

翻譯

熱電對用金屬材料 (II)

天野 清・酒井五郎 譯編

内 容 目 次

B. 各 論	883	2. 卑金屬熱電對の金屬材料	1009
1. 貴金屬熱電對の金屬材料	883	a. 0°~600°C の溫度測定用熱電對	1009
a. 白金-白金ロヂウム熱電對	883	b. 高温用熱電對	1010
b. ロヂウム-白金ロヂウム熱電對	1006	c. 特別高温用熱電對	1013
c. パラプラット熱電對	1006	d. 低温用熱電對	1014
d. レニウム熱電對	1007	3. 熱電對材料の熱電特性	1016
e. イリヂウム熱電對	1008	4. 特殊用途を持つ熱電對	1018
		5. 熱電對用保護管	1019

b) ロヂウム-白金ロヂウム熱電對

Le Chatelier 熱電對に關聯して一つの肢が 10% のロヂウムを含む白金ロヂウム合金で、他の肢が純粹なロヂウムからなる熱電對を述べて置かう。第 6 表にはこの熱電對の熱電力とその溫度係数を掲げる。

第 6 表 90 Pt+10 Rh→Rh 熱電對の熱電力

t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^\circ C$	t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/1^\circ C$
0	0.00		800	2.62	7.5
		0.1			
100	0.001	1.2	900	3.37	8.4
200	0.12	1.7	1000	4.21	9.5
300	0.29	2.8	1100	5.16	10.6
400	0.57	3.8	1200	6.22	10.5
500	0.95	4.5	1300	7.27	11.2
600	1.40	5.6	1400	8.39	11.4
700	1.96	6.6	1500	9.55	

第 36 圖から判る様に (第 3 表参照), この熱電力は Le Chatelier の熱電對よりは著しく小さいけれども、高温度での感度は殆ど同じになる。この熱電對を高温度で使ふ際に非常に都合が良い點がある。その重要な點は 0° と 100°C の間の熱電感度が殆ど零であることであつて、このことは冷接點の溫度が何の影響もないことになる。

純粹のロヂウムを使ふことには何等の懸念もない。それは 1100°C に同素變態があるかにはいはれてゐたが National Bureau of Standards の Wensel と Tuckermann<sup>1)</sup> の詳細な研究によつてこれが無いことが解つた。

c) パラプラット熱電對

Le Chatelier の熱電對はその値段が高いので、随分古くから

十分これに代る品を作る努力がされて來た。それで卑金屬の代用熱電對を作つたがこれは後で述べる。卑金屬熱電對は當然のことながら高温では酸化して、色々の點であまり壽命が長くない缺點がある。しかし貴金屬熱電對は酸化による破壊といふことはない。そこで數年前から貴金屬合金で代用品を作る様になつた。同時に出来るだけ大きい起電力、したがつて一般に大きな熱電感度をも得ようと努力された。

週期律表中の位置から考へると、第 1 縦列の融點の高い金屬とパラヂウム及び白金との合金は同じ様な性質を持つてあらうと想像される。しかし純粹のパラヂウムは水素を吸着して熱電力にかなりの變化が起る性質を持つてゐる。幸なことにはこのパラヂウムの水素吸着能は他の貴金屬を添加すれば急に減少する。これに 50% の金を添加すれば非常に僅かになる。更に白金を加へればなほ減少し、その上熱電的にも機械的にもかなり良くなる。それ故目方からいつて第一に金、第二にパラヂウム、最後に幾らかの白金を含む様な合金が選ばれた。この合金 (合金 32) は白金に對して熱接點で合金 32 から白金へ電流が流れる様な、即ちこの合金が外部回路で負の肢となる様な熱電力を持つてゐる。他の白金合金、例へば白金にロヂウム、イリヂウム、又はパラヂウムを入れたものは白金に對して正である。この様な合金 (合金 40) と合金 32 とを組合せ、熱電力が Le Chatelier のものよりは遙かに大きい熱電對が作られた。この様な貴金屬熱電對、即ちパラプラット (Pallaplat) (32/40) と呼ばれるものは耐蝕性が強い。これについては O. Feussner<sup>2)</sup> が詳しく書いてゐる。その熱電力と溫度との關係は第 7 表に示してある。

この熱電對は他のすべての貴金屬の如く、炭素を含んだ氣體や珪素及び炭素を含んだ蒸氣に對しては矢張り保護しなければならぬ。このものゝ長所は、Le Chatelier 熱電對よりずっと大きい感

<sup>1)</sup> H.T. Wensel und L. B. Tuckermann, Rev. Scient. Instr. 9, 237, 1938

<sup>2)</sup> O. Feussner, Elektrotechn. Zeitschr. 48, 535, 1927

第7表 貴金屬熱電對パラプラット(32/40)の熱起電力

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		600	27.30	55.0
20	0.60	33.0	700	32.80	56.0
100	3.30	33.0	800	38.40	56.0
200	7.30	40.0	900	44.00	55.5
300	11.80	45.0	1000	49.55	54.4
400	16.70	49.0	1100	55.00	52.0
500	21.85	51.5	1200	60.20	
		54.5			

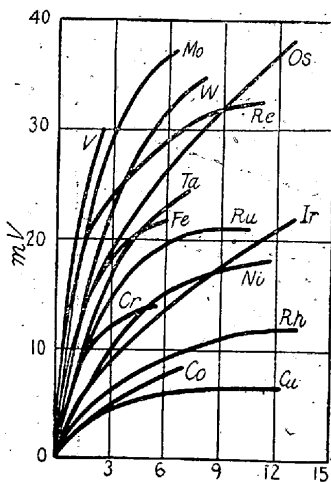
度を持つてゐる點であることはいふまでもない。價格は約半分であるが壽命の點は Le Chatelier のには及ばない、それ故このパラプラット熱電對はある特別の目的に對しては良い代用品といへるが、完全な代用品とは稱しがたい。この最高使用溫度は 1000°~1200°C 程度である。第 36 圖には溫度と熱電力の曲線を示す。こゝに比較のため Le Chatelier の熱電對種もかいてある。

今まで述べた熱電對に對する保護管及び絶緣管は一般に陶磁器とかその他同様な材料を用ひる。

パラプラット熱電對に非常に良く似たものに所謂  $H_2$  熱電對がある。これは最近まで販賣されてゐた。その肢の化學的組成はパラプラット熱電對と大した相違はないが、熱電力は約 30% 大きい。

d) レニウム熱電對

1500°C 位より上の溫度では、先づ何よりも適當な材料がないといふため、一般に熱電對を使用出来ない。漸く最近になりこの方面の研究も著しく進んで來た。Goedecke<sup>1)</sup> はこの方面に於ける研究を非常に廣汎且つ計畫的に行つた。彼は先づ Le Chatelier 熱電對の研究から始めて、不純物が熱電對に添加された場合の起電力への影響を確めた。これに依ると多くの金屬は白金と合金すると、Rh に對するよりも純白金に對する熱電力が高い。したがつてこれ等の金屬の一種又は數種を白金に添加して起電力の高い、同時にまた熱電感度の高い熱電對を作れないだらうかといふ問題が起つて來る。



第 38 圖 1200°C に於ける各種白金合金の熱電力と添加金屬の百分率の關係

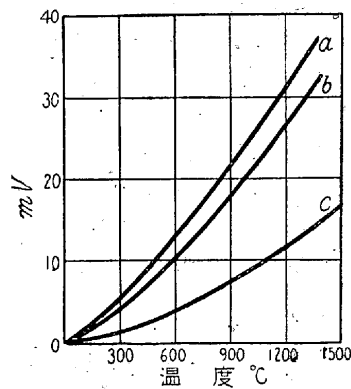
先づ Le Chatelier 熱電對の白金ロヂウムの肢のロヂウム成分を増加する、即ち 10% 以上の含有量にした場合熱電力は少ししか増さない。(第 37 圖参照) その上ロヂウムを 30% 以上も含有させた白金は加工が非常に困難になる。第 38 圖は數種の白金合金の成分の含有量と、これと白金とを組合せたときの 1200°C に於ける起電力の關係である。

これから大部分の金屬の白

金に對する起電力はロヂウムの白金に對する値よりも大きいことが判る。レニウム、オスミウム、タングステン、モリブデンはこゝでは特に好都合である。これは起電力が高い上に白金に對し重量パーセントで 10% まで添加しても、加工出来るといふ長所がある。特にレニウムはこの點すぐれてゐる。又一般に高温では酸化物が蒸發し減耗するが、レニウムはそれがなく、オスミウムより具合のよい性質がある。このレニウムの特性に基いて Goedecke は一方の肢が白金で他の肢がレニウム 8% を含む白金で出來た熱電對を提案した。これの溫度と熱電力との關係は第 39 圖曲線 a で示してある。これによれば

300°C	で約 6mV
900°	" 13 "
900°	" 23 "
1200°	" 31.5 "

である。



- a 曲線: 白金-白金レニウム合金(8% Re 含有)
- b 曲線: 白金-白金レニウム合金(4.5% Re+5% Rh 含有)
- c 曲線: ロヂウム-白金レニウム合金(8% Re 含有)

第 39 圖 白金-レニウム熱電對の熱起電力

この白金-白金レニウム熱電對と Le Chatelier のとの熱電力の比は 600°C で 2.54, 1200°C で 2.62, で溫度が増すにつれて増加する。これ等の合金にはすべてかなりひどい再結晶を生じる目立つた傾向があるがこれは好ましくない現象である。再結晶は 1300°C で 100 時間使用したのち既に認めることが出来る。再結晶を生じると合金が脆くなる。これを抑へるには白金レニウム合金になほ第三の成分、即ちロヂウムを添加する。この様な合金の肢は 90.5% Pt + 4.5% Re + 5% Rh の如き成分を持つ。白金に對する起電力は第 39 圖の曲線で示してあるが、はじめのレニウム熱電對より幾らか小さい。しかし Le Chatelier のものよりは 2 倍以上大きい。この熱電對は何よりも繼續した使用に適して居り、これを氣體を透さない管中に挿入して使用すれば殊に良い。

第 8 表  $H_1$  熱電對の熱電力

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		700	14.96	26.5
20	0.31	15.6	800	17.61	27.0
100	1.56	15.6	900	20.31	28.0
200	3.46	19.0	1000	23.11	29.5
300	5.51	20.5	1100	26.06	28.5
400	7.66	21.5	1200	28.91	29.5
500	9.96	23.0	1300	31.86	30.4
600	12.41	24.5	1350	33.38	
		25.5			

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

譯註: 我國では 13% Rh のものが多く用ひられてゐる。

上の熱電對の成分に良く似た熱電對で、H<sub>1</sub>と名付けて取引されてゐる白金-ロヂウム-レニウム合金の熱電對がある。これに對しては上述のことが大體當て嵌まる。

こゝに述べた熱電對は 1600°C まで利用出来る。しかし繼續的に使用する場合は 1350°C を超えない様に用ひた方がよい。

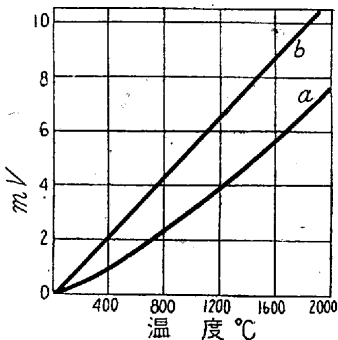
1600°C 以上の溫度を測定しやうとすると他の熱電對が必要になる。これには白金に 8% のレニウムを含む合金の熱電對を用ひることが出来る。この合金の融解點は白金の融解點よりもはるかに高いからである。これと純粹のロヂウム線を組合せると、Le Chatelier の熱電對と全溫度範圍で大して起電力の違はないものが出来る。(第 39 圖曲線 c)

この様なロヂウム-白金レニウム熱電對は 1600°C で 18 mV の熱電力を持つ。しかし兩方の肢は融解點や軟化點が高いので、約 1800°C の溫度まで使ふことが出来る。實際に使ふにあつては保護管を選ぶことが大切である。それには高温に耐へる磁製材料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を擧げ得るが、それは Frankfurt a. M. の Deutschen Gold- und Silber-Schmelzeanstalt (Degussa) で作られるもので、1800°C でもなほ氣密である。

Goedecke によると 1900°C まで用ひられるといふ熱電對は次の組合せで出来る。一方の肢は純粹のロヂウムで他方の肢は 8% Re のロヂウム-レニウム合金のものである。尤もこの熱電對は起電力が小さくそれは

400°C	で約 1 mV
800°	" 2.2 "
1200°	" 3.7 "
1600°	" 5.5 "
1900°	" 7.2 " である。

熱電力と溫度との關係は第 40 圖曲線 a に示す。



曲線 a: Rh-RhRe (8% Re) 熱電對  
曲線 b: Ir-60% Rh 40% Ir 熱電對

第 40 圖 二つの貴金屬熱電對の熱電力と溫度との關係

e) イリヂウム熱電對

2000°C 以上の測定はかなり以前から Physikalisch-Technischen Reichsanstalt が先鞭をつけて一種の熱電對を作つて行つてゐた。それは一方の肢が純粹のイリヂウム、他がイリヂウムと 10% のルテニウムからなるものである。しかしこれは非常に脆く、ルテニウムが燃焼するために時々再検査をする必要がある。Hoffmann<sup>1)</sup> はこの種の熱電對をイリヂウムの抵抗爐を用ひて金、パラヂウム、

1) F. Hoffmann, Ber. Ver. Fabr. feuerfest. Prod. 29, 45, 1909

白金の融解點で檢度した。この熱電力を第 9 表に掲げる。こゝでイリヂウム肢の符號は正である。これから判るやうに熱電力は非常に小さく、2300°C で漸く 5 mV 程度である。(第 41 圖をも参照) 金點での感度は Le Chatelier の熱電對の約 1/4 しかなく溫度が昇ればなほ減じる。

第 9 表 イリヂウムルテニウム-イリヂウム熱電對の熱電力

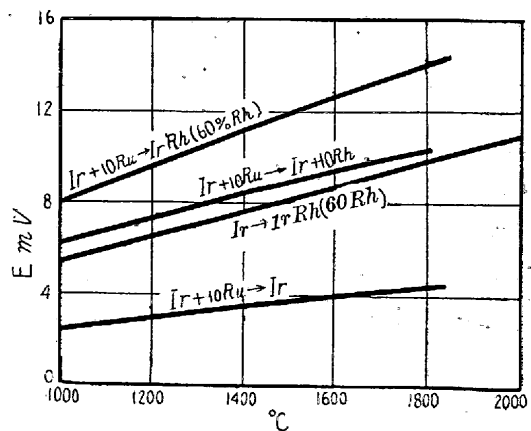
t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^\circ C$	t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^\circ C$
0	0		1400	3.47	
1000	2.45	2.8	1500	3.68	21
1100	2.73	2.7	1600	3.87	19
1200	3.00	2.4	1700	4.09	1.7
1300	3.24	2.3	1800	4.19	1.5

熱電力を増加するために、後には純粹のイリヂウムの代りにロヂウム 10% を含むイリヂウムのものが用ひられた。F. Hoffmann に依るこの熱電對の起電力は第 10 表に纏めてある。<sup>1)</sup> この場合にもこの熱電對の溫度係数は 1000°C 以上では溫度の上昇と共に減じる。これを用ひた場合は 2000°C 以上の溫度が測れる。<sup>2)</sup> イリヂウムロヂウム肢はこゝで正の肢である。

第 10 表 イリヂウムルテニウム-イリヂウムロヂウム (10% Rh) 熱電對の熱電力

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		1300	7.91	
300	1.66	5.53	1400	8.41	5.0
600	3.64	6.32	1500	8.89	4.8
1000	6.24	6.51	1600	9.35	4.6
1100	6.83	5.9	1700	9.81	4.6
1200	7.38	5.5	1800	10.26	4.5
		5.3			

これに關聯して O. Feussner<sup>3)</sup> はやはり貴金屬合金で出来た 2000°C まで使へる新しい熱電對を報告してゐる。イリヂウムロヂウムの二元系の研究の際に 10% 以上のロヂウムを含む合金がまだ



第 41 圖 各種のイリヂウム熱電對の熱電力との溫度との關係<sup>4)</sup>

1) F. Hoffmann, Zeitschr. f. Metallkde, 32(1940) im Druck  
2) L. Müller, Annalen d. Physik 7, 48, 1930  
3) O. Feussner, Elektrotechn. Zeitschr. 54, 155, 1933  
4) 第 41 圖上より第 3 線は Ir -> IrRh (60 Rh) の誤。

充分加工出来、その比較的高い融解点を持つといふ、驚くべき事實がわかつた。一方の肢を純粹のイリヂウム、他を 60% ロヂウムと 40% イリヂウムの合金で作つた熱電對は一番具合の良い條件を備へてゐる。この様な組成の熱電對は 2000°C まで利用出来る。その各肢は非常な高温でも成分が少しも蒸散しないので、何度も再検査する必要がない。イリヂウムの脆い點は特殊の加工法でかなり防ぐことが出来る。この新しい熱電對は主接點では純粹のイリヂウムからイリヂウム、ロヂウム合金の方へ電流が流れる、即ち外部回路でイリヂウム、ロヂウム肢が正の肢となる。この熱電對は上にのべたものの中でロヂウムの成分が多いので値段が安いといふ點でも長所がある。

イリヂウム—イリヂウム・ロヂウム熱電對の各温度に於ける熱電力は第 11 表に示してある。(第 40 圖曲線 a 及び第 41 圖参照) 箇々の熱電對の値は相互に極めてよく一致する。保護管としてはすでに上にのべた様に近頃は種々の材料が用ひられる。O. Feussner はコルドの最高使用限度は 1700°C、スピネルは 1950°C、マグネシヤと酸化ベリウムと高價で融點の高い酸化トリウムは 2000°C 以上まで用ひることが出来ると報告してゐる。

第 11 表 イリヂウム—イリヂウム、ロヂウム熱電對 (60% Rh) の熱電力

t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^{\circ}C$	t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^{\circ}C$
200	1.10		1200	6.60	
		5.5			5.2 <sub>6</sub>
400	2.20		1400	7.65	
		5.5			5.2 <sub>6</sub>
600	3.30		1600	8.70	
		5.5			5.5
800	4.40		1800	9.80	
		5.5			5.2 <sub>6</sub>
1000	5.50		2000	10.85	
		5.5			

F. Hoffmann<sup>1)</sup> はこのイリヂウム熱電對も詳しく研究したが、これ等の高温に於ける測定に對しては一方の肢がイリヂウム、ルテニウム (ルテニウムを 10% 含む)、他方がイリヂウム、ロヂウム (60% Rh) の熱電對が良いといふ結論を出してゐる。このものの熱電力は第 9 表と第 11 表に掲げた數値を組合せて出来る。この種の熱電對は起電力の大きい點としたが、感度が高いといふ長所を持つてゐる。(第 12 表参照)

第 12 表 イリヂウムルテニウム—イリヂウムロヂウム (60% Rh) 熱電對の熱電力

t°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \cdot \mu V/^{\circ}C$
0	0	
1000	7.95	
		8.2 <sub>6</sub>
1200	9.60	
		7.6
1400	11.12	
		7.2 <sub>6</sub>
1600	12.57	
		7.1
1800	13.99	

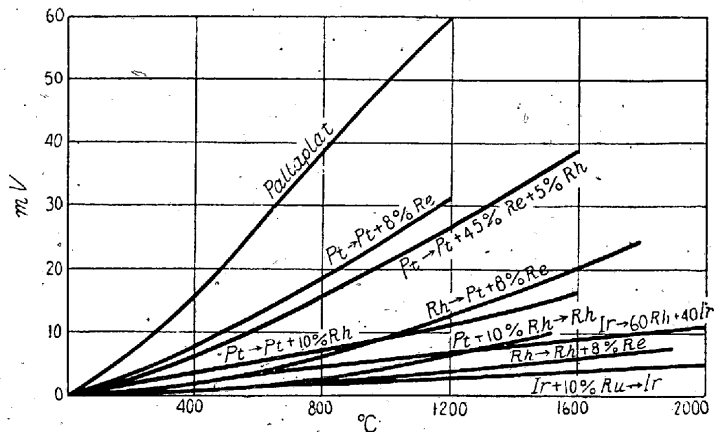
このイリヂウム熱電對各肢の銅に對する低温度での熱電力は、Hoffmann の決定によれば、Feussner 熱電對イリヂウム—イリヂウム、ロヂウムのイリヂウム肢は純粹なイリヂウムの熱電力から明かに偏差を示してゐる。

こゝで述べた各種のイリヂウム熱電對を比べると両方の添加金屬

1) 前頁脚註参照

は同じ群に屬するが、ルテニウムの添加は熱電的にロヂウムをイリヂウムに添加したものとは全く違つた作用を持つてゐることが判る。ルテニウム添加ではイリヂウムは熱電對中では正の肢をなし、ロヂウム添加ではイリヂウムは負の肢である。

こゝに述べた通り非常な高温用の熱電對は、全く貴金屬及びその合金に限られ、Le Chatelier 熱電對が使へない様な温度範囲に用ひられる熱電對を種々の方面から作ることが出来ることが判る。第 42 圖にはこれ等の貴金屬熱電對を比較概観するために示した熱電力と温度との關係で、直線はその熱電對の最高使用温度に相當するところまで引いてある。



第 42 圖 使用される貴金屬熱電對の熱電力と温度との關係

## 2. 卑金屬熱電對用材料

前文に記した様に、熱電的測定で問題になる導體の種類は、材料選擇に當つて幾多の觀望を考慮せねばならないために、餘り多くはない。以下に從來用ひられてゐる卑金屬熱電對を述べよう。これ等は一般に 600°~700°C 程度まで用ひられるものである。しかし時勢の進展と共に工業が發達し、ずつと高温の測定が必要となつたので、高價な Le Chatelier 熱電對を使はない様にするには他の熱電對を考へなければならなくなつた。當然のことではあるが適當な材料の選擇には技術的なことばかりでなく經濟的な事柄も大きな役割を演じる。そこで多くの場合 Le Chatelier 熱電對は避けねばならず、いつもこの代用品が要求されてゐたので、卑金屬熱電對がどの程度まで高温測定に使用可能かといふ研究が行はれなければならなくなつた。

### a) 0~600°C の温度測定用熱電對

中間の温度即ち 0°~600°C で一番多く用ひられる熱電對はコンスタンタン—銀、コンスタンタン—鐵、コンスタンタン—銅<sup>1)</sup> である。この最後のものは高々 500°C までしか使へない。それはこの温度以上では銅肢の方が錆び初めるからである。

コンスタンタン、即ち大約銅 60% とニッケル 40% の合金は熱電的測定には極めて適した材料であつて、普通に多く用ひられる純金屬に對しては比較的大きい熱電力を持つてゐる。上の三種何れの熱電對でもコンスタンタン肢は外部回路の負の方の肢になる。次の

1) Wm. F. Roeser und A. I. Dahl, Bur. of Stand., Journ. of Res. 20, 337, 1938

譯註。貴金屬熱電對に就ては「計測」16 (昭和 15 年) p. 13—15 にも紹介がある。

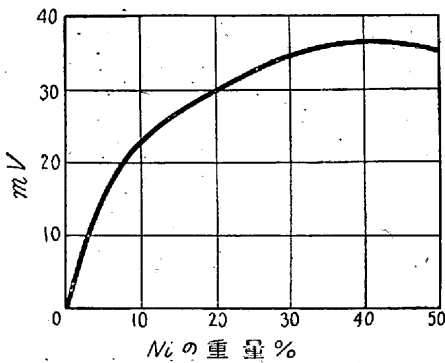
第13表にこれ等の熱電力を示す。

第13表 コンスタタン-銅, コンスタタン-銀の熱電力

t°C	コンスタタン-銅		コンスタタン-銀	
	E mV	dE/dt-μV/°C	E mV	dE/dt-μV/°C
0	0.0	41	0.0	41.2
20	0.76	41	0.78	41.2
100	4.1	47	4.12	42.2
200	8.8	53	8.84	52.6
300	14.1	58	14.10	56.7
400	19.9	64	19.77	60.2
500	26.8		25.79	63.6
600	—		32.15	

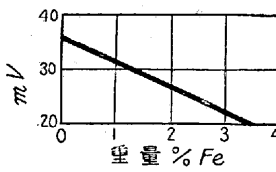
これ等の熱電對は太さ 0.5 mm の針金から數 mm の直径の棒状まで種々あるが、主として工業用には一方の肢が管状をなしてその中に他の肢を絶縁して入れ端を接着する様式のものを用ひられる。この管中の肢は多くの場合コンスタタンである。接點は鋳付け或ひはコンスタタン-銀の場合の様に熔接した方がよい。コンスタタン-銀、コンスタタン-鐵の熱電對は最高 600° までの溫度測定に使へばその壽命は非常に長い。これ以上の溫度では肢の酸化が急激で早く破壊されて了ふから、これより一寸高いと線の損耗は非常に激しくなる。これ等の熱電對の或るものは熱電力の違ひが非常に大きいことが屢々あり、數パーセントもちがふことがあるが、それはコンスタタンの組成が色々あることと、コンスタタン線の均質性が悪いことによるのである。これに反して熱電力曲線はかなり互に違つた熱電對でも何時も同様である。

コンスタタン-銅熱電對では銅の肢の純度の變動がかなり熱電力に影響する。殊に面白いのはコンスタタン肢に含まれるニッケルと熱起電力の關係であつて、Goedecke

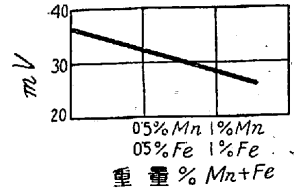


第43圖 600°C で純鐵に対する銅ニッケル熱電對の起電力とニッケル含有量の關係

ののにその熱電力がきまつて頗る低いのは注目される。この理由としてはコンスタタン線が主として抵抗材料に用ひられるので多數の不純物や添加物を含んでゐる爲に熱電力が 10% 以上も低下するのである。添加物に依る影響がいかに著しいのかを示すために Goedecke による鐵とマンガンの添加の例を第44圖、第45圖及び第14表に示さう。



第44圖 600°C に於けるコンスタタン-鐵熱電對の熱電力とコンスタタン肢の鐵の添加の關係



第45圖 600°C に於けるコンスタタン-鐵熱電對の熱電力とコンスタタン肢へ加へた(Fe+Mn)の關係

第14表 600°C に於けるコンスタタン-鐵熱電對の熱電力とコンスタタン肢に添加した物質の關係

コンスタタン肢の成分	熱電力の減少 ΔE mV
54% Cu } 45% Ni } 1% Fe }	-5.4
53% Cu } 45% Ni } 2% Fe }	-9.6
54% Cu } 45% Ni } 0.5% Mn } 0.5% Fe }	-3.9
53% Cu } 45% Ni } 1% Mn } 1% Fe }	-7.7

こゝで述べた熱電力は合金が保護氣體——般に炭酸ガス——中で溶けても成立つ。眞空熔融では熱電力はかなり變化する。例へば市販のコンスタタン合金を炭酸ガス中で熔かして鑄込むと 32.75 mV の熱電力を有するが、これに反して同じ合金の熔融の處理も鑄込みも水銀柱 5 mm の眞空でその作用時間(ガスを排除してゐる時間)が液化した金屬に約 10 mn 與へられた場合には 33.30 mV となる。これに依て排出された氣體が熱電力に少なからぬ影響を及ぼしてゐることが解る。

コンスタタン-銅、コンスタタン-銀、コンスタタン-鐵三種の熱電對の腐蝕に対する耐久力を見ると、この中で銀は或る特別の地位を占めてゐて、600°C に熱した空氣に對しても完全に侵されないが銅の肢も鐵の肢も時間的にずつと早く酸化して了ふ。

b.) 高温用熱電對

600° 乃至 1000°C の溫度測定には何年も前からかなり色々な熱電對が推奨され、また利用されて來た。その肢は卑金屬で勿論空氣中の酸素によつて侵されはするが、しかしその破壊作用が比較的緩慢であるものを用ひる。この目的には炭素の外は主としてニッケル及び鐵(鋼)、タングステン、銅、クロム、アルミニウムの合金の熱電對が利用される。これ等の中で特にニッケル-クロム合金は酸化に對してかなり大きな耐久力をもつ點で勝れてゐる。この様な熱電對を、確實に保證されてゐる Le Chatelier 熱電對の代りに用ひる理由は單に値段ばかりでなく、發生する熱起電力が著しく大きくて、熱電力を測定するのにそれ程感度が高くない計器を使へる點にもある。この特徴は實際上の目的に對してはたとへ壽命が短くと

1) A. L. Norbury, Phil. Mag. (7) 2, 1188, 1926.

も非常に重要である。しかしこれ等の熱電對には測定の精度の減少や信頼度の著しい阻害などのやうな他の缺點もある。

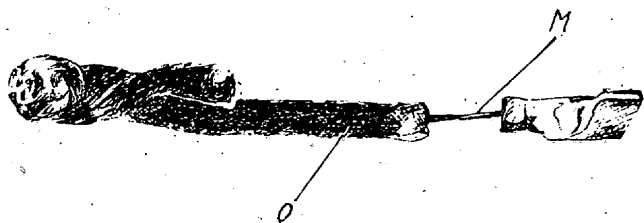
卑金屬熱電對の肢は一般に酸化の進行又は他の化學的影響により使用中に繼續的に變化する。普通行はれる様に熱電力測定に指示計器を使ふと熱電力自身は變らなくとも示度が次第に變るが、これは勿論熱電對抵抗が増加するからであつて、肢が全く破壊し盡すまで使ふ場合には、この抵抗増加は著しいものとなる。(前號参照)

F. Hoffmann と A. Schulze<sup>1)</sup> は多數の、非常に種類の異なる、卑金屬熱電對について、高温でこれを使用し得る可能性に就き研究したがこれには上述の缺點を悉く考慮に入れてある。

その研究で多くの金屬では酸化は同心層にしたがつて進行し、長時間の後にも相互に連結した金屬の核が残つてゐると言ふ重要な結果が解つた。

第 46 圖には太さ 4 mm のコンスタンタン肢の中核が初の直径の 1/4 しか残つてゐないものが示してある。

熱電力が比較的長い間、殆ど一定不變に留まるのはこの注目すべき性状に依るのである。



第 46 圖 長時間加熱した直径 4 mm のコンスタンタン肢 O: 酸化物 M: 金屬核部分

Hoffmann と Schulze は先づコンスタンタン-鐵 (又はコンスタンタン-鋼) の熱電對の系列につき、次にニッケルからなる線と種々のニッケル鋼、炭素、種々のニッケル合金との熱電對に就いて

第 15 表 非貴金屬熱電對の温度と熱電力の關係

t°C	コンスタンタン-鐵		ニッケル-ニッケル鋼 66%Ni		ニッケル-炭素	
	EmV	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$	E mV	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$	E mV	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$
0	0	51.5	0	31.2	0 (20°で)	22.0
100	5.15	53.3	2.12	25.9	1.76	24.1
200	10.48	52.9	4.71	26.7	4.17	23.7
300	15.77	51.9	7.33	21.7	6.54	18.4
400	20.96	51.6	9.55	22.8	9.38	19.0
500	26.12	53.5	11.83	24.1	10.28	22.2
600	31.47	56.8	14.24	29.3	12.50	27.9
700	37.15	61.0	17.22	32.0	15.29	30.1
800	43.25	61.1	20.42	33.8	18.30	35.0
900	49.26	..	23.80	37.1	21.80	38.3
1000	..	..	27.51	39.1	25.63	41.6
1100	..	..	31.42	..	29.79	45.6
1200	..	..	..	..	34.35	..

1) F. Hoffmann und A. Schulze, Elektrotechn. Zeitschr. 41, 427, 1920.

研究した。

この研究でコンスタンタン-鐵 (又は一鋼) 熱電對は實際には約 900°C まで使へること、この温度では壽命は約 4 mm の線径のもので 250 h しかないことが判つた。ニッケル及びニッケル鋼の熱電對の検査ではその組成によつて耐久力が色々違ふことが解つた。特に 66% のニッケルを含むニッケル鋼は熱電的な目的に 1000°C までは心配なく使へることも判明した (第 15 表を見よ)。

ニッケル-炭素熱電對は一方の肢は炭素管 (長さ約 80 cm, 外径 13 mm) 他方は 2 mm の太さのニッケル線から出来てゐて、これ等は陶器管で絶縁され炭素管の中へ陶器管で蔽つたニッケル線を入れ主接点をネジ止めしてある。この熱電對は一般にその熱電力が良く保たれ、1200°C 迄はそのまゝ使ふことが出来る。唯炭素がニッケルに悪い影響を及ぼすのでその壽命にはかなり變動がある。この熱電對は 1200°C まで繼續的に保たれて 300 h 以上の壽命を持つてゐる。第 15 表にはその熱電力と温度勾配を示してある。

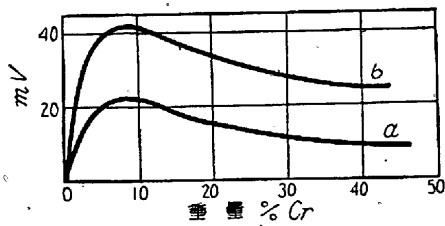
ニッケルとニッケル合金の熱電對を高温で使ふにはニッケルとクロムニッケルの線又は管から成るものがよいことが解つた。1100°C から 1200°C ではすでに熱電力が徐々に變化しはじめる。しかし良好な金屬の耐久力は 1100°C から 1200°C までを使用温度の上限と看做することが出来る。コンスタンタン-クロムニッケルの熱電對は特に熱電力が高いが使用限度は高々 800~900°C である。この兩群の熱電對はクロム 12.5% を含むクロム-ニッケルを使つてゐる。第 16 表及び第 17 表にこれを集めておく。(尙ほ第 50 圖曲線 b 参照)

第 16 表 ニッケル-クロムニッケル熱電對の熱電力

t, °C	ニッケル-クロムニッケル (12.5% Cr 含有)		ニッケル-クロムニッケル (國際目盛の値)*		ニッケル-クロムニッケル (ホスキン目盛)	
	E mV	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$	Em V	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$	E mV	dE/dt. $\mu V/^{\circ}C$
0	0	..	0 (20°で)	..	0 (20°で)	..
20	0.77	38.5	..	..	..	..
100	3.85	..	3.25	40.6	3.30	41.2
200	8.02	41.7	7.30	40.5	7.50	42.0
300	11.97	39.5	11.40	41.0	11.60	41.0
400	15.26	32.9	15.50	41.0	15.70	41.0
500	18.42	31.6	19.80	43.0	20.00	43.0
600	21.74	33.2	24.05	42.5	24.20	42.0
700	25.32	35.8	28.30	42.5	28.30	41.0
800	28.86	35.4	32.30	40.0	32.40	41.0
900	32.47	36.1	36.45	41.5	36.50	41.0
1000	36.04	35.7	40.63	41.8	40.50	40.0
1100	39.73	36.9	44.80	41.7	44.50	40.0
1200	..	..	48.95	41.5	..	..

ニッケル-クロムニッケル熱電對では熱電力はやはりかなり大きい變動がある。これはクロム含有量がかなり色々であるからである<sup>1)</sup>。第 47 圖からニッケル-ニッケルクロム熱電對の熱電力がクロ

1) 15 年以上も前には違つた熔解の熱電對を取換へることの出来る程正確に合金を作ることは不可能で、差は 5~10% にも及んだ。しかし今日では原材料を非常に純粋に作り高周波又は真空爐で加工することにより、筒々の熔解から作つた熱電對は 1000°C で  $\pm 12^{\circ}$  とは違はないやうになつた。



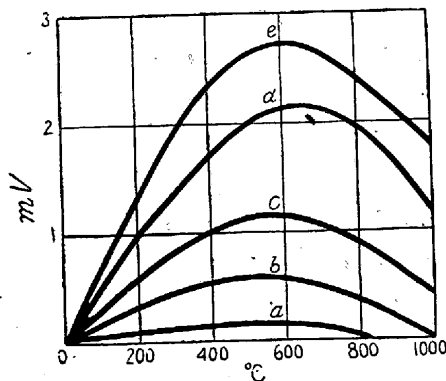
曲線 a: 温度 500°C に対するもの  
 曲線 b: 温度 1000°C に対するもの

第 47 圖 ニッケル-クロムニッケル熱電對の  
 クロム成分と熱電力の關係

第 17 表 コンスタタン-クロムニッケル  
 (Cr 12.5% 含有) 熱電對の熱電力

t°C	E mV	dE/dt-μV/°C
0	0	56.2
100	5.62	64.2
200	11.08	70.1
300	19.09	73.9
400	26.48	77.0
500	34.18	77.7
600	41.95	80.7
700	50.02	79.2
800	57.94	78.2
900	65.76	

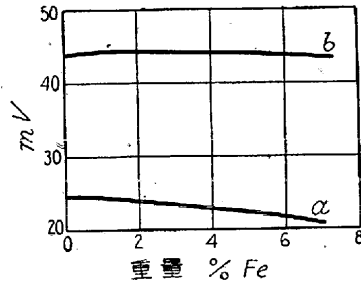
ムニッケル肢のクロム分によつてどう變るかを解る。Goedecke によるこれ等の曲線はクロム含有 8% のときに極大となるがそれでも市販のコンスタタン-鐵の熱電對の熱電力には及ばない。工業的に用ひられるニッケル-クロムニッケル熱電對は種々の添加物即ち鐵や炭素によつて不純になつてゐる。その結果上記のものとは異つて來る。第 48 圖は Goedecke に據るもので兩方の肢へ 7% のクロムを入れたものをもとし、その一方は鐵が無く他方は鐵を含む



曲線 a: 鐵 1% と無鐵のもの  
 曲線 b: 鐵 2% と無鐵のもの  
 曲線 c: 鐵 3.5% と無鐵のもの  
 曲線 d: 鐵 5.0% と無鐵のもの  
 曲線 e: 鐵 7.0% と無鐵のもの

第 48 圖 7% Cr 含有の無鐵クロムニッケルと  
 7% Cr 含有の鐵を含むクロムニッケル  
 の熱電力

ものを組合せた場合の曲線を示してゐる。鐵のない肢は正である。これからクロム分の等しいニッケルクロム熱電對のクロムニッケル肢へ鐵を添加した場合如何に熱電力が變化するかが判る (第 49 圖参照)。



曲線 a: 温度 600°C に対するもの  
 曲線 b: 温度 1000°C に対するもの

第 49 圖 ニッケル-クロムニッケル熱電對 (7%Cr)  
 に於てクロムニッケル肢へ鐵を添加した場  
 合の熱電力

炭素分は合金加工の難易に著しく影響する。7%のクロムと 2%の炭素を含むニッケル合金は殆ど加工出来ない。熱電力測定によれば炭素 0.5~1.0% 添加では熱電力の減少は比較的小さく、1000°C で 0.8~1.5 mV である。

ニッケル-ニッケルクロム熱電對でニッケルの純度の變動は矢張りかなり著しく熱電力に影響する。

ニッケル-ニッケルクロム熱電對が温度測定上、熱電力がかなりひどく變動するといふ困難を除くために、數年前から二、三の会社がこの熱電對の熱電力を彼等が所謂國際目盛と稱してゐる或る一定の目盛に出来るだけ近づけ様といふことに協定した。その値は第 16 表に掲げてある。なほその他に同じ目的を持つ、前者と少ししか違はないホスキンの目盛も最後の欄に掲げて置く。

クロム-ニッケル合金の耐熱性は 6~7%クロム含有の場合が一番悪い。そこでニッケルクロム合金を熱電對としてどの程度に使用し得るかを検討しやうとすれば、熱電力の大きさと耐熱性の間に或る妥協をしなければならない。一番耐熱性のない合金はニッケル肢の壽命の略々半分である。然るに 30%クロム含有のものはニッケル肢の 15 倍の壽命を持つてゐる。熱電對の壽命は兩肢の中の一方が駄目になる時終るのであるから耐熱度の最も悪いニッケルクロム肢を持つ熱電對でも 15~30% のクロムニッケル肢を用いた熱電對の壽命の半分となる筈である。

經驗によれば燃焼の排氣ガスは純粹の空氣よりは破壊力がずっと大きい。コークス製造の際のガス及び發生爐の燃焼ガスが鐵爐ガスよりも熱電對をひどく侵して、それを機械的に破壊しその熱電力を減少させるといふことは簡単に説明出来ない現象である。V. D. E. の熱工場の詳細に發表された研究によればニッケル-ニッケルクロム熱電對はあらゆる組合せをして検査した中で一番耐久力があり、非常に侵しやすいコークスガス火熱を 850°~930° で受けた場合 3h のうち他の熱電對に比べ僅かに熱起電力が變化しただけであり、無保護のニッケル-ニッケルクロム熱電對を鐵爐ガスの燃焼中へ入れ約 800°C に 300h 放置したが熱電力は測定出来る程變化しなかつた。

1) Vereins deutscher Eisenhüttenleute の略。Stahl und Eisen, 48, 1473, 1928.

つたといふ。最も重大な破壊的影響はこれ等すべての實驗でニッケル肢がもろくかけやすくなることであつた。この理由で今日では最早や純粋のニッケルは用ひず、アルミニウム、珪素及びマンガンの如きを僅かに添加したニッケル合金を色々に使つてゐる。

この様な熱電對が米國の Nat. Bureau of Standards から提供されたクロメル-アルメル熱電對である。これは一方の肢は  $89\text{Ni} + 10\text{Cr} + 1\% \text{Fe}$ 、他方の肢が  $94\text{Ni} + 2.0\text{Al} + 1.0\text{Si} + 2.5\text{Mn}$  で出来てゐる。熱電力はニッケル-ニッケルクロム熱電對より大きい。それはアルミニウムの添加による(圖 3, 参照)。その温度と熱電力の關係は第 18 表から判る。

第 18 表 クロメル-アルメル熱電對の熱電力

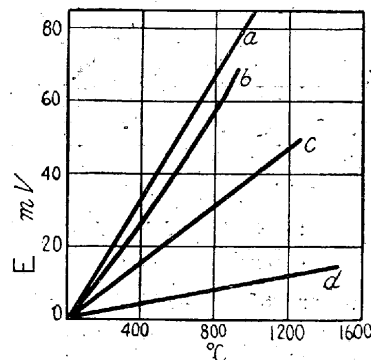
°C	E mV	$\epsilon = dE/dt \mu V/^\circ C$
0	0	41.0
100	4.10	40.3
200	8.13	40.8
300	12.21	41.8
400	16.39	42.5
500	20.64	42.6
600	24.90	42.4
700	29.14	41.7
800	33.31	40.5
900	37.36	39.5
1000	41.31	38.3
1100	45.14	37.1
1200	48.85	

W. Rohn<sup>1)</sup> は適當な熱電對を作る爲に組織的な研究を行つた。彼は 95% のクロムをクロムニッケル肢が含むニッケル-ニッケルクロム熱電對を提案した。その特性は第 50 圖曲線 c に示してある。これによると熱起電力は 1000°C で約 40 mV である。第 16 表に述べたニッケル-ニッケルクロム熱電對は曲線 c より僅か下の方を通つてゐる。この熱電對はそのまま 1200°C まで使へる。第 50 圖には比較のために Le Chatelier-熱電對の曲線(曲線 d)も示してある。更に第 50 圖には Rohn の研究によると最大の熱電力を與へる様な或る熱電對の熱電力曲線が示してある(曲線 a)。これは 16% のモリブデンを含むニッケル合金と 50% の銅を含むニッケル合金の熱電對である。これは 1000°C で約 85 mV の熱電力を有する。併し兩合金とも長く使ふには精々 800° 位までであつて、それ以上では酸化により急速に破壊される。

第 50 圖の曲線 a, b に示す熱電力の有様は、金屬材料で達し得る熱電力の大きさの點では先づ最大のものである。こゝに示した二つの金屬からなる合金へ第三の成分(例へばタンゲステン、鐵、タンタル、マンガンなど)を加へて合金を作ると、第三成分は熱電曲線には大して影響はしない。

最後に、やはりニッケルクロム合金の一群の中から得られ、Rohn の研究によつてその熱電力が 1250°C までの全領域で實用上 Le Chatelier の熱電對と一致し、Le Chatelier と同じ測定器に

つけることが出来る様に作成された熱電對を考察しよう。この熱電對の合金は尚ほ微量のコバルトが添加されてゐる。しかしこの熱電對ではクロムを 0.03% 迄正しく合成することが必要である。何故なれば、若しクロム含有がこれと違ふと値が公差の外へ出て了ふからである。この合金を経済的に作るには主として真空熔融によつてのみ行はれる。後に Goedecke (前出) は Le Chatelier の曲線を銅合金の熱電對で再生しようといふ、上述のものと同應する實驗を行つた。それによれば 12.3% 及び 20% ニッケルの夫々の銅合金は熱電對として組合せて 900°C までよく Le Chatelier の曲線に重なる値が得られる。しかしこの熱電對は耐久力が小さいといふ缺點がある。何故なれば耐熱性はニッケル分の増す程増すのであるから、この合金はコンスタンタンより遙かに弱い。其處で Goedecke は他の方法を選んだ。それはコンスタンタン合金へ或る種の添加物、例へば鐵を入れることによつて、コンスタンタン-鐵の熱電對の熱電力をずつと落すことである。添加物を上手に入れて添加物のない肢と添加物をした肢との組合せて Le Chatelier の熱電對と廣範圍にわたり似た起電力のものを作ることが出来た。これは 20° から 1000°C までの全温度範圍で白金-白金ロヂウム熱電對の曲線との偏差は最大 ±1.5% に過ぎない。しかしこの場合合金成分を一様に混和するのが非常にむづかしい。



曲線 a: 50% Ni+50% Cu→84% Ni+16% Mo  
 曲線 b: コンスタンタン→87.5% Ni+12.5% Cr  
 曲線 c: ニッケル→90.5% Ni+9.5% Cr  
 曲線 d: 白金→90% Pt+10% Rh

第 50 圖 ニッケル合金類の熱電對の熱電力

この種の熱電對の加熱に對する耐力を著しく増加するには正の卑金屬の針金を白金ロヂウムで、負のものを白金で鍍金すれば良い。注目すべきは素線の被覆物と中核の合金との間には少しも滲透が起らぬことである。これが起れば勿論熱電力が變る筈なのであるが、この種の熱電對は繼續的に加熱しても腐蝕による抵抗の變化を度外視すれば全然變化しない。抵抗變化は、計器の端子電壓の變化を來すが熱電力は變らない。卑金屬の種々様々の熱電對が大きな長所を有するにもかゝらず未だ Le Chatelier 熱電對に完全に代用となる様なものは發見されてゐない。

c) 特別高温用熱電對

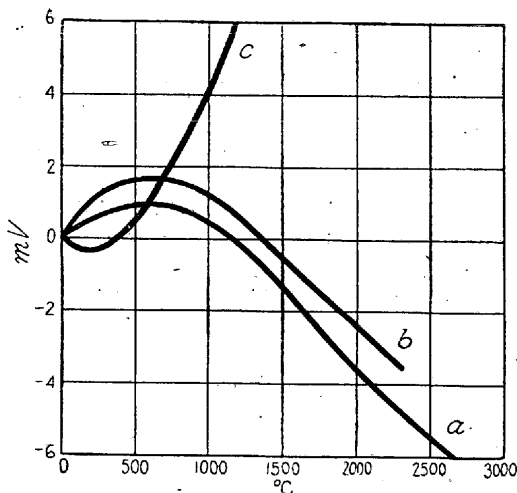
白金の融解點以上の温度測定に對し、またこの様な特別高温の領域で新しい精確に決定した定點を得る爲に、熱電對として問題になる材料は極めて少い。卑金屬では熱電的の目的に用ひ得るものは(但し真空又は還元性雰囲気中だけで)融點の高い金屬、タンゲス

1) W. Rohn, Zeitschr. f. Metallkde 16, 297, 1924; 19, 138, 1927.



テン、モリブデン、タンタルだけである。

そこで M. Pirani と von Wangenheim<sup>1)</sup> は一方の肢が 75% タングステンと 25% モリブデンの合金で他方は純粋のタンタム線の熱電對を作つた。これはモリブデンの融解點 (2570°C) の決定に役立つが、その際熱電力は 5.8 mV を與へ、3000°C 以上の溫度迄使用に堪へた。1200°C 以下では、熱接點に於ける熱電力はタンタムからタンタムモリブデンの方へ向ひ、500°C から 700°C で高々 0.8~1.0 mV であつた。1200°C でその符號が變り、3000°C 以上までその方向のまま 3000°C で約 6 mV となる。溫度と熱電力の關係は第 51 圖曲線 a に示す。



第 51 圖 タングステン—モリブデン熱電對の溫度と熱電力の關係

曲線 a:  $W \rightarrow 75\% W + 25\% Mo$

曲線 b:  $W \rightarrow Mo$

曲線 c:  $W \rightarrow Mo + 1\% Fe$

Goedecke<sup>2)</sup> は一方の肢が 1% の鐵を含むモリブデン、他方が純粋のタンタムで出來た熱電對を作つた。これは轉回點はすでに 400°C にあり (第 51 圖參照)、その熱電力は 1000°C で約 4.2 mV、1300°C で約 9.8 mV、1600°C で約 16 mV である。

鐵を含むモリブデンの代りに鐵の入つたタンタムとモリブデン合金を使ふと曲線の似た熱電對が得られ、これは略 3000°C 近くまで使ふことが出来る。

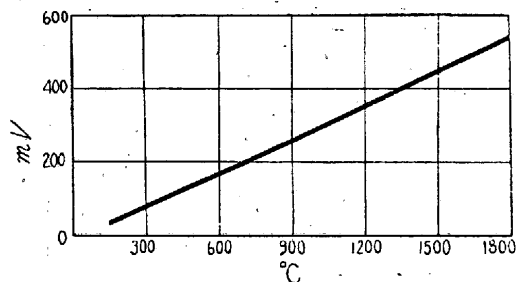
比較の爲に一方の肢が純粋のタンタムで他方がモリブデンの熱電對の値も示す。熱電力の最大値は約 600°C で起り、値は 1.85 mV であり、1200~1300°C の間で熱電力は逆轉しそれ以上の溫度では負になる。この熱電對を實際に使ふことは熱電力が非常に小さいので餘り問題とされない。<sup>3)</sup>

タンタルはタンタムに對しかなり大きい熱電力を持つてゐる。一般にこれ等三種の金屬の熱電的性質は非常に面白く、それは白金と比較して知ることが出来る<sup>4)</sup>。これは從來全く實用されなかつたのでこゝで立入つて説明するを省いてよからう。

- 1) M. Pirani und G. v. Wangenheim, Zeitschr. f. techn. Physik 6, 358, 1925,
- 2) W. Goedecke Chem. Fabr. 1932, S. 361.
- 3) 我國では吳式、八幡式の製鋼用熱電對にタンタムとモリブデンの組合せが用ひられて居る。(譯註)
- 4) A. Schulze Zeitschr. f. Metallkde, 23, 127, 1931.

こゝに述べたタンタム、モリブデン及びその合金の熱電對は前述の通り高溫度で使用する場合に唯保護ガスの雰囲気中でのみ用ひることが出来るが、これは工業上の測定には餘り氣持よくない景物である。<sup>5)</sup> 之に反して炭素とそれを少しかへたグラファイト及びそれと金屬の化合物即ちカーバイドは非常に高い高溫度で耐へ、その上融解點が非常に高い。頗る以前からそれに依り超高温用熱電對を作ることが試みられた。その中で、最も古い組合せは炭素とグラファイトであらう。しかしこれは熱電力が非常に小さく 1 mV 以下であつて、工業上の測定には問題にならない。

之に反し Fitterer<sup>6)</sup> は今日までのところ非常に良いと思はれる組合せを提案した。それは炭素と炭化珪素 (シリット) の熱電對である。これは炭化珪素の棒を太い底の丸い閉ぢた炭素管中に突込んだもので、“熱端”はこの棒を加工して充分強くした炭素管の底にしっかりと挿入して作るのである。“冷端”は炭化珪素棒と炭素管を絶縁物で互にはなしておき、そこを銅の螺旋管で捲いて置く。この熱電對の熱電力は非常に大きく、約 300 mV/°C で、Le Chatelier 熱電對の 30 倍である。即ち從來見られた高温用熱電對中最高のものである。その溫度と熱電力の關係は第 52 圖に示してある。



第 52 圖 炭素—炭化珪素熱電對の溫度と熱電力の關係

この熱電對の特に勝れてゐる點は、熱電力の再生が良いと言はれてゐることである。<sup>7)</sup>

もつとも炭化珪素は Dodero<sup>8)</sup> によると 800°C と 900°C の間で同素變遷をするといふ。これは Dodero が Chevenard の微差膨脹計によつて熱膨脹を測定した際にこの溫度範圍で再生可能な不連続性を見出してゐるからである。炭素—炭化珪素熱電對はこれによると 900°C 以上の溫度で使ふには何の差支へもない。

炭素—炭化珪素熱電對は先づ第一に熔融した金屬 (鋼、鑄鐵) の溫度を測るに役立つであらう。この熱電對の肢管はそれ以上の保護を要せず、直接に測定しやうとする金屬槽に浸けても熱電對を機械的に破壊することもなく、熱電力が變化することもない。これは液状鑄鐵の溫度を樋口で測り、又出鋼前の鋼の溫度を測るので非常に價值のあることが證明された。

#### d) 低温用熱電對

高温で熱電對を使ふときには腐蝕の問題が大きな役割を演ずるがそれは低温のときには大抵の場合餘り問題にならなくなる。ところ

- 5) タングステンと炭素の組合せは吳で試みられ或程度實用化されたが、炭素が不安定であつた。(譯註)
- 6) G. R. Fitterer, Amer. Inst. Mining e Met. Ergng. Februar 1923; vgl. anch G. Keinath, Archiv f. techn. Mess. J. 241-4, April 1935.
- 7) 實際は疑はしい (譯註)
- 8) M. Dodero, Compt. rend. 206, 660, 1938.

がこの場合に重要なのはその熱電對が充分大きな感度を有することである。何故なれば  $dE/dt$  は第 7, 8, 9 圖に示す様に低温ではずつと減るからである。

Le Chatelier 熱電對は  $-142^{\circ}$  で熱電力が極小になるから、餘り低温には適當でない。液體空氣の沸騰點附近まで充分大きな熱電的感度を有するものはコンスタンタン-銅、及び鐵-コンスタンタンである。殊にコンスタンタン-銅熱電對はずつと降つて液體水素の溫度に至るまでも溫度指示器として用ひられる。第 19 表にはこの熱電對の熱電力を示して置く。これに依れば  $1^{\circ}\text{C}$  當りの熱電電力  $dE/dt$  は溫度が下ると小さくなり、非常な低温では 0 に近づくけれども、液體水素の溫度程度でもまだ大きいことが解る。<sup>1)</sup>

第 19 表 コンスタンタン-銅及びコンスタンタン-鐵熱電對の低温に於ける熱電電力。

$t^{\circ}\text{C}$	コンスタンタン-銅		コンスタンタン-鐵	
	E mV	$dE/dt: \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ 度	E mV	$dE/dt: \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ 度
0	0.00	33.2	0.00	44.0
-100	-3.32	21.4	-4.40	31.0
-200	-5.46	15.2	-7.50	
-250	-6.22			

この溫度まではコンスタンタン-マンガン線も用ひられ、これは銅-コンスタンタン熱電對と略同じ熱電電力を持つ。その理由はマンガンは低温では銅よりも熱傳導度がずつと小さいからである。Grüneisen<sup>2)</sup> の測定によると約  $10^{\circ}\text{K}$  で一度當りの熱電電力は  $15 \mu\text{V}$ 、液體水素の溫度では  $6 \mu\text{V}$ 、液體ヘリウムの溫度では約  $1.5 \mu\text{V}$  である。

液體水素の溫度範圍では Neusilber-金、Neusilber-白金の熱電對も用ひられる。この熱電對はその感度が  $0^{\circ}\text{C}$  附近で丁度最小になるといふ珍しい性質を持つてゐる。後者に対して Dewar<sup>3)</sup> は溫度と熱電電力 (mV) の關係の公式を與へた。この公式は一方の接點が水素の沸騰點  $I_w$ 、他方が絕對溫度  $T = T_w + \tau$  にある場合に成立つ。

即ち

$$E = 0.1157 \tau (\tau + 88.5)$$

$$\frac{dE}{dt} = 9.931 + 0.231 \tau$$

更に Kamerlingh Onnes と Clay<sup>4)</sup> によると銀-金の熱電對が問題になる。これは常溫では非常に感度が悪いが、(第 20 表参照) 溫度が降ると熱電電力が非常に急激に増し、液體水素の範圍では充分役に立つことが解つた。

液體ヘリウムの溫度まででは、一方が 1 原子% のコバルトを含んだ金、他方が -1 原子% の金を含んだ銀の熱電對を Borelius

- 1)  $-183^{\circ}\text{C}$  から  $-251^{\circ}\text{C}$  の溫度範圍に対して J. G. Aston 及び E. Willilmganz 及び E. H. Messerly は (Journal of the Amer. Chem. Soc. 57, 1642, 1935) に銅-コンスタンタン熱電對の熱電電力を與へてゐる
- 2) E. Grüneisen und H. Reddemann, Annalen der Physik 20, 843, 1934;  
E. Grüneisen und H. Adenstedt, ebenda 29, 597, 1937
- 3) J. Dewar, Proceed. Royal Soc. of London A. 76, 316, 1905.
- 4) H. Kamerlingh Onnes und J. Clay, Leiden Comm. Nr. 107d, 1908.

第 20 表 銀-金熱電對の熱電電力

$t^{\circ}\text{C}$	E mV	$dE/dt: \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$
-258.61	-0.285	4.6 <sub>5</sub>
-204.68	-0.099	1.9 <sub>5</sub>
-153.95	-0.015	0.3 <sub>1</sub>
-70.5	-0.014	0.1 <sub>9</sub>
0	0	0.0 <sub>2</sub>
+56	+0.004	0.14
+100	+0.012	0.19

Keesom, Johannsson 及び Linde<sup>5)</sup> が推奨してゐる。

この熱電對は  $-255^{\circ}\text{C}$  で  $15 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  度の熱電電力を有し、尙ほ、更に低い溫度でも十分大きい感度を持つてゐる。(第 21 表参照)

第 21 表  $\text{Ag} + 0.01 \text{Au} \rightarrow \text{Au} + 0.01 \text{Co}$  の熱電對の熱電電力

$t^{\circ}\text{C}$	E mV	$dE/dt: \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$
0	0	37
-100	-3.7	35
-200	-7.2	26
-250	-8.5	

Borelius, Keesom, Johannsson<sup>6)</sup> は多數の熱電對を極度の低温で使用し得るかどうかを研究した。その結果色々のものが非常に役に立つことが解つた。それはその感度が尙ほ相當大きいからである。第 22 表には二三の熱電對の一度當りの熱電電力を示して置く。こゝに示した合金の熱電電力は所謂ノルマル合金、 $\text{Ag} + 0.37 \text{At}\% \text{Au}$  に對してのものである。

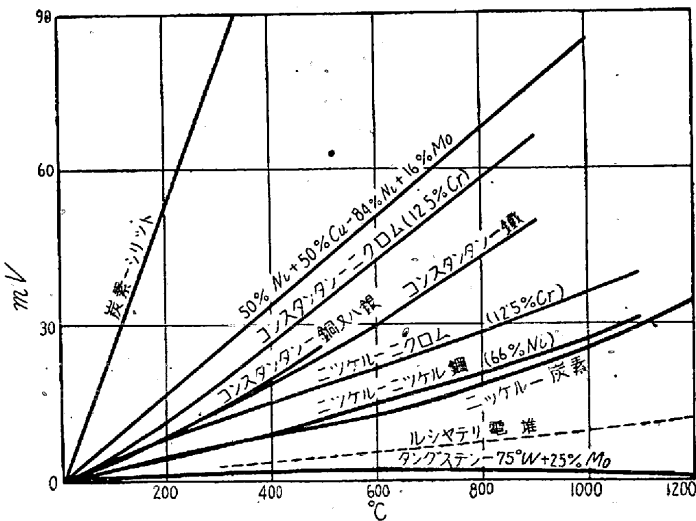
第 22 表 低温に於てノルマル合金 ( $\text{Ag} + 0.37 \text{At}\% \text{Au}$ ) に對する二三の合金の一度當りの熱電電力

$t^{\circ}\text{C}$	$\text{Au} + 0.21 \text{At}\% \text{Co}$	$\text{Au} + 0.19 \text{At}\% \text{Fe}$	$\text{Cu} + 0.03 \text{At}\% \text{Fe}$	$\text{Cu} + 0.10 \text{At}\% \text{Fe}$	$\text{Cu} + 0.30 \text{At}\% \text{Fe}$
-180	22.55	9.10	4.7	9.15	11.9
-210	23.5	10.77	..	..	..
-255	13.4	13.85	15.4	15.85	13.65
-263.1	..	..	14.1	14.55	12.0
-267.1	..	..	11.1	11.00	7.55
-271.1	..	..	4.85	5.35	3.35

熱電電力の溫度係數は金でも、銅に鐵を添加したのものでも、 $-255^{\circ}\text{C}$  までは増加し、その後初めて絕對零度に向つて減少する。この様にして液體ヘリウムの溫度範圍でもなほ平均一度當り  $4 \mu\text{V}$  の感度を得ることが出来る。

總括して卑金屬材料の通常用ひられる熱電對の熱電電力と溫度との關係を第 53 圖に示す。圖から從來この領域で達成された仕事を概観することが出来る。こゝには熱電對が使ひ得る溫度まで曲線を引いてある。

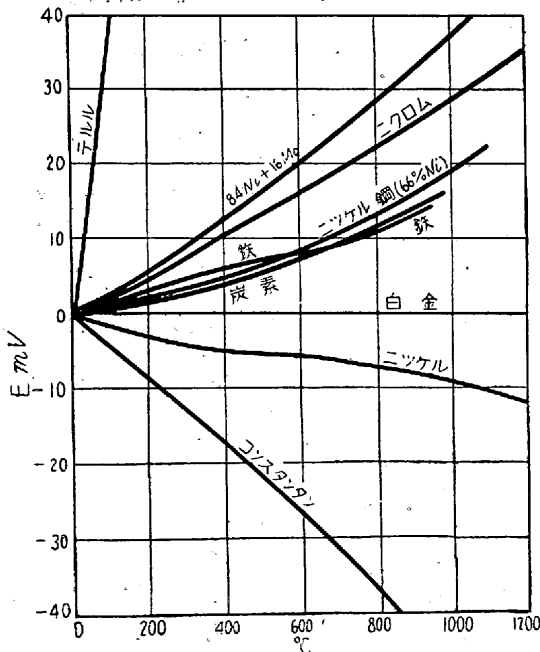
- 5) G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johannsson und I. O. Linde, Proceed, Amsterdam 35, 15 u. 25, 1932.
- 6) G. Borelius W. H. Keesom und C. H. Johannsson, Comm. Leiden 196 a.



第 53 圖 通常用ひられる卑金屬熱電對の溫度に對する熱電力の關係

3.) 熱電對材料の熱電特性

出来るだけ大きい熱電力で高い感度の熱電對とか、また特殊の目的に使用する熱電對を得やうとするには、箇々の金屬材料を熱電的に特徴づけることが必要である。これはその金屬の熱電力を標準金屬（それには化學的に純な白金が良い）に關係せしめて確定すれば良い。第 54 圖は第 53 圖に示した普通に用ひられる卑金屬熱電對の材料につきこのことを行つたもので、また

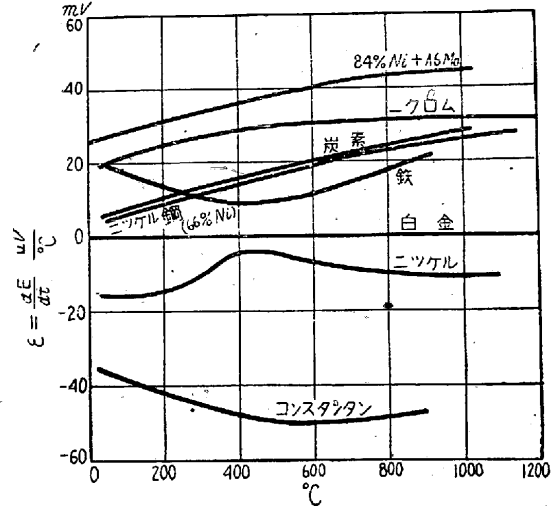


第 54 圖 通常使用される熱電對に利用される卑金屬材料の白金に對する熱電力と溫度の關係

第 55 圖は同様に白金に對して各金屬材料が夫々の溫度に於て持つ熱電力の溫度係數を示したもので、F. Hoffmann と A. Schulze<sup>1)</sup> の研究に依る。こゝでは E<sup>0</sup> の符號は外部の電流回路で正の肢

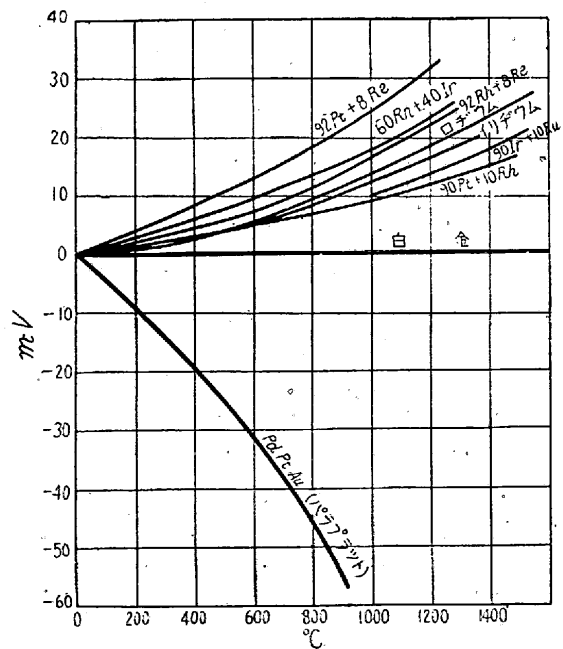
の材料が正の E をとる様に選んである。第 54 圖、第 55 圖を見て判ることは、こゝに掲げた材料の中ではコンスタタンが白金に對し最も大きい負の熱電力を有し、クロムニッケルがもつとも強く正であることである。

即ちコンスタタンとクロムニッケルの熱電對はその熱電力からいつても、熱電感度からいつても、他の材料よりはるかに勝つてゐる。これは既に述べた第 17 表からも判る。



第 55 圖 通常使用される熱電對に利用される卑金屬材料の白金に對する熱電力の溫度係數と溫度の關係

同様に第 56 圖には貴金屬で作つた材料の白金に對する熱電力と溫度の關係が示してある。これ等では電流は主接點で白金から他の貴金屬材料へ流れ、外部の電流回路では白金肢は常に負である。唯パラプラット合金 Pt Pd Au 又は例外である。



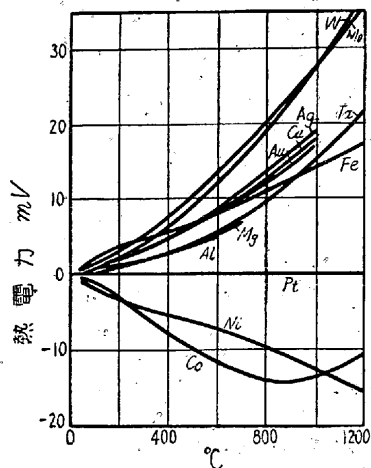
第 56 圖 熱電對に利用される貴金屬材料の白金に對する熱電力と溫度の關係

重要なのは、溫度測定一般について、熱電的關係では何が出来るかをきめることである。化學的要素の週期律表を見ると、針金に

1) F. Hoffmann und A. Schulze, Elektrot, Zeitschr. 41, 427, 1920.

作り得る金属は比較的少い。しかしこのことは熱電対を作る上に工業的の温度測定の目的を考へる以上、本質的の前提である。

W. Rohn<sup>1)</sup> は完全に系統的にこの方面の研究をした開拓者であるが、それによると、標準金属たる白金に對するこれ等の金属材料の熱電力は次の第 57 圖の様になる。



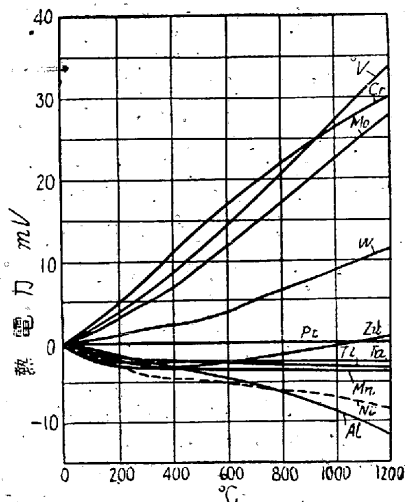
第 57 圖 純金属の白金に對する熱電力と温度の關係

Le Chatelier 熱電對の代用として少くとも 1200°C まで用ひられ、しかも大きな熱電力を持つ熱電對を求めやうとすると、先づ三つの金属銅、銀、金は融解點が低いので先づもつて基本合金成分としては除外される。タンタル、モリブデン、タングステンも使用中酸化に依つて急速に破壊されるからやはり問題とならない。同じ理由に依つて鐵も亦不適當である。最後にコバルトも亦その熱電曲線の形が妙であり、これは合

金の際も同じ様になるので除外される。

そこで残るのはこの目的にはニッケルとその合金だけである。即ちニッケルは基本成分としては 1000°C 乃至 1200°C までの温度を測る熱電的の目的で問題になる金属としては唯一のものである。

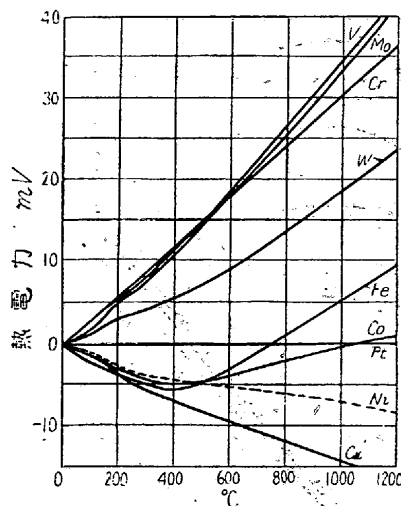
このことはニッケル合金が 5~10% の化學的要素を添加物として含んである場合（こゝではさういふ場合だけが問題になるが）の熱電的な性質からも確められる。Rohn によつて行はれた 5% Al, Mn, Ti, Ta, Zr, W, Mo, Cr, V 等のニッケル合金及び 10% Cu, Co, Fe, W, Cr, Mo, V, のニッケル合金についての研究を第 58 圖と第 59 圖に示しておく。



第 58 圖 95% Ni に曲線に附記した金属を 5% 添加した合金の白金に對する熱電力と温度の關係

これからわかることは、ジルコニウム、コバルト及び鐵のニッケル合金はこれ等の熱電對の指示が二義性を持つてゐるから問題にならぬ。これに反して、正の肢としてはニッケルにバナヂウム、クロム、モリブデン又はタングステンを加へたもの、負の肢としてはニッケルにアルミニウム又は銅を加へた合金が問題になる。例へばクロメル-アルメル熱電對のアルメル肢の如きものである（第 18 表を見よ）。

實用上にはバナヂウムも又都合が悪い。それは

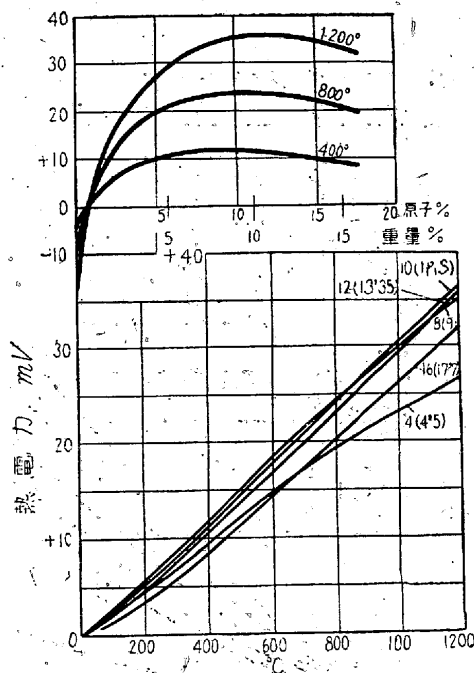


第 59 圖 90% Ni に曲線に附記した金属 10% を添加した合金の白金に對する熱電力と温度の關係

純度が不十分であり、特に始終變るからである。次に又アルミニウムの添加も 5% 以上のアルミニウムを含むニッケルアルミニウムは鑄物技術と加工の上で困難がある。

そこで第 60 圖から第 63 圖までは Rohn に依るクロム、モリブデン、タングステン、及び銅の合金と、化學的に純な白金との間の熱電力を先づ温度との關係に就き示し、次に等温線として添加金属の百分率との關係で記してある。これから判

る様にクロム、タングステン、モリブデンはかなり一致した性質を示してゐる。<sup>2)</sup> 約 10% の合金ですでに熱電力が最大でになる。

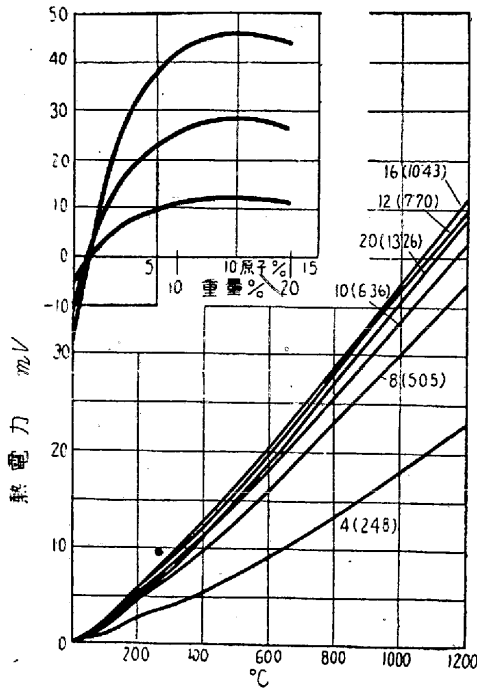


第 60 圖 ニッケルクロム系合金の熱電力。各合金のクロム含有分は重量百分率で附記し、括弧中には原子百分率で示してある。

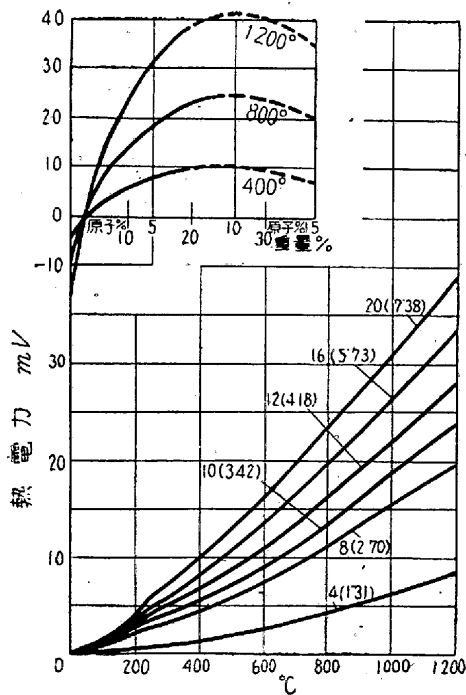
これ等の曲線から直ちに解することはモリブデン 16% のニッケル合金を正の肢とし、50~70% の銅を含むニッケル合金を負の肢とすると、最高の熱電力を得られることである。この熱電對は II b で指摘して置いた。この熱電對と温度との關係は第 50 圖曲線 a で示され、1000°C で 85 mV の高きに達する値を持つてゐる。更に

2) ニッケル、タングステン合金はタングステンを重量パーセントで 20% 含有させると非常に加工し難くなる。

1) W. Rohn, Zeitschr. f. Metallkde. 16, 297, 1924.



第 61 圖 ニッケルモリブデン系合金の熱電力、各合金のモリブデン含有分は重量百分率で附記し、括弧中には原子百分率で示してある。

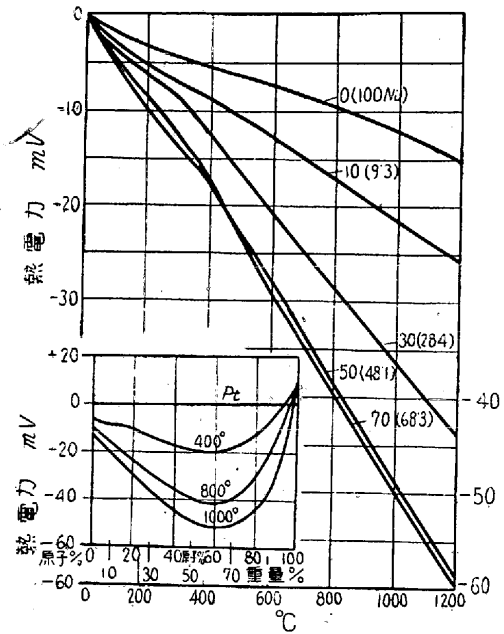


第 62 圖 ニッケルタングステン系合金の熱電力、各合金のタングステン含有分は重量百分率で附記し、括弧中には原子百分率で示してある。

又重量パーセントで9.5%のクロムを含むクロムニッケル合金と純ニッケルとの組合せも具合が良い。即ち第 50 圖の曲線 c に示すのがそれである。

これ等の組織的な敘述によつてこれ等の熱電對は最良の條件を具

へ、實用上にも使用されてゐることがわかる。<sup>1)</sup>



第 63 圖 ニッケル銅原合金の熱電力、各合金の銅含有分は重量百分率で附記し、括弧中には原子百分率で示してある。

#### 4. 特殊用途を持つ熱電對

一般の熱電力は温度測定に直接役立つ。しかし他の使用目的もあつて、その中で先づ第一に輻射の測定を考へねばならない。ところがこの場合には、一般には温度變化が小さいので熱電感度の高い熱電對を用ひる必要がある。

輻射の測定は古くから所謂熱電堆を用ひてゐる。この場合には二つの近くならんでゐる接點の中一方を黒くし、それを照射する。他方は照射から保護してある。一般には多數の熱電力を順次つないだものを照射する。接點は線又は面の形でならべられてゐて、熱的慣性を小さくし熱傳導を出来るだけ少くするために線又は面は出来るだけ薄くしてある。この熱電力を真空中へ入れると著しく感度を増すことが出来る。

Rubens<sup>2)</sup>の熱電對ではコンスタン-鐵の熱電對が用ひられてゐる。Moll及びBurger<sup>3)</sup>は厚さ1 $\mu$ に壓延し、幅を0.1mmにしたマンガニンとコンスタントンの織條を用ひた。最後にC. Müller<sup>4)</sup>の作つた最も感度の高い時間的遅れの少い熱電堆を述べやう。これ

1) 金屬自身としては從來知られてゐる最高の熱電力を持つものはテルルである。即ち白金に対しては約 400  $\mu V/^\circ C$  であつて、近頃特殊の熱電對に用ひられる。(第 4 章 〇〇 頁以下参照) 同様に珪素も F. Fischer 及び E. Baerwird 及び E. Lespius の研究 (Physikal. Zeitschr. 14, 439, 1913; Zs. f. anorg. Chem. 81, 243, 1913, 97, 56, 1916) によるとやはり 400  $\mu V/^\circ C$  を示す。今まで知れてゐた合金中最高の起電力を示すものは 50 アトムパーセントのアンチモンを含むカドミウム合金で、(F. Fischer 及び G. Pfeiderer による研究で Mitt. a. d. K. I. f. Kohlenforschung 4, 409 である)、このものは約 500  $\mu V/^\circ C$  である。

2) H. Rubens, Z. Instrumentenkde, 18, 65, 1898.

3) W. J. H. Moll u. H. C. Burger, Z. Physik, 32, 575, 1925,

4) C. Müller, Naturwiss., 19, 416, 1931.

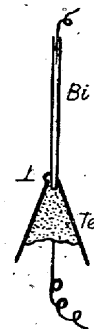
は新しい合金法によつて熱容量を非常に小さくしたものである。この新しい製作法の原理は、熔接も鍛接も用ひず非常に薄い導體（例へば太さ 0.002 mm のニッケル線）の一部に長さに沿つて擴散によつてそれにつけた物質（例へば一方の側に銅を他方にクロム）により熱電的に種々の合金又は化合物を作ることである。

上述の場合ではこの様にしてコンスタンタン—クロム—ニッケルの熱電對が出来るが、これの熱電力は高く熱電感度も大きいことはすでに前章に述べた通りである。

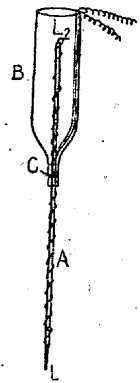
輻射用熱電對としては、更にいはゆる Hutchin の合金<sup>1)</sup>がある。これは (97% Bi+3% Sb) と (95% Bi+5% Sn) からなり、120  $\mu V/^\circ C$  の高い熱電力を持つてゐる。薄い針金又はリボンを得るには少量を匙 (Löffel) 中で溶かしてそのとげたものを撒き擴げる様に大きな硝子板に投出す。その中から 0.01—0.03 mm の厚さの適當な薄片を選び、寫眞乾板のゼラチンのついた側の面上に 10—20 mm の長さで幅 0.1 mm のリボンをそれから切り出す。二つの合金線を熱電對として結合させ、金箔を輻射受けとしてこの結合點に被せるにはこの金箔 (面積  $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ) を加熱線の上に載せた磨いた鋼板の上に置いて行ふ。金箔の上に先づ Bi Sn 線を載せ、その先端が面の中央に在る様にする。次に Bi Sn 線をその端がはじめの針金の先端と交叉する様に置く。そこで鋼板を約 80°C の温度に保ちガラス板を三つの金屬の上に軽く押しつける。するとそれ等の間にしつかりした接觸が出来る。適當な金屬をタングステンコイルの中で熱して輻射受け (熱電線に非ず) を黒くする。それには特に亞鉛が良いが、ひびが入るのを避けるために亞鉛 4 に對してアンモン、1 の割合で加へる。<sup>2)</sup>

第 2 表の熱電列からテルルは正の側の一番端にあることが解る。W. Hacken<sup>3)</sup> はテルルの熱電的性質を詳細に研究した。テルルは非常に脆いもので熱電的な問題では特殊な場合に使はれるだけである。M. A. Lewitsky と M. A. Lukomsky<sup>4)</sup> は蒼鉛とテルルからなる熱電對を作り輻射の測定に用ひられる様にした、しかし今日ではテルルの任意に細い線を作ることが出来る。<sup>5)</sup> しかしこの線は抵抗が大きいので熱電力が大きいといふ利益は殆ど失つて了ふ。それ故熱電對には第 64 圖に示した様な他の形が用ひられる。小さい圓錐狀の錐の先端に穴を明け、そこにテルルが入つてゐる。その開いた端からやはりガラス管に入つてゐる蒼鉛の線を暖め乍ら押し込んでゐる。この際圓錐狀小管の端から小さい粒が出てゐる。これは蒼鉛とテルルの合金から成る。この粒が熱電對の接點であつて、そこに輻射が集められる。この粒は非常に小さく直径が約 0.5 mm である。檢流計との接続はコンスタンタンの小さい針金を溶かし込んでするが、この目的にはこれが一番よいことが解つてゐる。この熱電對の電氣抵抗は約 10  $\Omega$  であつて、必要に應じてはなほ遙かに小さくすることが出来る。この熱電對の感度は約 360  $\mu V/^\circ C$  である。

B. Lange 及び W. Heller<sup>6)</sup> は輻射測定用に熱電對を作つたがその一方の肢はテルルであつた。彼等は白金—テルル熱電對を作つたがそれは  $-75^\circ C$  から  $+90^\circ C$  の範圍で非常に正確に温度を測定



第 64 圖  
蒼鉛—テルル熱電對



第 65 圖  
白金—テルル熱電對

出来た。この温度範圍では熱電力は完全に一定であることが證明された。しかし熱電對を更に高く熱すると、かなり著しい變化が起る。一度當りの熱電力  $dE/dt$  は約 400  $\mu V$  で、全熱電力  $E$  は上述の温度範圍では直線的に増加する。第 65 圖には白金テルル熱電對の構造を示す。溶かしたテルルを窒素雰圍氣中で細いガラス管の中へ溶かし込んである。接點を作るには細い灼熱した白金線 (線径約 0.5 mm) をとけたテルルの入つてゐる毛細管の中に挿込んで電氣的に間違ひのない接觸をさせる。白金線は低い接點  $J_1$  から螺旋狀にテルルの棒のまわりを上へすゝみ導かれ、圖を見ればぬかる様に第二の接點  $J_2$  で針金によつて熱電對からはなされる。この棒に上の 1/3 はガラスの容器 B の中に入り、それは水を充し冷接點を零度に保つ。C はゴムの栓である。テルル棒の太さは約 2 mm で約 22 cm の長さである。熱電對の電氣抵抗は約 50  $\Omega$  である。白金テルル熱電對は科學的應用には良いことが解つた。やはり 100°C までの温度範圍にしか使へないものであるが、W. Goedecke もこの熱電對の特殊な形をしたものを發表した。<sup>7)</sup> この様な熱電對を 100°C 以上に用ひやうとするとテルルになほ 1% のアンチモンを加へるべきである。その際には熱電力は半分減る。そこでこの熱電對の最高使用温度 300°C では 6.5 mV であつて、時にはテルルの化合物就中硫化テルルが例へば全輻射高温計の輻射受けとして用ひられる。これ等の例により、輻射受けにも、非常に高い温度係數を持ち、しかも再理性の良い熱電對を用ひることが出来る。

### 5). 熱電對用保護管

熱電對を續けて使ふ場合には、それを腐蝕させない様に保護することが非常に大切である。それには非常に太い (直径 5 mm 程度まで) 針金を使ふだけでもかなり防ぐことが出来るし、また一方の肢が腐蝕に耐へる場合それを管狀にするのも具合がよい。即ち一方の肢で他の肢を包み同時に保護するのである。卑金屬をメッキして保護皮膜を作り、燃焼を防ぐ方法は色々試みられた。熱電對の壽命は大部分は氣密な材料の保護管で多少とも完全に保護が出来るか否かに因る。磁性材料の細い管で線を包んでも、それは主として肢の接觸を防ぐだけで有害なガスは何等妨げられずに侵入する。

熱した腐蝕性の爐ガスの作用から熱電對を防ぐには、何よりも保護管が氣密であることが必要である。そしてその管自身も熱電對にとつて有害なガスや蒸氣を發生しないことが必要である。更にそれ

7) W. Goedecke, Chem. Fabrik 1932, S. 361

1) W. Goedecke, Chem. Fabr. 1932, S. 361.  
2) A. H. Pfund, Rev. Sient. Instr. 8, 417, 1937,  
3) W. Hacken, Ann. Physik., 32, 291, 1910.  
4) M. A. Lewitsky u. M. A. Lukomsky, Physik, Z., 30, 203, 1929.  
5) G. F. Taylor, Physic. Rev., 23, 655, 1924.  
6) B. Lange u. W. Heller, Physik, Z., 30, 419, 1929.

は急激な温度變化に對して耐へなければならぬ。最後にまたそれは出来るだけ熱の良導體であつて、温度變化を早く傳へるものでなければならぬ。

これ等要求のすべてに應じることは取扱ふ温度が  $1200^{\circ}\text{C}$ ~ $1300^{\circ}\text{C}$  の場合には困難ではない。もつと高い温度では多くの保護管を同心的に組合せて用ひることがよくある。斯うして良い性質を綜合し、悪い性質の影響を除く。保護管の材料としては、一部は陶磁性の材料、一部は金屬性の材料が用ひられる。<sup>1)</sup> 前者は金屬管がもはや役に立たない様な高温または超高温で問題となる。

先づ金屬保護管では、第一に銅及びその合金(ブロンズ、モネル)からなる管について述べる。これは特に化學工業で用ひられるが最高使用温度は  $500^{\circ}\text{C}$  までである。この管はニッケル鍍金、またはクロム鍍金することが少くない。

鐵及び鋼質の保護管としてはアルムコ鐵が先づ問題になる。それは亜鉛又は鉛の融解物に對し  $550^{\circ}\text{C}$  まで用ひられる。鑄鐵では鑄皮が良い保護の役をし、それを取除かない方が良い。もつと細い管は氣密でないことで管壁の厚いといふ缺點を許さなければならぬ。それはアルカリや錫の融解物の中で丈夫である。珪那引きの鐵管は主として煙道ガスの中で  $600^{\circ}\text{C}$  までの測定に用ひる。クロムを(30% まで)添加することにより腐蝕に對する抵抗力は著しく増加する。更に各種の高度の合金鋼で出來た保護管は、酸化性又は還元性の硫黄を含む氣體中でも丈夫である。

ニッケル保護管は約  $1200^{\circ}\text{C}$  まで用ひられる。しかし長くもつための大切な條件は純度が高いことである。何故なれば不純物は熔融物の中に溶け込み、その結果保護管が破壊するに至るからである。

高度の耐蝕性を有する保護管はニッケルクロム合金からなるものである。それ等は一般に 50~70% のニッケル成分と 20% までのクロム成分とを持つものである。各種の特殊合金中で次のものをあげておく。

B 材料 (61% Ni; 15% Cr; 20% Fe; 4% Mn),

Co 材料 (73.5% Ni; 20% Cr; 1.5% Fe; 3% Mn; 2% Mo),

B 7M 材料 (60% Ni, 15% Cr; 16% Fe; 2% Mn; 7% Mo),

これ等は、Heraeus の真空熔融で得られる。これ等の管は繼目なく引かれ、然も同じ一塊から出来る。管の厚さは 2 mm である B

1) G. Keinath, Archiv f. techn. Messen J. 243 -1(1932)

材料は  $1000^{\circ}\text{C}$  まで、他の二つの材料は  $1100^{\circ}\text{C}$  まで使ひ得る。合金 B 7 M は保護管が特に高温に耐へねばならぬ様な場合に役立つ。硫黄を含んだ雰囲気中では特に合金 B 10 A が確かであるが、これは他のものゝ様に管の壁を薄く引くことは出来ないで、鑄込が出来るだけである。この管の厚さは 7~8 mm である。

時には石英が保護管に利用される。原料の材質によつてまた加工によつて、安い不透明なもの、天然結晶を溶かして作つた非常に高價なガラスの様に透明なものがある。石英管は一般に  $1000^{\circ}\text{C}$  まで用ひられる。熔融金屬中で短時間測定するには  $1500^{\circ}\text{C}$  まで用ひられる。これは水素や他の還元性氣體を少しは透過させるが酸素や炭酸ガスは透さない。アルカリやアルカリ鹽類は石英をひどく侵す。 $1000^{\circ}\text{C}$  以上長時間加熱すると析出が起る。何故なれば石英がクリストバライトに變化するからである。この際機械的強度も著しく減る。石英は一般に陶磁材料特に磁器によつて壓倒されて了つた。すでに前號で述べた様に釉薬をかけた陶器は  $1200^{\circ}\text{C}$  まで、マルカード材と K 材(ベルリン陶磁器製造所)は  $1600^{\circ}$  まで用ひられる。さらにピタゴラス材とシリマナイト(硬質陶器)は  $1400^{\circ}\text{C}$  まで完全に氣密である。鐵と石棉は高温では磁器材料とは一緒に置けない。何故なれば磁器材料と一緒にになると、もつと低い温度で熔ける化合物に變るからである。

もつと高い温度ではマグネシヤが非常によいことが保證されてゐる。同様に酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) もアランダム及びジintelコルンドとして非常によい。アランダムは通常の陶磁器の方法で作られるが大體は多孔質である。ジintelコルンドはこれに反して純粹の材料を焼結させて作り完全に氣密である。その熱膨脹係数は非常に小さい。金屬酸化物とアルカリはこれ等の陶磁性保護管と接觸させてはいけない。

外部の作用に對して本來の保護管の上に被せて用ひる外管としては使用目的に應じ、シリット、カーボランダム、黒鉛、シヤモット等が用ひられる。

本稿は東邦産業研究所川勝一郎氏及び横河電機製作所西川甚太氏に便宜を與へられる點が多かつた。こゝに感謝の意を表す。

譯註。「高温計保護管」に就ては「計測」12(昭和14年)p.6-11 參照。