

高温測定用熱電対の開発に関する調査研究

小野稜平*

(2025年1月31日受理)

A Survey on the Development of Thermocouples
for High-Temperature Measurement

ONO Ryohei

Abstract

As one type of contact thermometers, thermocouple has adequate capability for measuring temperatures above 1000 °C. Recent years, the application of thermocouples for temperature measurements above 1500 °C, is increasing. Thermocouples, however, deteriorate rapidly at high-temperature regions, exhibiting concerns such as drift in thermoelectric power. Therefore, for accurate temperature measurements at high temperatures, development of thermocouples that have excellent stability even at temperatures above 1500 °C is necessary. This study summarizes the history of thermocouple developments, describes the causes of drift occurred in currently existing thermocouples, and surveys the studies that reported development of thermocouples for high temperature applications.

1 はじめに

産業界において温度計測は、製品製造プロセスの改善や品質保証等で重要な役割を持つ。特に、各種製造業における、製品の品質管理やエネルギー効率の向上のためには高精度の温度計測が必要であり、温度計測に使用する温度計の測定精度も極めて重要となる。温度計は、熱電対や抵抗温度計等の接触式温度計と、放射温度計等の非接触式温度計の2種類に大別されており、一般的に高温域の境である1000 °Cより下の温度は接触式温度計が、1000 °Cより上の温度は非接触式温度計が適しているとされている¹⁾。他方、社会ニーズとして、測定環境によっては非接触式温度計が使用できない、簡便な温度計測を行いたい等の理由により、1000 °C以上の高温域下でも接触式温度計の使用を求める声が多い。日本産業規格(JIS)で規格化されている接触式温度計には、熱電対、サーミスタ、測温抵抗体等があるが、これらのうち高温

域での温度計測に用いられる接触式温度計としては熱電対が挙げられる²⁾⁴⁾。熱電対は2本の導体の一端を接合した比較的簡単な構造の温度計でありながら、他の接触式温度計に比べて測定できる温度域が広く、半導体、ガラス、航空機部品、鉄鋼・金属、セラミックス、炭素繊維等、あらゆる業界における温度管理等に用いられている。また、近年では1500 °Cを超えるような超高温域での温度計測にも熱電対が利用できないかとの声も耳にする機会が多い。SiCパワー半導体の製造プロセスやガスタービンの温度管理等の超高温域における温度制御に対しても、今後、熱電対の利用頻度が増えていくものと思われる。

しかし、熱電対は長時間の高温曝露によって、熱電対が出力する熱起電力が変化(通称、ドリフトと言われる)することが知られている。国際電気標準会議(IEC)が規格する熱電対の国際規格IEC 60584-1:2013では、大気中で50時間(一部の熱電対は75時間)連続使用した際に、ドリフトが0.5%(一部の熱電対は0.75%)に達する大略の温度を過熱使用限度と定義している⁵⁾。これは、

* 物理計測標準研究部門 温度標準研究グループ

長時間の高温曝露に伴う安定性の低下を示しており、過熱使用限度を超えて熱電対を使用すると、さらにドリフトは加速度的に進行する。そのため、熱電対を用いた高温域もしくは超高温域の温度計測を、より高度化・実用化する上では、ドリフトの起こりにくい、すなわち、安定性に優れた熱電対の開発が必要になると思われる。そこで本調査研究では、熱電対を用いた高温域以上の温度測定技術の発展を目指すために、熱電対の開発現状と近年開発されている高温測定用熱電対について調査を行った。

本調査研究は以下の内容で構成している。まず、第2章では熱電対の概要と歴史、これまで開発・規格化されてきた熱電対と、既存の熱電対におけるドリフトの原因について紹介する。第3章では高温測定用熱電対をいくつか紹介し、それらの研究開発の動向について紹介する。最後に、第4章では本調査研究のまとめと今後の展望について述べる。

2 熱電対の歴史、規格化と課題点

本章では、熱電対の概要と、熱電対の始まりから発展までの歴史、産業界に広く用いられている規格化された熱電対の紹介をしたのちに、高温域での温度計測における熱電対の課題について論じる。

2.1 熱電対の概要

熱電対は、温度を電気信号（熱起電力）に変換する温度センサであり、それ自体は熱電対素線（導体）2本のみで構成された、極めて単純な作りとなっている。図1に熱電対を用いた温度計測の概要図を示す。熱電対は、導体同士を接合した接合部（測温接点）と、開放端（基準接点）に温度差を設けた際に生じる熱起電力から温度を決定する。測温接点が基準接点より高い場合、電流が測温接点から基準接点に向かって流れるものを+側導体（+脚）、他の一方を-側導体（-脚）という。+脚と-脚の表記に関して、本稿では、熱電対素線ペアを+脚/-脚として表記する。熱電対を用いて温度計測を行う際

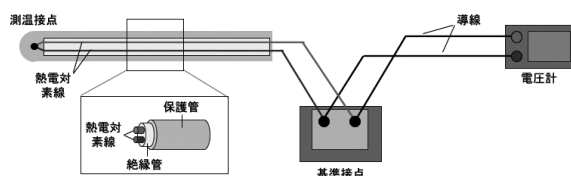


図1：熱電対を用いた温度計測の概要図。

には、導体を保護するために磁器性絶縁管、保護管を取り付けることが多い。また、基準接点は、通常0℃とすることが多く、0℃を実現する上では、氷点式基準接点装置等が用いられる⁶⁾。熱電対には、導体の周囲を無機絶縁物が取り囲み、最外層を金属シースが覆う、無機物絶縁金属シース熱電対（一般にシース熱電対と呼ばれる）や、導体を磁器性絶縁管の代わりに塩化ビニル、フッ素樹脂等で覆った被覆熱電対等も存在する^{6)~8)}。本稿における熱電対は、JIS C 1602に記載される熱電対の定義に則り、熱起電力を発生させる目的で2種類の導体の一端を電気的に接続したものと、シース熱電対や被覆熱電対等に加工しているものに関する詳細の情報に関しては文献^{6)~7)}をご覧ください。

熱電対は熱電効果の一種であるゼーベック効果を応用した温度計である。測温接点における温度を T_1 (K)、基準接点における温度を T_2 (K) とすると、その間で生じる熱起電力 E (μV) は

$$E = \int_{T_2}^{T_1} SdT \quad (1)$$

と表される。ここで、 S は相対ゼーベック係数 ($\mu\text{V K}^{-1}$) であり、熱電対に使用する各熱電対素線の絶対ゼーベック係数の差に相当する。ゼーベック係数は、使用する素線ごとに異なる値を持ち、素線が均質である場合は、熱起電力は測温接点と基準接点の温度のみに依存する。しかし、熱電対作製途中における素線の歪みや汚染、酸化等によりゼーベック係数の均質性にはばらつきが生じることもある。この状態は不均質と呼ばれ、特に測温接点からの温度勾配域に不均質がある場合には、測定温度に大きな不確かさが生じる可能性がある。

2.2 熱電対の歴史⁹⁾

熱電対開発の始まりは、ゼーベック効果の発見に由来する。1821年、Seebeckは2種類の異なる金属から成る閉回路の接触点に温度差を与えることにより、磁気的性質が示されることを発見した。また、この効果は金属の種類により異なる値を示し、2点間の温度差が大きくなるほど、強くなることも明らかにした。この発見から、ヨーロッパ各地の研究拠点にて、Seebeckが行った実験の再現が進められた。1826年には、Seebeckの発見を高温測定に应用することを目的とした、A. C. Becquerelの研究結果が発表された。A. C. Becquerelは、2種の金属線の一端を接合し、その接合部をアルコールランプで加熱した際に得られる磁針の偏向を様々な金属線の組み合わせの中で検討し、発生する電流の強さが温度上昇に比

例するものがいくつかあることを報告した。また、A. C. Becquerel は測定した熱電素線ペアのうち、白金 (Pt) 線とパラジウム (Pd) 線からなる回路が、線の直径に依存しない良好なペアであると報告した。1836年には、C. S. M. Pouillet により磁気式高温計が発表されたが、測定における不確かさが問題視され、1847年には、H. Regnault により一度熱電測定そのものが温度測定に適していないと主張された。しかし、1862年、A. C. Becquerel の息子にあたる E. Becquerel により、熱電測定法の検証が進められ Pt/Pd 熱電対の開発に成功した。1862年以降、熱電対の実用性が見直されより測定精度や実用性に富む熱電対開発が進められるようになった。1885年には、H. L. Chatelier により Pt と白金ロジウム (Pt-Rh) 合金を用いた熱電対が開発され、この研究の中で、素線中に含まれる不純物等が測定精度に影響を与えることが示された。1902年には、イギリスにて、Pt と Pt-Rh 合金を用いた熱電対の製造が開始され、熱電対が産業を支える温度計測ツールとして伝播することとなった。

2.3 規格化されている熱電対

1821年のゼーベック効果の発見から今日に至るまで、様々な研究者より熱電対の研究が進められ、現在では250種を超える熱電対が開発されている¹⁰⁾。これらのうち、汎用性の優れる一部の熱電対に関しては、IEC 60584-1:2013にて規格化されている。日本における熱電対の産業規格 JIS C 1602 は、1981年の改訂以降、そのほとんどが IEC 規格に準拠する形になっている。

表1に IEC に規格されている10個の熱電対、および測定可能な温度範囲を示す。熱電対は、使用する熱電対

素線等により測定可能な温度範囲や測定精度、コスト等が決まる。温度計測の対象に対して必要とされる測定精度や温度範囲等を加味し、コストも踏まえたいうで、どの熱電対にするかを検討することが望ましいと言える。

規格化されている熱電対はいずれも、基準関数が定義されている。基準関数は、

$$E = \sum_{i=0}^n a_i \times (t_{90})^i \quad (2)$$

として表される多項式であり、基準接点が0℃の場合における熱起電力と温度の関係を示すものである。ここで、 E は規準熱起電力 (μV)、 t_{90} は1990年国際温度目盛 (ITS-90)¹¹⁾⁻¹³⁾に準じたセルシウス温度 (℃)、 a_i は基準関数における係数である⁵⁾。IECに規格される10個の熱電対のうち、K熱電対以外は全て(2)式より基準関数が表されるが、K熱電対のみ、

$$E = \sum_{i=0}^n a_i \times (t_{90})^i + b_0 \times \exp[b_1 \times (t_{90} - 126,968.6)^2] \quad (3)$$

として表される。ここで、 b_0 、 b_1 はK熱電対の基準関数における係数である⁵⁾。IEC規格またはJIS規格に準拠した熱電対とは、基準関数より算出される規準熱起電力に準拠して製造された熱電対であり、測定される熱起電力の大きさがIEC規格等で規定する許容差の規定内に収まるかによって決まる。クラスは3クラスに分けられ、精度の高いものから順に1から3に分けられる。許容差等に関する値は文献⁵⁾を参考にしていきたい。また、基準関数より定義される規準熱起電力は、熱電対校正や基準接点温度が0℃以外である場合の補正、データロガー等におけるデータ変換アルゴリズムなどにも役立て

表1：IEC 60584-1:2013に規格される熱電対。表の値は文献⁵⁾を引用。

種類の記号	+側導体 (+脚)	-側導体 (-脚)	温度範囲
R	ロジウム13%を含む白金ロジウム合金	白金	-50℃から1768℃
S	ロジウム10%を含む白金ロジウム合金	白金	-50℃から1768℃
B	ロジウム30%を含む白金ロジウム合金	ロジウム6%を含む白金ロジウム合金	0℃から1820℃
J	鉄	銅およびニッケルを主とした合金	-210℃から1200℃
T	銅	銅およびニッケルを主とした合金	-270℃から400℃
E	ニッケルおよびクロムを主とした合金	銅およびニッケルを主とした合金	-270℃から1000℃
K	ニッケルおよびクロムを主とした合金	ニッケルおよびアルミニウムを主とした合金	-270℃から1300℃
N	ニッケルおよびクロムを主とした合金	ニッケルおよびシリコンを主とした合金	-270℃から1300℃
C	レニウム5%を含むタングステン・レニウム合金	レニウム26%を含むタングステン・レニウム合金	0℃から2315℃
A	レニウム5%を含むタングステン・レニウム合金	レニウム20%を含むタングステン・レニウム合金	0℃から2500℃

られている。

規格文書は国際規格以外にも発行例がある。例えば、アメリカ合衆国では米国試験材料協会（ASTM）より熱電対の規格が発行されている。当規格では、IEC規格に定められていない熱電対（18%のモリブデン（Mo）を含んだニッケル（Ni）合金と0.8%のコバルト（Co）を含んだNi合金から成る熱電対（Ni-18%Mo/Ni-0.8%Co熱電対）や、40%のロジウム（Rh）を含んだイリジウム（Ir）合金とIrから成る熱電対（Ir-40%Rh/Ir熱電対）等）の基準関数が規定されている¹⁴⁾。Ir-40%Rh/Ir熱電対については、第3章にて詳細を紹介する。

2.4 現状の熱電対の課題

熱電対は測定対象が高温であるほど、劣化が加速的に進行する。表2には、IECに定義される各熱電対の常用限度と過熱使用限度を示す。使用する熱電対素線の素線径によりその値は変わるが、最も高温まで測定できる条件で見ても、過熱使用限度は100℃から200℃程度低い値が見積もられている。製品によってはこれよりも耐久性に優れたものも販売されているが、いずれにしても高い温度での長時間の測定は望ましくないことがわかる。なお、IEC規格における常用限度と過熱使用限度は、大気中における高温曝露を加味した検証値であるため、C熱電対やA熱電対のような大気雰囲気下での使用ができない熱電対は、それらの限度値が定義されていない。一方で、シース熱電対に加工したC熱電対のドリフトの影響がパラジウム-炭素（Pd-C）共晶点（1492℃）を用いて評価されており、Pd-C共晶点付近で100時間連続曝露させることで、約3℃のドリフトが確認された¹⁵⁾。

高温環境においては、素線の酸化や昇華などの影響を受けやすくなり、また、熱膨張・収縮による機械的損傷を起こす確率も高くなる。これらのような素線へのダメージがドリフトを引き起こす原因とされる。具体的な例を挙げると、

- ・素線への汚染
- ・素線組成比の変化
- ・素線の構造変化

が主としてあげられる。まず、素線への汚染に関して、これは、熱電対に使用する絶縁管との相互作用に起因する。図2に、例としてPtおよびPt-Rh合金の脆化の様子を示す。PtおよびPt-Rh合金は、還元雰囲気中に弱いため、基本的に大気中や短時間における真空中での使用が推奨される。しかし、高温曝露に伴い、絶縁管に微量に

表2：IEC 60584-1:2013に規格される熱電対の常用限度と過熱使用限度。表の値は文献⁵⁾を引用。

種類の記号	素線径 (mm)	常用限度※1 (°C)	過熱使用限度※2 (°C)
R, S	0.5	1400	1600
B	0.5	1500	1700
J	0.65	400	500
	1.00	450	550
	1.60	500	650
	2.30	550	750
	3.20	600	750
T	0.32	200	250
	0.65	200	250
	1.00	250	300
	1.60	300	350
E	0.65	450	500
	1.00	500	550
	1.60	550	600
	2.30	600	750
	3.20	700	800
K	0.65	650	850
	1.00	750	950
	1.60	850	1050
	2.30	900	1100
N	3.20	1000	1200
	0.65	850	900
	1.00	950	1000
	1.60	1050	1100
N	2.30	1100	1150
	3.20	1200	1250

※1：R, S, B熱電対の場合、大気中で2000時間連続使用された後のドリフトが0.5%以内になること。N, K, E, J, T熱電対の場合、大気中で10000時間連続使用された後のドリフトが0.75%以内になること。

※2：R, S, B熱電対の場合、大気中で50時間連続使用された後のドリフトが0.5%以内になること。N, K, E, J, T熱電対の場合、大気中で250時間連続使用された後のドリフトが0.75%以内になること。

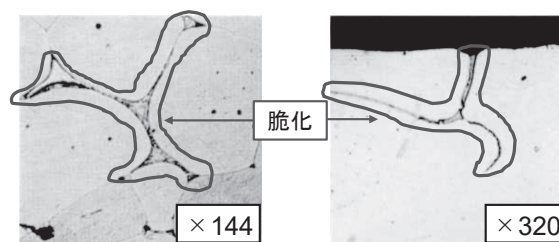


図2：PtおよびPt-Rh合金の脆化の様子。図は文献¹⁶⁾を修正引用。

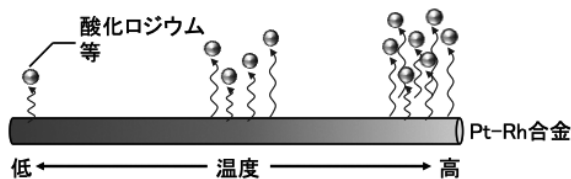


図3：素線中の合金成分が昇華する概要図。

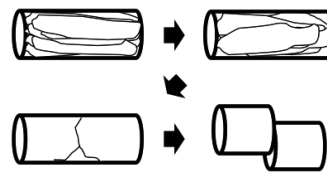


図4：結晶粒成長に伴い素線が破断する概要図。

含まれるシリカ (SiO₂) により、予期せず雰囲気条件が変わることがある¹⁶⁾。シリカは Pt や Pt-Rh 合金と共晶合金を形成し、脆化を発生させるため、ドリフトを引き起こすと考えられている。万が一、脆化が過度に進行してしまうと熱電対が断線してしまい、温度計測も不可能になってしまう。ただし、素線への汚染の影響に関しては、高温炉を用いた絶縁管の空焼きによるシリカの除去により、ある程度未然に防ぐことも可能である。

次に素線組成比の変化であるが、これは高温曝露に伴う、合金組成の変化を意味する。図3に、高温曝露に伴い合金成分の一部が昇華される概要図を示す。先ほどと同様、Pt-Rh 合金を例に挙げる。Pt-Rh 合金は高温曝露に伴い、合金の一部が酸化ロジウム等に変化するのだが、高温であればあるほど、その変化率も大きくなる。酸化ロジウムの昇華に伴い、ロジウム濃度が変化することによって、ドリフトが引き起こされると考えられている。また先行研究では、使用する絶縁管の長さによるドリフトの影響も評価され、素線を複数本の短尺絶縁管で保護した場合には、短尺間の繋ぎ目ごとにロジウム濃度の変化、すなわち、素線組成比の変化が起こりやすいと報告された¹⁷⁾。このことから、絶縁管は両脚の絶縁を担保するだけでなく、昇華物の付着を防ぐ役割も担っていると考えられる¹⁸⁾。よって、ドリフトを起こりにくくする上では、絶縁管を短尺管ではなく長尺管にすることが望ましい。ただし、長尺管にしたからといって、素線組成比の変化をゼロにすることは難しく、よりドリフトの起こりにくい熱電対を開発するにあたっては、素線に使用する合金の比率を変更することも解決策の一つになると思われる。

最後に、素線の構造変化であるが、これは、高温環境においては金属材料の結晶成長が挙げられる。図4に、長時間における高温曝露に伴う素線の構造変化の概要図を示す。図4に示す通り、一般に高温環境に長時間置かれた素線は、2次結晶成長を引き起こし、結晶粒の肥大化を起こすとされている。結晶粒が肥大化されることにより構造変化を生じ、それに伴い、熱電対の熱起電力が肥大化前の特性と異なる値となる。また、肥大化が過度

に進行してしまうと、最終的には結晶粒界が素線径を横断し破断に至る。この破断の様子は、竹の節に見立てた“bamboo-structure”と呼ばれている⁶⁾。構造変化に関する解決策としては、結晶成長を抑制する材料の添加を含む、熱電対素線の材質等の改善が解決策になると思われる¹⁹⁾。

ここまで、高温環境におけるドリフトの原因について論じたが、ドリフトを解決するうえでは、

- ・素線と相互作用の起こしにくい絶縁管の選定
- ・素線そのものの改良

が今後も研究対象に上がるものと思われる。

3 高温測定用熱電対の開発動向

本章では、これまで開発されてきた熱電対の中でも高温域もしくは1500℃を超える超高温域の温度計測を可能とする熱電対について紹介する（以降、これらの温度域を測定可能とする熱電対を高温測定用熱電対と表記する）。冒頭にも論じた通り、1500℃を超える超高温域の温度計測はSiCパワー半導体やガスタービンの効率化等、次世代エネルギーデバイスの発展における重要課題に位置づけられるものである。本章では4つの系統の高温測定用熱電対を取り上げるが、これまで開発されてきた高温測定用熱電対はこれに限らない。その他の高温測定用熱電対に関しては文献¹⁰⁾を参考にさせていただきたい。

3.1 IEC に規格されている高温測定用熱電対

IEC より規格化されている熱電対のうち、高温測定用熱電対は、R、S、B、C、Aの5種類である。これらはPt-Rh系(R、S、B)とタングステン-レニウム(W-Re)系(C、A)に大別される。まずはこれら2種系統の熱電対に関する研究動向について紹介する。

Pt-Rh系熱電対 (R、S、B熱電対)

Pt-Rh系熱電対は、他の熱電対に比べて測定精度が高いことが特徴であり、大気中のような酸化雰囲気下のほ

か、短時間であれば真空中での使用も可能である。一方、Ptの融点は約1773℃であるため、Pt-Rh系熱電対の測定可能温度域はPtの融点により制限される。そのため、後述のW-Re系熱電対等と比べて、測定できる温度域が狭い。また、導体に貴金属を使用しているため、価格が高いことも欠点の一つと考えられる。R熱電対とS熱電対は、-脚がともに純Pt線で構成されているため、+脚のRh濃度の違いで区別される(R熱電対:Rh13%を含むPt-Rh合金、S熱電対:Rh10%を含むPt-Rh合金)。歴史的にはS熱電対の方が古くに開発されているが²⁰⁾、S熱電対とR熱電対の性能は非常によく似ているとされる。文献⁷⁾によると、わずかにR熱電対の方が安定性に優れるとも示唆されている。B熱電対は両脚ともにPt-Rh合金を用いた熱電対である。両脚ともに合金を用いることで、Rhの昇華の影響を受けにくくなり、ドリフトを緩和できることが先行研究より報告されている^{21), 22)}。しかし、IECの規格にもあるように、B熱電対でも長時間に及ぶ高温曝露の影響によりドリフトが起こりうる。このような背景の中、ドイツ国立理工学研究所(PTB)では合金素線の異なるPt-Rh合金の熱電安定性を評価し、合金素線中に含まれるRh濃度をより多くすると、熱電安定性も向上することを報告した²³⁾。

既存のPt-Rh系熱電対に変わる新規Pt-Rh系熱電対の開発が、イギリス国立物理学研究所(NPL)やPTBの合同プロジェクトとして実施された例もある^{24), 25)}。文献²⁵⁾の研究では、1315℃で約3700時間曝露した場合におけるドリフトと、1482℃で約1800時間曝露した場合におけるドリフトを測定している。これらのドリフトの評価における熱起電力の測定は、コバルト-カーボン(Co-C)共晶点(1324℃)を実現するセルと炉体(以降、セルと炉体を合わせてCo-C共晶点実現装置とする)、パラジウム-カーボン(Pd-C)共晶点(1492℃)を実現するセルと炉体(以降、セルと炉体を合わせてPd-C共晶点実現装置とする)が用いられた。Co-C共晶点やPd-C共晶点といった、金属-炭素共晶を利用した温度定点は、Pt-Rh系熱電対の校正にも用いられている技術であり、温度定点そのものの不確かさは0.1℃程度と見積もられている^{26), 27)}。図5には、各素線ペアにおける長時間高温曝露に伴う熱起電力のドリフトを示す。図5中の凡例は各素線におけるRh含有率を指している。例えば40/30である場合は、+脚に40%のRhを含むPt-Rh合金、-脚に30%のRhを含むPt-Rh合金を使用した熱電対であることを表している。今回調査されたPh-Rh系熱電対については、曝露温度にかかわらず、両脚のRh濃度が低濃度である場合(図5(d), (h))や、

高濃度である場合(図5(a), (e)の40/30および40/20)には、ドリフトの影響が大きくなる、すなわち安定性が優れない熱電対になることが示された。

この研究において、0時間から200時間までにかけては、概ね1000 mKから2000 mKのドリフトが観測されている。このドリフトは、冷間加工時における格子欠陥によるもので、高温曝露に伴い格子の再結晶化が進んだものと予測されている。そのため、高温曝露に伴うドリフトの影響と見られる200時間以降の測定結果に対して、フィッティングを行い、最良の素線ペアを探索した。結果、この研究の中で最もドリフトの起こりにくい熱電対素線ペアは+脚に40%のRhを含むPt-Rh合金、-脚に6%のRhを含むPt-Rh合金を使用した熱電対(Pt-40%Rh/Pr-6%Rh熱電対)であることが示された。Pt-40%Rh/Pr-6%Rh熱電対については、基準関数の報告例もあり²⁸⁾、1500℃を超える1769℃での高温曝露実験では、測定における拡張不確かさが3 K ($k=2$)であることも報告された。

W-Re系熱電対(C, A熱電対)

W-Re系熱電対は、測定可能温度域が極めて広いことが特徴であり、その温度域はA熱電対で最高2500℃までとされている。なお、IEC規格ではCとAの2種類が規格されているが、日本の産業界ではA熱電対の使用実績が少ないため、JIS規格にはC熱電対のみが掲載されている。熱起電力もPt-Rh系熱電対に比べて大きい。電圧計の精度もPt-Rh系熱電対ほど必要としないことも特徴である。一方、素線に使用するWが酸化耐性に乏しいため、大気雰囲気中や酸化性雰囲気中での使用はできず、真空、不活性、還元性雰囲気下での使用に限られる。また、測定精度はPt-Rh系熱電対に劣り、最近のW-Re系熱電対でも、約1% (1500℃の測定で15 Kに相当)の不確かさを含むとされている^{29), 30)}。C熱電対とA熱電対は使用している合金の若干の差異により区別しているが、これらの性能は似たようなものとなっている。なお、Wは再結晶温度である1200℃以上に加熱されると非常に脆くなる性質があるため、Re濃度の低い素線には通常少量のカリウム(K)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)化合物が合金に添加される³¹⁾。

W-Re系熱電対のドリフトの影響として、最近では、高温曝露下におけるC熱電対の材料特性と故障の原因について評価が行われた³²⁾。この研究の中で、C熱電対に使用するセラミックス絶縁体の耐久性試験、高温曝露に伴う素線の微細構造の解析、絶縁体と素線の相互作用の影響等が調べられている。セラミックス絶縁体の耐

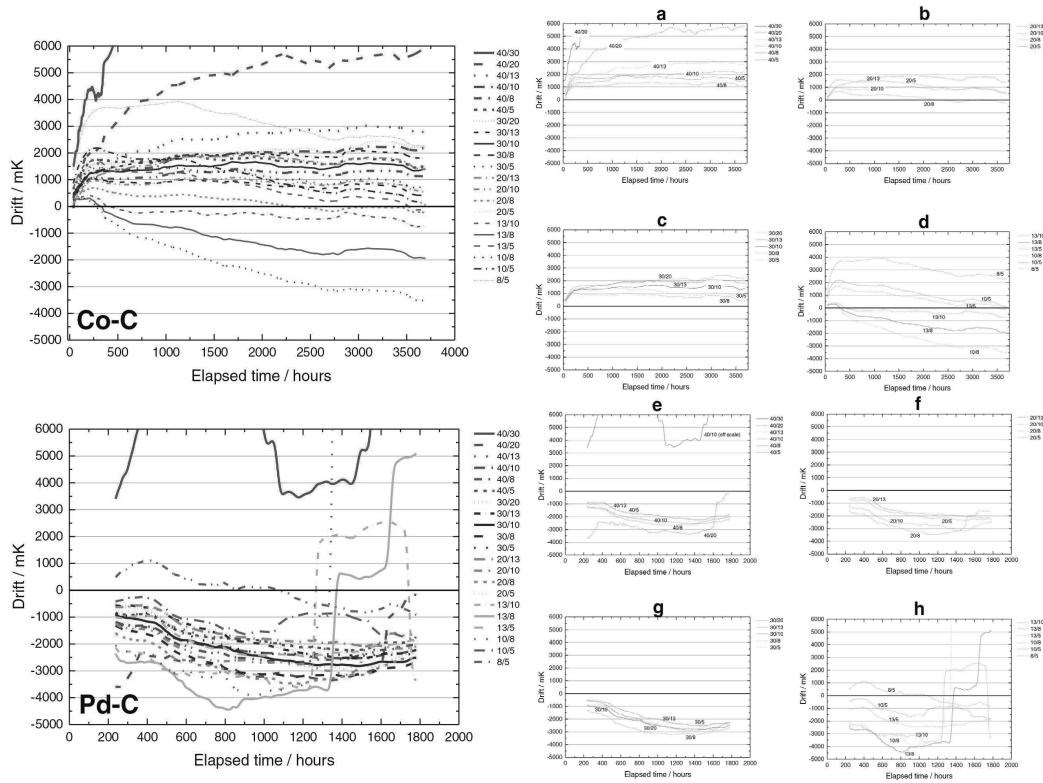


図 5：長時間高温曝露に伴う熱起電力のドリフトの様子，上段は Co-C 実現装置による 1315 °C の曝露試験，下段は Pd-C 実現装置による 1482 °C の曝露試験を示す．図は文献²⁵⁾より修正引用．

©BIPM & IOP Publishing Ltd. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved. "A systematic investigation of the thermoelectric stability of Pt-Rh thermocouples between 1300 °C and 1500 °C" DOI: <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aacbf7>

久試験としては、アルミナ、ハフニア、窒化ホウ素、ベリリアの4種に対する超高温域下での耐久性が検討された。試験は700 °Cから2200 °Cの範囲で最大6時間高温曝露を行っている。高温曝露には、図6に熱処理試験を終えた各セラミックス絶縁体を示す。(a)のアルミナは1950 °Cで融解し、(b)のハフニアは1750 °Cで分解、(c)の窒化ホウ素は2075 °Cで劣化する傾向が見られた。一方、(d)のベリリアは2200 °Cでの6時間の曝露においても、劣化の影響が確認されず、優れた安定性を示した。ただし、ベリリアは粉体状態では吸入により肺炎等を引き起こす可能性があるため、使用の際には注意を要する³³⁾。

図7には、高温曝露に伴う素線の微細構造変化を示す。C熱電対に使用される素線は、5%のReを含むW-Re合金(W-5%Re)と26%のReを含むW-Re合金(W-26%Re)である。これらの素線のうち、W-26%Reは1650 °Cでの曝露15分で再結晶化することが示された。1650 °Cでの曝露実験は60分間行われ、60分間曝露さ

れた素線の粒径はより肥大化している。W-5%ReとW-26%Reの比較も検討され、2000 °Cにおける30分間の高温曝露の結果、W-26%Reは結晶成長が顕著に見られたが、W-5%Reはわずかであることが明らかになった。両者素線の違いは、Re含有率もあるが、W-5%Reには高温曝露下での再結晶化を防ぐために、55 μg/gから80 μg/g相当のKが含まれていることもある。以上より、高温曝露に伴うC熱電対のドリフトの原因の一つには、W-26%Reの脆弱性が考えられた。

当研究では、セラミックス絶縁体と素線の相互作用の影響を加味して、故障したC熱電対アセンブリ品の検証も行なっている。図8には、反応ゾーンにおけるセラミックス絶縁体と素線の相互作用の様子を示す。ここで、反応ゾーンとは絶縁体と素線の相互作用が起こる温度域のことを指しており、この研究の中で、1750 °Cから1950 °Cの範囲において、両者が反応してしまうことが明らかにされた。この反応はW-5%Reのみにみられ、W-26%Reには確認されなかった。

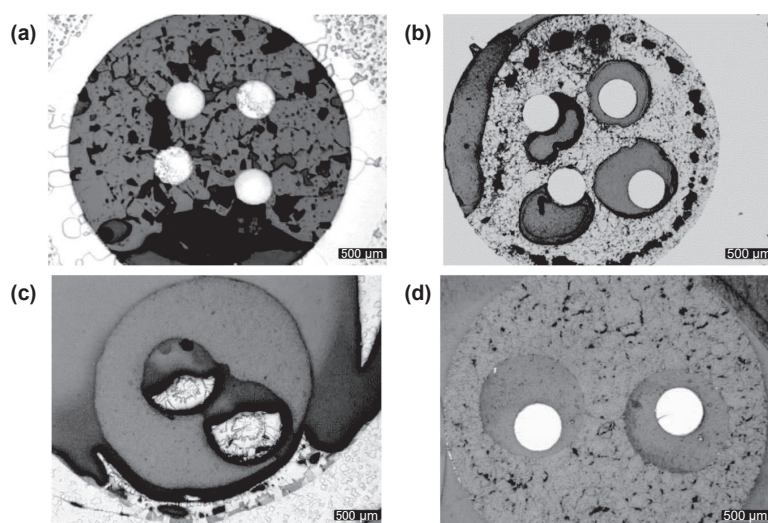


図 6：高温曝露に伴うセラミックス絶縁体の顕微鏡写真，図は文献³²⁾より引用。
 (Reprinted from T. Leonhardt, H. E. Dwyer, C. A. Thom, J. Johnson and S. Belsito, "Refractory metal thermocouples in the range of 350 °C to 2315 °C", AIP Conf. Proc., 3230, 090008 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0237582>)

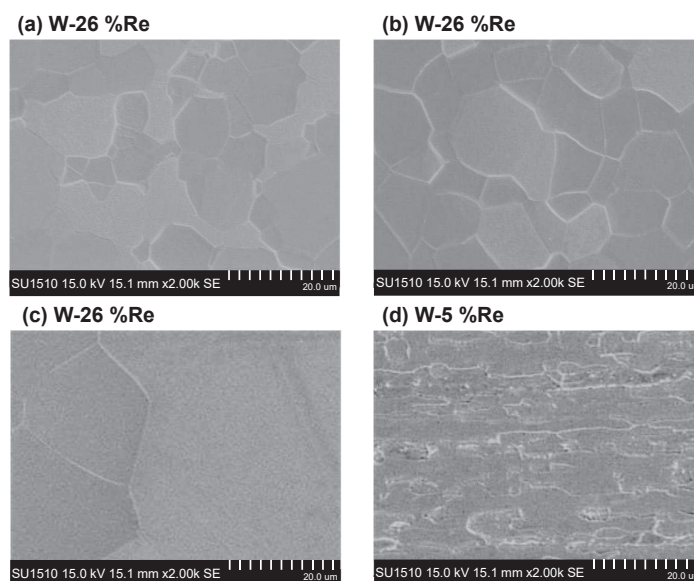


図 7：高温曝露に伴う素線の微細構造変化，(a) は 1650 °C で 15 分曝露，
 (b) 1650 °C で 60 分曝露，(c)，(d) は 2000 °C で 30 分曝露した
 後の素線を示す。図は文献³²⁾より引用。
 (Reprinted from T. Leonhardt, H. E. Dwyer, C. A. Thom, J. Johnson
 and S. Belsito, "Refractory metal thermocouples in the range of 350 °C
 to 2315 °C", AIP Conf. Proc., 3230, 090008 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0237582>)

この研究より，C 熱電対のドリフトおよび故障の原因
 に関しては，セラミックス絶縁体と素線の熱耐性と，そ
 れらの相互作用が影響していることが明らかにされた。

現在，産業界において高温測定用熱電対として認知され
 ている C 熱電対も未だ完成系とは言えず，これらの問
 題を解決するような新規ペアの探索も必要になると思わ

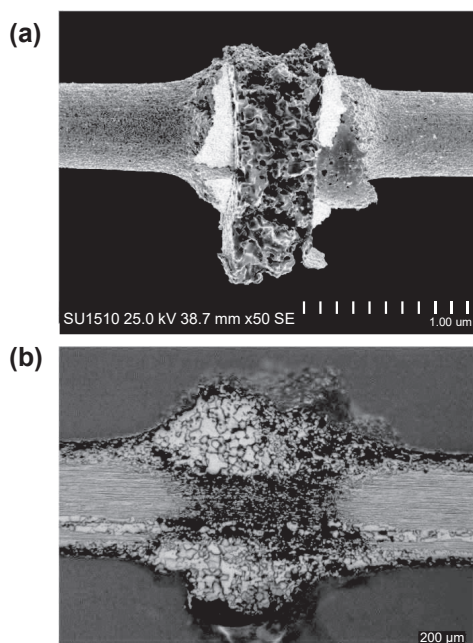


図 8 : (a) ハフニウムと W-5 %Re の反応の様子, (b) W-5 %Re の断面の様子. 図は文献³²⁾より引用.

(Reprinted from T. Leonhardt, H. E. Dwyer, C. A. Thom, J. Johnson and S. Belsito, "Refractory metal thermocouples in the range of 350 °C to 2315 °C", AIP Conf. Proc., 3230, 090008 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0237582>)

れる.

3.2 IEC で規格化されていない高温測定用熱電対

IEC で規格化されている熱電対以外にも, 世界各国の研究者により, 高温測定用熱電対が開発された例は多く存在する¹⁰⁾. ここでは, それらの熱電対の中でも, 近年に開発例の上がったものについて紹介する. ここで紹介する熱電対はどれも安定化に関する評価までは行われておらず, 今後さらなる研究開発等によりその精度等が向上するものと思われる.

Ir-Rh 系熱電対

Ir-Rh 系熱電対は, Pt-Rh 系熱電対の測定可能温度域を超えて, 温度計測を行いたいという需要から研究・開発が進められた熱電対である. 代表的なものとしては, Ir-40 %Rh/Ir 熱電対がある. この熱電対は, 最大で 2110 °C までの温度計測を可能とする. 雰囲気は真空や不活性の他, 条件によっては酸化雰囲気でも測定可能とされる. また, 耐久性も W-Re 系熱電対より優れているとされ, 不活性アルゴンガス雰囲気下で 800 °C から 1700 °C の昇

降温を繰り返して素線が破断するまでの回数 (温度ハンチング耐性) は W-Re 熱電対と比べて約 20 倍程度あると報告された³⁴⁾. また, ルテニウム-カーボン (Ru-C) 共晶点 (1953 °C) を実現するセルと高温炉で構成された Ru-C 共晶点実現装置を用いたドリフト評価により, Ir-40 %Rh/Ir 熱電対の熱電安定性が報告されている³⁵⁾. 一方で, 素線単価が非常に高いことや, 素線そのものが脆くて取り扱いにくいことが欠点として挙げられる. この熱電対は, 旧国立標準局 (NBS) (現アメリカ国立標準技術研究所 (NIST)) により, 規準熱起電力表が作成され, 現在は ASTM にて規格化がされている^{10), 36)}.

グラファイトベース熱電対

グラファイトベース熱電対は, 高温のアプリケーション (ろつば, ヒーター, 断熱材など) で使用されるグラファイト製品との互換性を加味した上で, 研究開発が始められた熱電対である. 19 世紀末ごろには研究開発が進められたが, 不純物やロット差, 熱処理の違いにより熱電性能が大きく変化してしまうことを理由に産業ニーズに応えうる熱電対には至らなかった¹⁰⁾. 近年, 新規 Pt-Rh 系熱電対の開発と同時期に新規のグラファイトベース熱電対が報告された³⁷⁾. この研究で開発されたグラファイトベース熱電対は, 最大 1950 °C まで試験が行われ, 1500 °C までの測定では, ± 2 K の不確かさの範囲で 50 時間以上の測定が可能であることが明らかにされた. 一方で, 一度 1900 °C に高温曝露された後にはドリフトの影響が見られたため, 長時間の温度測定を行うためには, 更なる新規材料の開発や技術改良が必要であることが示唆された.

4 まとめ

本調査研究では, 今後さらなる需要が見込まれる高温域および超高温域における温度計測に対し, 接触式温度計の一種である熱電対をターゲットに現在社会に普及している熱電対と, 高温域および超高温での温度計測における課題, 近年開発・評価されてきた高温測定用熱電対の紹介をした.

熱電対におけるドリフトの主な原因には, 素線への汚染, 素線組成比の変化, 素線の構造変化の 3 つが挙げられ, それらの解決を図る上では, 使用する絶縁管等の熱処理や別の材料の探索, そして, 既存の素線ペアに代替する新たなペアを探索する必要があることがわかった. 次に本稿では, 高温測定用熱電対として, 4 種の熱電対について紹介した. これらのうち, IEC にて規格化され

ている Pt-Rh 系熱電対は新たな素線ペア探索に関する研究、W-Re 系熱電対は既存の絶縁物等の分析によるドリフトの原因解明が行われていることがわかった。IEC にて規格化がされていない熱電対としては、Ir-Rh 系熱電対とグラファイトベース熱電対を紹介した。Ir-Rh 系熱電対は、ASTM にて規格化がされていて、耐久性が W-Re 系熱電対より優れており、実用化が進んでいる状況であることが分かった。グラファイトベース熱電対に関しては、まだ基礎研究の段階ではあるが、今後の研究次第では、Pt-Rh 系熱電対や W-Re 系熱電対と並ぶ熱電対になることが見込まれた。

本調査研究を終え、高温測定用熱電対の開発に関しては、大気雰囲気下に関しては使用限度がおおよそ 1800 °C (Pt-Rh 系熱電対)、真空雰囲気や還元性雰囲気では使用限度はおおよそ 2500 °C (W-Re 系熱電対) であることがわかった。筆者自身もドリフトの起こりにくい熱電対を作製することを目標に研究活動を進める所存であり、将来的には 2000 °C 程度までの温度計測を長期間行える熱電対等の開発を進め、高温域および超高温域における温度計測技術の高度化に貢献していきたい。

謝辞

本調査研究を進めるにあたり、物理計測標準研究部門温度標準研究グループの小倉秀樹研究グループ長、およびグループメンバーの皆様、物理計測標準研究部門の中野享副部門長(現:部門長)、市野善朗総括研究主幹(現:産総研 研究戦略本部 国際部 審議役)、ならびに東京大学物性研究所秋山英文教授に多くの助言とアドバイスをいただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 神沢 淳 他, 温度測定法, アイピーシー (1988).
- 2) JIS C 1602 熱電対 (2015).
- 3) JIS C 1611 サーミスタ測温体 (1995).
- 4) JIS C 1604 測温抵抗体 (2013).
- 5) IEC 60584-1, Thermocouples - Part 1: EMF specifications and tolerances (2013).
- 6) 計測自動制御学会温度計測部会 編, 温度計測, コロナ社 (2018).
- 7) Guide to Secondary Thermometry-Thermocouple Thermometry Part1 (2021) (accessed 2025-01-20).
- 8) JIS C 1605 シース熱電対 (2021).
- 9) L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 8, 23-28 (1964).
- 10) P. A. Kinzie, *Thermocouple Temperature Measurement*, John Wiley & Sons. (1973).
- 11) H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27:3 (1990).
- 12) H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 27:107 (1990).
- 13) 櫻井弘久, 田村 収, 新井 優, 計量標準報告書, 41-4, 31-82 (1992).
- 14) E1751/E1751M-20, Standard Guide for Temperature Electromotive Force (emf) Table for Non-Letter Designated Thermocouple Combinations. (2020).
- 15) H. Ogura, M. Izuchi, and J. Tamba. *Int J Thermophys*, 32, 2420-2035 (2011).
- 16) H. E. Bennett, *Platinum Metals Review*, 5, 132-133 (1961).
- 17) 浜田登喜夫, 計測自動制御学会論文集, 44, 552-557 (2008).
- 18) 小倉秀樹, 計量標準報告書, 50-1, 115-126 (2001).
- 19) 浜田登喜夫, 計測と制御, 54, 854-858 (2015).
- 20) T. J. Quinn, *Temperature: theory and properties*, Academic Press (1990).
- 21) R. E. Bentley and T. P. Jones, *Handbook of Temperature Measurement Vol.3: Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry*, Springer-Verlag (1998).
- 22) G. W. Burns and J. S. Gallagher, *J. Res. NBS*. 70C, 89-125 (1966).
- 23) F. Edler and P. Ederer, *AIP Conf. Proc.*, 1552, 532-537 (2013).
- 24) J. V. Pearce, A. D. Greenen, A. Smith and C. J. Elliott, *Int J Thermophys*, 38:26 (2017).
- 25) J. V. Pearce, F. Edler, C. J. Elliott, A. Greenen, P. M. Harries, C. G. Lzquierdo, Y-G. Kim, M. J. Martin, I. M. Smith, D. Tucker and R. I. Veltcheva, *Metrologia*, 55:558 (2018).
- 26) Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma and A. Ono, *Metrologia*, 36, 207 (1999).
- 27) Guide to Secondary Thermometry-Thermocouple Thermometry Part2 (2023) (accessed 2025-01-30).
- 28) F. Edler, J. Bojkovski, C. G. Izquierdo, M. J. Martin, D. Tucker, N. Arifovic, S. L. Andersen, L. Sindelarova and V. Zuzek, *Int J Thermophys*, 42:150 (2021).
- 29) O. Ongrai, J. V. Pearce, G. Machin and S. J. Sweeney, *AIP Conf. Proc.*, 1552, 504 (2013).
- 30) A. Ulanovskiy, F. Edler, J. Fischer, P. Oleynikov, P. Zaytsev, and A. Pokhodun, *Int J Thermophys*, 36, 433-443 (2015).
- 31) G. W. Burns and W. S. Hurst, *Its Measurement and*

- Control in Science and Industry*, 4, 1751-1766 (1972).
- 32) T. Leonhardt, H. E. Dwyer, C. A. Thom, J. Johnson and S. Belsito, *AIP Conf. Proc.*, 3230, 090008 (2024).
- 33) 厚生労働省, <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002b3ek-att/2r9852000002b7aw.pdf> (accessed 2025-01-27).
- 34) 日刊工業新聞, 2013-03-23 公開記事 (accessed 2025-01-28).
- 35) H. Ogura, S. Masuyama, M. Izuchi, K. Yamazawa and M. Arai, *Int J Thermophys*, 36, 385-398 (2015).
- 36) G. F. Blackburn and F. R. Caldwell, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 68C-1, 41/59 (1964).
- 37) F. Edler and S. Haupt, *Int J Thermophys*, 39:126 (2018).

