗からも観測することが出来る。硬い針金と軟い針金と組合せた熱電對での1度當りの熱電力は引いた度が増すと90%迄は直線的に増加する(第28圖参照)。壓延の程度と熱電力との問題、及び一様な温度上昇の場合の焼鈍しの始りの問題についても同様のことが成立つ。唯この場合には不規則性が大きい。何故ならば壓延は引のばしほど一様に行かないからである¹⁾。



第25圖

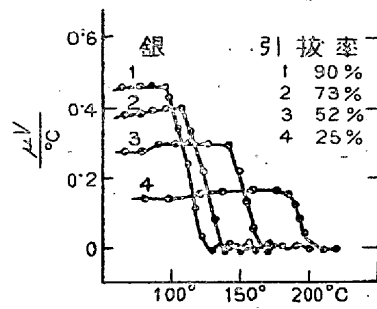
銅、銀、金の焼鈍し曲線



第26圖

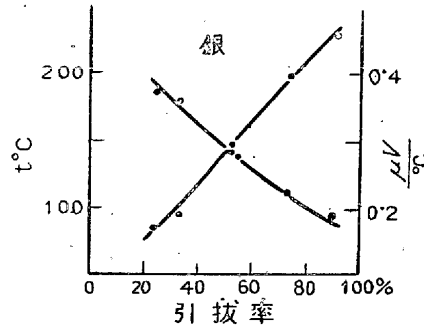
ニッケルと鐵の焼鈍し曲線

第27圖は引いた程度が色々異なる數本の銀線について、dE/dt の温度による變化を書いてあるが、之から判るやうに引いた程度が増加すると共に、焼鈍しの始と終の温度は低い温度に移動し、之は銀の場合には硬さや電気抵抗からも観測することが出来る。硬い針金と軟い針金と組合せた熱電對での1度當りの熱電力は引いた度が増すと90%迄は直線的に増加する(第28圖参照)。壓延の程度と熱電力との問題、及び一様な温度上昇の場合の焼鈍しの始りの問題についても同様のことが成立つ。唯この場合には不規則性が大きい。何故ならば壓延は引のばしほど一様に行かないからである¹⁾。



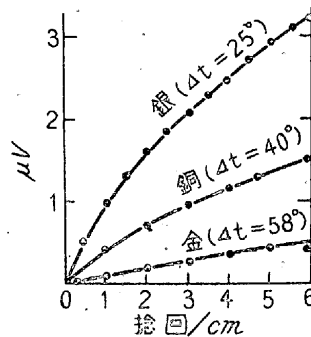
第27圖

引いた程度が種々異なる銀の焼鈍し



第28圖

引いた程度と、焼鈍しの始りでの熱電力及び温度との關係



第29圖

振れによる熱起電力

れの角の單位としては針金の長さ1cmにつき360°のものを選んである。Δt は振つた接點の温度が冷接點の温度よりどれだけ大きいかを示すものである。熱電力は振りに際して銅と金では銀よりもゆるく増加する。低温加工の状態から回復する程度によつて直線關係からの偏差が變る可能性がある。

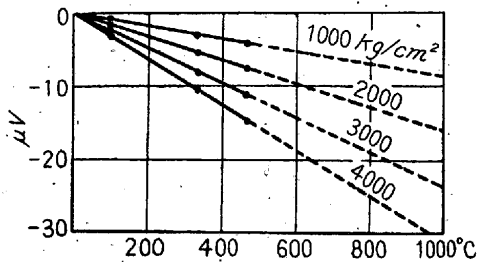
第1表 振つた針金と引いた針金の軟い針金に對する1度當りの熱電力

金属	dE/dt マイクロボルト/度	
	6×360°/1cm の振り	90% 引いたもの
Ag	+0.129	+0.46
Cu	+0.038	+0.09
Au	+0.010	+0.045
Fe	-0.132	-0.43
Ni	0	+0.95
Al	0	0

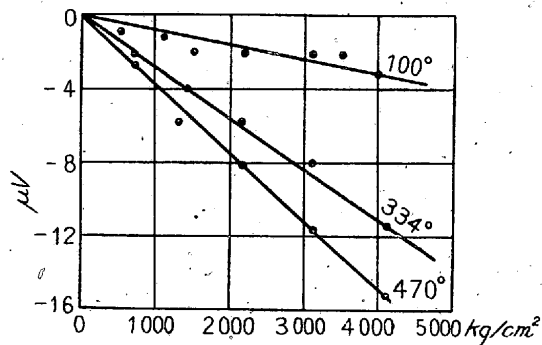
1) G. Borelius, Annalen d. Physik '60, 381, 1919.
2) A. Schulze, Physikal. Zeitschr. 40, 337, 1939; Metallwirtschaft 18, 652, 1939.

注目すべきは、非常に純粋なアルミニウムでは、冷たい状態での加工は電気抵抗にも熱電力にも影響しないことである。又珍しいのはニッケルでは線引きが熱電力に甚しい影響を及ぼすのに、振りには殆ど認められるやうな影響はない。冷たい状態で極度に加工した爲に起る熱電力を除くには、熱電對にしようとする針金を熱しきへすればよい。幾分でも正確な熱電測定には、熱電對をその全長に互り使ふ前に十分高温¹⁾にすることが絶対に必要である。之は電気で行うのが一番よい。これによつて間違ひのない正確に一定した研究材料を作ることが出来る。

静水力的な壓力も熱電力²⁾に影響する。熱電對の一方の肢が高壓の下にあると、一般に熱電力 E は (壓縮された材料に對し) 壓力の増加と温度の上昇に對して殆ど直線的に増加する。しかし、この



第 30 圖 a



第 30 圖 b

變化は非常に少いので多くの場合には考へる必要がない。クロメル²⁾-アルメル熱電對の熱電力は、Birch³⁾の測定によれば、4000 kg/cm²の壓力まで殆ど壓力に無關係である。第 30 圖の a, b には、種々の壓力に於ける Le Chatelier 熱電對の熱電的性質が示してある。これによると、熱電力は、4000 kg/cm²の壓力を加へると、温度 500°C で 16 μV、即ち大體 2 度減少する。

11. 熱電的電位列

金屬材料は熱電力の大きさによつて一列にならべられる。各々が次に來るものに對しては熱電的に正、前のものに對しては負になるやうにすることが出来る。このいはゆる熱電的電位列を第 2 表に掲げる。此處では個々の値は白金に對するもので、100°の温度差の場合を mV で示してある。この表中の値は、色々な觀測者から出たもので、それ故かなりちらばつてゐる。これは實際に起る違ひをかなりよく見せるものと云へよう。この表は更に、金屬の色々な組合せの熱電力の大きさに概觀を與へる。これによると飛び離れて高い熱電力は、一方の肢が蒼鉛で他方がテルル、アンチモン、又は珪素

の熱電對で得られることが解る。これ等の熱電對の熱電力は 1 度につき約 600 μV で他の良い熱電對の約 10 倍位も大きい。しかし残念なことは、蒼鉛もテルルも普通の方法で針金に造ることが出来ない。その上電気抵抗が非常に大きいので一般の使用には問題とならず、特殊な應用の領域、即ち輻射の測定に制限されなければならない (各論第 4 節參照)。

第 2 表 熱電的電位列 (温度差 100 度につき白金に對する各金屬の起電力ミリボルト)

蒼鉛 (主軸に平行)	-7.7	タンタル	+0.34 ~ +0.51
蒼鉛 (主軸に直角)	-5.2	錫	+0.40 ~ +0.44
		鉛	+0.41 ~ +0.46
		マグネシウム	+0.40 ~ +0.43
コンスタンタン	-3.47 ~ -3.04	アルミニウム	+0.37 ~ +0.41
		タングステン	+0.65 ~ +0.90
コバルト	-1.99 ~ -1.52	ロヂウム	+0.65
ニッケル	-1.94 ~ -1.20	銀	+0.67 ~ +0.79
		銅	+0.72 ~ +0.77
カリウム	-0.94	V 2a	+0.77
パラヂウム	-0.28	亜鉛	+0.60 ~ +0.79
ナトリウム	-0.21	マンガン	+0.57 ~ +0.82
		イリヂウム	+0.65 ~ +0.68
		金	+0.56 ~ +0.80
白金	±0	カドミウム	+0.85 ~ +0.92
氷	-0.07 ~ +0.04	モリブデン	+1.16 ~ +1.31
		鐵	+1.87 ~ +1.89
黒鉛	+0.22	ニッケルクロム	+2.20
炭素	+0.25 ~ +0.30	アンチモン	+4.70 ~ +4.86
		珪素	+44.8
		テルル	+50
		硫化テルル	+50

12. 熱電力測定法

熱電對の比較的小さい起電力を測定するには '偏讀法' と '補償法' と名付ける 2 種類の方法がある。

a) 偏讀法 偏讀法では熱電對の肢、又はその導線を直接に、檢流計 (ミリボルトメーター) の端子に接続する。熱電力を測定するには極めて一般に可動線輪計器が用ひられてゐる。ところがこのやうなミリボルトメーターで讀んだ端子電壓 e は、熱電對中に生じた熱起電力 E とは一致しない。即ち W_g をミリボルトメーターの電気抵抗、W_t を熱電對の抵抗とするとすぐ解るやうに、ミリボルトメーターの端子電壓は

$$e = E \left(1 - \frac{W_t}{W_t + W_g} \right)$$

となる。これによつて、偏讀法では電流回路の抵抗が一役演じてゐることが解る。そこで測定された端子電壓と熱電對の實際の熱起電力との差は、電流計の抵抗が大きい程小さくなる。夫故實際の場合には出来るかぎり抵抗の大きい (700 ~ 1000 Ω) のミリボルトメーターを用ひる¹⁾。

熱電對の抵抗は、場合によつては測定結果にかなり著しい影響を及ぼす。熱電對は肢が高温度に置かれた場合、材料の選擇とか温度の高さに因つてその肢が著しく變化したりすることがある。之は特に卑金屬で酸化の結果金屬の斷面が減少することによつて起ることがある。このやうな場合永續的に時には可成著しい抵抗の變化や、

1) 本邦では精密級は 200 Ω 程度のもが多いがこのの方が丈夫さの點で勝れてゐる—譯註。

1) 第 4 節寄生熱電力參照 (875 頁)。
2) E. Wagner, Annalen d. Physik 27, 955, 1908; P. W. Brigman, Proc. Amer. Acad. 53, 269, 1918.
3) F. Birch, Rev. Scient. Instr. 10, 137, 1939.

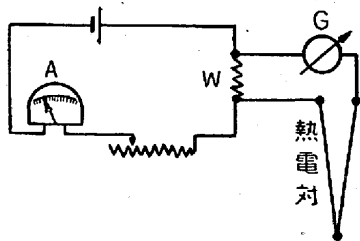
その結果たる端子電圧の變化を生じる。熱電對の電氣抵抗を、その使用されてゐる配線で、各々の高温度について決定することは極めて良いことである。

若し指示計器（ミリボルトメーター）がそれに附屬する熱電對をつけて直接檢度してあれば、以上のやうな繁雜な、熱電對の實際の起電力と端子電壓との差を決定するといふやうなことはすべてなくなつて了ふ。

かくすれば、ミリボルトメーターを讀んで、直接相當する温度を知ることが出来る。一般に之等の指示計器は二重目盛を持つてゐる。その一方は勿論ミリボルトで目盛り端子電壓を讀ませ、他方は温度を目盛つて熱電對の温度を讀ませる。電壓目盛がついてゐると、その計器を種々の熱電對に用ひて確かな更正をすることが出来る。温度目盛をするには、附屬熱電對の熱電力の曲線が副接點と電流回路の外部抵抗の温度一定なることを假定した場合に知れて居なければならない。之等の量の一つが變れば温度目盛での讀取りは誤差を生じる。

第31 a 圖(略)は Siemens & Halske 社の販賣してゐる熱電力測定用のミリボルトメーターを示してある。この計器では可動線輪が繊細な金屬のリボンに吊されてゐる(懸垂型計器)。他の計器では尖軸の上に線輪の軸がのせてある。實地の仕事では種々の會社の製作にかゝる温度の經過を自動的に記録する指示計器が重要な意味を持つてゐる。この記録計は移動する幅の廣い卷紙の直線的座標網に測定値を記録する。記入装置は一般には點描器(Fallbüchschreiber)として働き、指針は數分の間隔で下に押され、この場合その下に動いてゐる卷紙に一點を記入する。第31 b 圖(略)は Siemens-Halske 社³⁾の記録器である。

b) 補償法 熱起電力の第二の測定法即ち補償法は更に正確なものである。この場合には電流のない状態で測定し得るので、熱電對の肢や導線による電壓降下は除かれる。随つて實際の熱起電力を知ることが出来る。この種の方法の中で、熱電測定に特に適した接續法を述べよう。それは St. Lindeck と R. Rothe⁴⁾の考案したものであつて第32圖に示してある。これは主電流回路に電流計 A、可變抵抗の外標準抵抗 W を有し、それから測定さるべき熱電對 (th E) と檢流計 G に分れてゐる。後者は抵抗の小さい高感度のものが良い。可變抵抗により主電流回路の中に抵抗 w のところで熱電對の起電力に大きき等しく符號反對で檢流計 G の電流が通らなくなるやうな端子電壓を生じさせ



第32圖

Lindeck と Rothe による熱電力測定のための補償法

I とすればは求める熱電力は

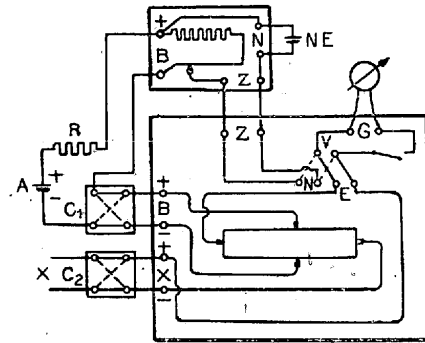
$$E = IW$$

となる。近來 Lindeck 及び Rothe の接續法は光電池補償装置に

- 1) Elektrische Anzeige-Instrumente für Wärme- und Wasserwirtschaft S. 18, Bild 26. = 掲載
- 2) Siemens & Halske, Archiv f. techn. Messen. 1939, J. 31-7.
- 3) Elektrische Schreibgeräte, S. 7, Bile 7. = 掲載
- 4) St. Lindeck und R. Rothe, Zeitschr. f. Instrkde. 20, 285, 1900.

利用され、光電池により自動的な補償が行はれる¹⁾。

精度の高い測定をするときは Diesselhorst²⁾ の述べた補償装置を使ふ(第33圖略)。測定電流をはつきり知れた端數のない値に調節するのは Diesselhorst の補償装置では標準電池の助けを借りて行ふ。しかし直接の調節は 0.1 アンペアに對してしか出来ないのので Diesselhorst は特殊の補助装置を作り(第34圖略)、0.1 アンペアの測定電流の外なほ 0.01, 0.001 及び 0.0001 アンペアの電流を調節することが出来るやうにした。補償装置 K と組合せて——これを詳細に述べ得ないからその専門書を見よ³⁾——2つの装置の端



第35圖

子 Z が互に結びつけられるやうに補助抵抗 H を入れるのである(第35圖参照)。Diesselhorst の補償装置は僅に 90Ω 程度の全抵抗しか持たず熱電力から保護されてゐる點で優れてゐる。

熱電對の起電力の測定乃至検査のため

に、なほ工業用の補償装置が用ひられる。それは熱電力を正確に調節出来る補助電圧で補償するのである。

13. 熱電對の檢度

熱電對の起電力と温度との關係は一般に二次又は三次の式で示される⁴⁾。之等の式は、夫々の熱電對に特徴的な多くの常數を含み、それは特別に測定によつて決定しなければならない。これには熱電對が用ひられるべき全體の温度範圍に、出来るだけ一樣に分布してゐる各種の温度を利用する。一般にこれ等の檢度は十分な精度で定點として知られてゐる純粋な物質の沸騰點とか凝固點で行ふ。たとへば水素、酸素、ナフタリン、ベンゾフェノン、硫黄の沸騰點、炭酸の昇華點及び水銀、錫、カドミウム、亞鉛、アンチモン、銀、金、銅、パラチウム、白金の凝固點を擧げることが出来る。

これ等の測定では熱電對は下方を閉じた管(例へば磁管)で保護し蒸氣又は熔融物(ルツボ法)の中に差込む。酸化しない金屬の熔融温度で檢度を行ふにはその金屬の針金を約 5mm 程とつて熱接點熱電對の二つの肢を結ぶ部分としてつなぎ熱接點のとけて了ふ瞬間の起電力を測ることも出来る(針金法)⁵⁾。

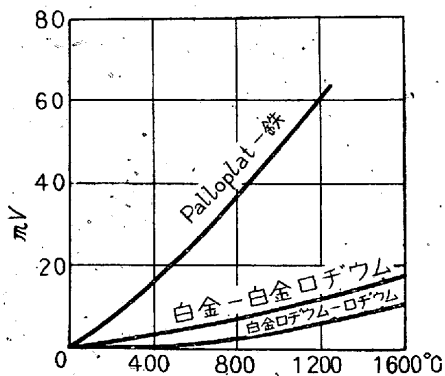
一般に熱電對を用ひるには、線を電氣的に絶縁して出来る限りガスを通さない管によつて保護することが絶対に必要である。そのやうな物質として問題となるのは、1000° まで使へる石英、1200° まで使へる精薬をかけた磁製管、1600° まで使へるマルカード耐火材又は K-耐火材(ペルリン陶器製)である。また絶縁材料としては、

- 1) Hartmann & Braun, Archiv f. techn. Messen. 1938, J 932-3.
- 2) H. Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrkde. 26, 17, 29 7 1906; 28, 1, 1908.
- 3) F. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Aufl. 1935, S. 53 und 547; ferner H. v. Steinwehr, Handbuch der Physik (Geiger & Scheel), Bd. XVI S. 435.
- 4) 次號 第6節 頁参照.
- 5) F. Henning, Temperaturmessung, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1915.

ピタゴラス絶縁材及びシリマナイト(硬質磁器)があるが、之は1400°まで気密である。それ以上の温度では、耐熱酸化アルミウム又はマグネシヤ其他のものが用ひられる¹⁾。こゝにのべた材料は絶縁にも又熱電對の保護²⁾にも使へる。

B 各 論

熱電對として用ひられる各種の金属材料を概観³⁾するには先づ貴金屬と卑金屬に分類するのが一番良い。卑金屬及びその合金の適當な熱電對材料を組織的に研究して實用し得る熱電的關係の最適條件を得ることが出来る。このやうな熱電對を使へば、一般には特別に用心をしないうで1200°Cまで測れる。それより高い温度を熱電的に決めるには大體に於て貴金屬を用ひる。それには Le Chatelier の

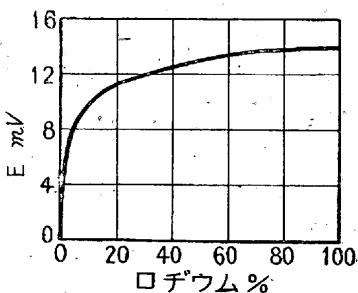


第 36 圖

それは高温に長く保つと再結晶が起り、肢が脆くなるからである。しかし金相學の領域での今後の進歩によつて、熱電の見地に多くの改良が期待出来る。

1. 貴金屬熱電對の金属材料

a) 白金-白金ロヂウム熱電對 貴金屬の熱電對の中では化學的な用途にも工業的な用途にも今日尙 Le Chatelier の熱電對が第一位を占めてゐる。一方の肢は純白金で、他の肢は10%ロヂウムと白金の合金である。これは300°から1600°Cの間の温度測定に使用する。



第 37 圖

白金-白金ロヂウム熱電對の1000°Cに於ける熱電力とロヂウム含有量の關係

熱電對其他が古くから一番良いものとして確められてゐる。しかし近頃の研究では2000°以上も測る熱電對を作ることが必要になつて來て、また事實この方面で最近重要な進歩があつた。しかし多くの場合、熱電對の壽命は比較的短い。

既に1892年 Holborn と Wien⁴⁾は二三の白金ロヂウム合金の熱電力とロヂウムの含有量との關係を調べた。その結果熱電對の感度はロヂウムの含有量の少い間だけ、その含有量と共に著しく増加し、ロヂウム含有量が多くなると、純粹のロヂウムになるまで白金に對する熱起電力が少ししか増加しないことが判る(第37圖参照)。

注意深く處理したロヂウム10%の白金-白金ロヂウム熱電對は、今日も尙最良とされてゐる。これには一般に0.5~0.6mmの徑の針金を用ひられてゐる。これよりも良い代用品を作る爲多くの勞力が拂はれてゐるがまだ成功しない。

それ故 Le Chatelier 熱電對は300°以上の熱電的測定に對して標準熱電對とされてゐる。それには幾つかの金屬の熔融點によつて熱電的にはつきりと値を決めなければならない。以下の第3表では Le Chatelier 熱電對の起電力が示してある。こゝに E はミリボルトで表した熱電力、dE/dt は熱電的感度、即ち1度當りの熱電力の變化をマイクロボルトで表したものである。

第3表 Le Chatelier 熱電對の起電力

t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^{\circ}C$	t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^{\circ}C$
0	0.00	6.5	800	7.34	11.3
20	0.21	6.5	900	8.47	11.4
100	0.65	7.9	1000	9.61	11.6
200	1.44	8.9	1100	10.77	11.9
300	2.33	9.3	1200	11.96	11.9
400	3.26	9.7	1300	13.15	12.1
500	4.23	10.1	1400	14.36	12.0
600	5.24	10.3	1500	15.56	11.7
700	6.27	10.7	1600	16.73	

冷接點が0°でなく、室温である場合には、表によつた値から室温の約半分を引けば正しい値を得る。これは0°Cの附近では熱電對の感度が非常に減じるからである。

白金-白金ロヂウム熱電對により温度測定をする場合の精度は或る程度迄その温度の高さにも依る。1度まで精密に測定しやうとすれば十分注意深く研究し調べた肢を1200度以上餘り熱しないことが必要である。あらゆる注意書きを正直に守つて使へば、金の融解點1063°Cで0.2度亜鉛の融解點419度で0.1度の精度を得ることが出来る。1500°乃至1600°迄測定を擴げ、長時間高温に保つと、熱電對に非可逆的な變化(ロヂウムの含有が減る)が起り、高々5度の精度しか得られない。

Le Chatelier 熱電對では、兩方の肢の純度は極度に高く作ることが出来る。その結果常に白金の化學的物理的性質を完全に正しく再生することが出来る。これは白金精製の特に新しい化學的方法に依るものであつて、Mylius⁵⁾とその協同研究者が大きな功績を残して居る。

白金ロヂウム合金も任意の正確さで何回でも作ることが出来る⁶⁾。この點は電氣的指示計器のミリボルト目盛の脇に一樣に温度目盛を附けることが出来るので特に大切なことである。附屬の熱電對が悪くなれば、次の白金-白金ロヂウム熱電對を持つて來れば又正確に同じ値が約±3°の公差で得られる。しかしこれには成分の化學的純度が非常に要求され、0.002%のイリヂウム又は鐵が入れば許容出来ないやうな熱電的偏差が起る。

或る熱起電力を持つ熱電對へ微量の他の金屬又は不純物が及ぼす影響は、電氣抵抗やその温度係数の場合と非常に異なることを考慮しなければならぬ。即ち後者では金屬に不純物が入るとその値が恒に低下するが、熱起電力では上ることもあり下ることもある。これは不純になつた針金が純粹なものに對して有する極性如何に依る。白金

1) 各論第5節参照。
 2) W. Rohn, Zeitschr. f. Metallkde. 19, 144, 1927.
 3) A. Schulze, VDI-Zeitschr. 75, 731, 1931; 77, 1241 1933; Chemiker-Zeitg. 62, 285 u. 308, 1938; Metallwirtschaft 18, 249, 271 u. 315, 1939.
 4) L. Holborn und W. Wien, Wied. Annalen 47, 107, 1892; 56, 356, 1895.

5) F. Mylius und G. Foerster, Chem. Berichte 25, 665, 665, 1892.
 6) W. Rohn, Zeitschr. f. Metallkde. 19, 138, 1927.

では以下に見るやうに、殆ど總ての添加物は、合金を純白金に對して正にする傾向をとつてゐる。その結果これ等の組合せの熱電力は、白金肢へ他の金屬が入ると低下する。勿論それは附加した金屬の種類により程度が違ふ。第 4 表には Le Chatelier 素線の白金にしばしば入るやうな混合金屬、イリヂウム、鐵、及びパラチウム混合に依つて起電力の變る様子を調べた Goedecke¹⁾の結果を示す(第 19 圖をも見よ)。

熱電對は主接點(一般には熱接點)に於て電流が初めのものから次の材料に流れるやうに名をつける。随つて後者は外部の回路では正の肢である。

第 4 表 Le Chatelier 熱電對の白金肢へ他の金屬が入つた場合 1000° に於ける起電力に及ぼす影響

白金	他金屬の含有率	E mV
99.99%	—	9.61
99.90%	0.1% Fe	8.46
99.70%	0.3% Fe	5.99
99.90%	0.1% Pd	9.60
99.97%	0.3% Pd	9.41
99.90%	0.1% Ir	9.8
99.80%	0.2% Ir	8.84

1) W. Goedecke, Festschrift der Platinschmelze, G. Siebert, Hanau a. M. 1931, S. 72.

Le Chatelier-熱電對の合金肢へ第 3 の金屬が不純物として添加しても熱電的にはそれ程著しい影響はない(第 5 表参照)。

第 5 表 Le Chatelier 熱電對の白金ロヂウム肢に他の金屬が入つたとき 700° 及び 1100° で起電力に及ぼす影響

白金	ロヂウム	他金屬の含有量	E ₇₀₀ mV	E ₁₁₀₀ mV
90.00%	10.0%	—	6.27	10.77
89.90%	10.0%	0.1% Ir	6.35	10.91
89.80%	10.0%	0.2% Ir	6.45	11.06
89.90%	10.0%	0.1% Fe	6.49	11.25
89.70%	10.0%	0.3% Fe	6.70	11.96
89.60%	10.0%	0.1% Pd	6.27	10.77
89.70%	10.0%	0.3% Pd	6.30	10.85

それ故、Le Chatelier 熱電對の使用に當つては、肢に不純物の入らぬ様に保護しなければならぬ。これ等の不純物は先づ飛び易い金屬、次に珪素、磷、其の他である。特にその際恐るべきは還元性の雰圍氣である。何故なれば多くの金屬はその中でのみ蒸氣として存在することが出来、珪化物や磷化物も還元によつて始めて危険になるからである。水素や炭素の害は主としてその還元作用によるものである。熱電對に對するこのやうな有害な影響を除くには、素線の肢を陶磁器、マルカート材又は同様の材料の保護管によつて防ぐことが必要である。(以下次號)

燒 入 理 論 の 一 考 察

J. H. Awbery, Paper Presented to the Iron and Steel Institute; Abridged Abstract in Iron and Coal Trades Review, Vol. 143 (1941) p. 260-261

前田 六郎・酒井傳三郎譯*

最近、加熱試料を焼入する際、冷却液への熱移動に關する實驗的研究が多く行はれ、次の 3 つの場合に區別されてゐる。

(1) 固體が十分高温に熱せられた場合、蒸氣膜を生じて固體と液體とを分離してゐる時期がある。蒸氣の熱傳導度は一般に低いが、最初の溫度勾配が大であれば、この時期に於ける熱移動も通常大である。

(2) 固體が十分に冷く、蒸氣膜が極めて薄い時は、蒸氣膜が破れて或る部分では固體と溶液が接觸し、或る部分では氣泡を生じ、之が固體より分離して表面の熱を運び去る。この時期に於ける熱傳導度は蒸氣膜に於ける場合より通常大である。

(3) 固體が溶液の沸騰點以下で蒸氣膜並に氣泡も發生しない時は、その過程は純粋な對流過程を採り、熱傳導は(1)(2)の場合より遙に小である。

以上の内(3)の場合は十分に研究され、少くとも圓筒の熱損失に就ては完全に研究し盡されてゐるが、(1)(2)の場合に於ける熱の移動理論は未だ完全に確立されてはゐない。又この兩者の熱傳導に關する溫度を支配する因子も不明である。本文では(1)の場合即ち蒸氣膜の場合のみに限ることとする。

蒸氣膜に於ける熱移動の近似的理論

本文の目的は單に發生する過程を説明するにあるから、最も簡単な場合即ち第 1 圖の如く、冷却しつゝある固體が薄い均一な板で、



第 1 圖

之が水平に位置し、この上部に溶液がある場合を假定する。蒸氣膜は圓の如く均一な厚さ h (但時間と共に變化する)を有するとする。

この簡単な場合には、蒸氣の壓力は均一で、溶液の重量を支へるに要する壓力に等しいことは明かである。従つてこの状態の存在する限り、壓力は時間と共に變化せず、又溶液の重量を無視すれば大氣壓に等しい。併しこの壓力はその表面溫度に於ける溶液の蒸氣壓でなければならぬ。然らざれば更に蒸氣を生ずるか又は冷縮する筈である。従つて溶液・蒸氣境界に於ける溫度は、その壓力(大氣壓と見做す)に於ける沸騰點(T_B)に等しい筈である。固體は又その溫度勾配を無視し得る程度に薄いとすれば、その表面溫度 T_s は平均溫度と見做し得る。時間 dt に於ける固體の單位面積より失はれる熱量は Hdt である。但 H はその溫度 T_s に於て毎秒單位面積より失はれる熱量である。この熱は輻射及び傳導に依り蒸氣膜を経て失はれる。蒸氣膜が薄く、對流を生じない理由は後述する。輻射に對し蒸氣が透明體であるとすれば、輻射は蒸氣膜の溫度に影響せず。この溫度は固體・蒸氣境界よりの距離 Z に比例して變化する。蒸氣溫度は

$$T_v = T_s - \frac{Z}{h} (T_s - T_B) = T_s \left(1 - \frac{Z}{h} \right) + \frac{Z T_B}{h}$$

* 日本製鐵株式會社技術研究所