

還元性雰囲気におけるクロメル-P・アルメル熱電対の劣化

Negative E.M.F. Drift of Chromel-P-Alumel
Thermocouples in Reducing Atmospheres

田 口 昭 雄*

Akio Taguchi

宝 田 正 昭**

Masaaki Takarada

萩 原 光 彦***

Mitsuhiko Hagiwara

Synopsis :

An investigation was made on the cause for a rapid negative e.m.f. drift of industrially used thermocouples in the hydrogen atmosphere mixed with dissociated ammonia gas at constant ratio and on the development of e.m.f. negative drifts of thermocouples in the hydrogen atmosphere with its temperature and dew point controlled at pre-set points. As a result, it was revealed that the e.m.f. negative drifts were caused by the forming of a internally oxidized layer on the surface of chromel-P wire in such a manner that Cr was preferentially oxidized in the layer, and also a rapid negative drift of e.m.f. was noticed at 1100°C and -20° ~ -40°C dew points in the hydrogen gas atmosphere.

1. はじめに

工業的温度測定には一般にクロメル-P・アルメル (Chromel-P・Alumel) 熱電対が多用される。これは安価で起電力が大きく、しかも安定しているためである。したがって使用時の雰囲気の種類も多く、空気あるいは重油燃焼ガスで代表される酸化性の強いものや、水素ガスあるいはアンモニア分解ガスなどの酸素分圧の低い還元性のものにおいても使用されている。

熱電対の起電力低下で表現される劣化現象も雰囲気によって、その程度、時期、形状に相異がある。

酸化性雰囲気における劣化は長期間（たとえば半年）にわたって徐々に進行し、その程度も -20° ~ 20°C と小さい。しかし還元性雰囲気では、その種類によって劣化までの期間に大きなバラツキがあり、劣化時点の予測はつきにくく、劣化の程度もマイナス側に大きく、-300°C 以上のものも発生する。現在のところ、還元性雰囲気中で長時間安定して使用できる熱電対素線材料はなく、多

* 葦合工場管理部熱管理課課長
*** 葦合工場管理部熱管理課

** 葦合工場管理部熱管理課課長代理

くの場合汚染の危険にさらされているといっている。

マイナス側への著しい劣化に関する報告として、Bennett ら⁷⁾はヘリウム気流中 800°~900°C の間でクロメル-P は劣化すると述べているが、著者らの経験ではもっと広い範囲で起こるように思われる。すなわち、このマイナス側への劣化は約 800°C 以上の水素ガスおよびアンモニア分解ガス雰囲気中で起こり、ガスの露点によって程度に差はあるが高温にさらされる部分ほど激しいことが確認されている。また劣化したクロメル-P の表面に磁性をもつ緑色の被膜が形成されることも確認されている。

本報告では実際に水素ガスとアンモニア分解ガスを一定割合に混合したガス中で露点および温度履歴の異なる熱電対のうち劣化したものとしなかったものを比較して調べた劣化原因、および劣化に無関係であると考えられる窒素ガスを除いた水素ガス雰囲気中での劣化の進行状態について述べる。

2. 劣化状態の観察

2-1 クロメル-P の劣化

検定結果によると劣化したものの多くはマイナス側であって、プラス側になるものは比較的少なくその程度も小さい。その結果を Table 1 に示す。アルメルの劣化はほとんどなく、劣化しても 20°C 以内であるのに比べてクロメル-P の劣化は著しく、熱電対の劣化値にほぼ等しいことから熱電対の劣化はクロメル-P において起こると考え

てさしつかえない。

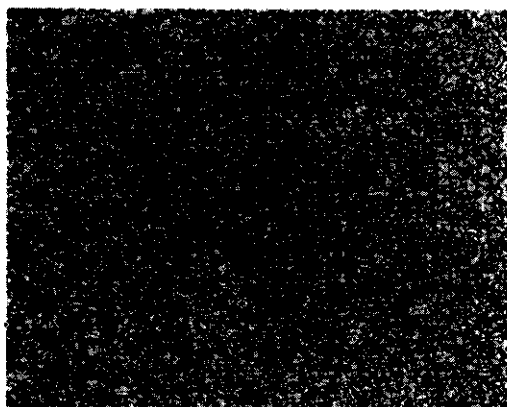
なお検定方法は先端部 100mm が均熱されている炉に被検定熱電対と標準熱電対を挿入し指示温度による比較検定を行なった。

2-2 熱電対の顕微鏡組織

新品および劣化熱電対の断面顕微鏡組織を Photo. 1 (1)~(4) に示す。使用したものは粒成長しているが、一般的には自動平衡型電位差計で電圧を計るため粒成長による抵抗変化は問題にならない。Photo. 1 (5)~(7) は劣化クロメル-P の中心、中間および表面部の組織を示したものであるが、表面に被膜層が形成され、被膜層以外の部分には変化は認められない。劣化はクロメル-P の表面から進行している。

2-3 合金成分の変化

新品および使用した熱電対の合金成分の分析値



(1) New Alumel $\times 50 \left(\begin{smallmatrix} 9 \\ -10 \end{smallmatrix} \right)$

Table 1 Deviation of used Chromel-P-Alumel couple from standard (°C)

Thermocouples	Sample No.					
	1	2	3	4	5	6
Used Chromel-P vs used Alumel	-260	-80	< -350	-65	-260	-75
New Chromel-P vs new Alumel	- 5	-10	- 5	0	0	0
Used Chromel-P vs new Alumel	-275	-90	< -350	-80	-275	-80
New Chromel-P vs used Alumel	+ 5	0	- 10	+ 5	+ 5	0

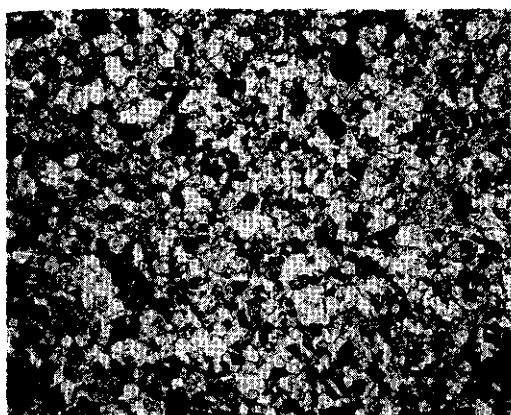
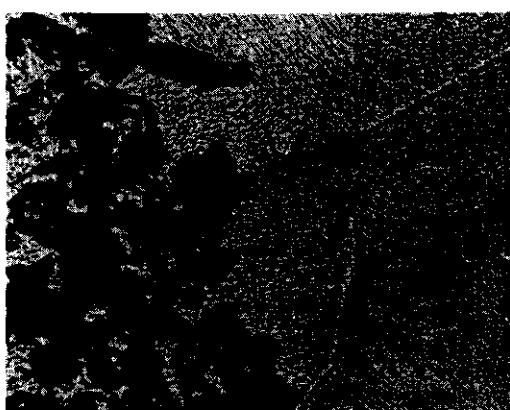
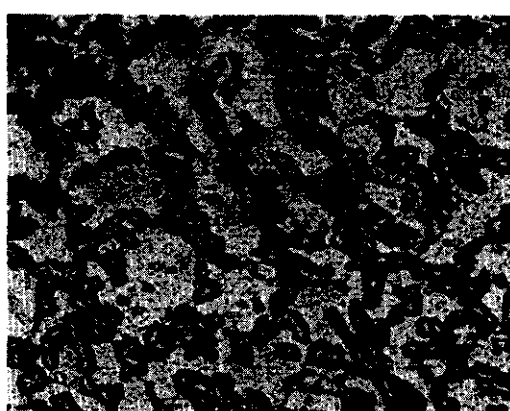
(2) New Chromel-P $\times 50 \left(\frac{9}{10} \right)$ (5) Center of used Chromel-P $\times 500 \left(\frac{9}{10} \right)$ (3) Used Alumel $\times 50 \left(\frac{9}{10} \right)$ (6) Middle layer of used Chromel-P $\times 500 \left(\frac{9}{10} \right)$ (4) Used Chromel-P $\times 50 \left(\frac{9}{10} \right)$ (7) Surface layer of used Chromel-P $\times 50 \left(\frac{9}{10} \right)$

Photo. 1 Cross section photomicrographs of thermocouples

を Table 2 に示す。使用したアルメルおよびクロメル-P 中心部の値は -150°C 劣化したものの値であり、使用したクロメル-P 被膜層の値は -100°C 以上に劣化した10本の表面からえた試料の値である。新品アルメルと劣化熱電対のアルメルでは Si, Mn, Al の成分変化がみられるが、アルメルの劣化程度が小さかったことからこのような成分変化は急性な起電力低下には関係がないと考えられる。クロメル-P 中心部では劣化による成分変化はなく、被膜層においては Ni に比べて Cr がわずかに減少している。また被膜層中における Ni および Cr 値が低下しているのは Ni および Cr の酸化物が生成したためと考えられる。

2.4 被膜除去による起電力の回復

劣化した熱電対のクロメル-P の被膜を機械的に先端から冷接点まで除去して起電力を測定した。その結果を Table 3 に示す。 -70°C ~ -250°C 劣化した熱電対は被膜を除去することによって完全に起電力を回復していることがわかる。すなわち マイナス側への著しい劣化はクロメル-P 表

面に緑色の被膜が形成されるために起こるといえる。

2.5 X線回折による被膜形成物の解析

水素ガスとアンモニア分解ガスの混合比が一定で、温度および露点の変化する雰囲気中で、 -250°C 劣化した熱電対のアルメルおよびクロメル-P と同じ条件で約800 h の長時間使用にもかかわらず劣化しなかった熱電対のクロメル-P の被膜を粉末にして回折の試料とした。

Fig. 1 に示したように、劣化熱電対のアルメルの表面に形成された被膜は NiO, Ni および少量の Al_2O_3 から構成されていることがわかる。

劣化クロメル-P の被膜 (Fig. 2 参照) は劣化しなかったクロメル-P の被膜 (Fig. 3 参照) と比べて Ni 量が多く NiO がほとんどない。また Cr は両者ともに酸化されて Cr_2O_3 となっている。すなわち、劣化したクロメル-P では Cr が選択的に酸化されている。

Table 2 Chemical analysis of used and new thermocouple wires

Thermocouple wires	Composition (wt %)				
	Si	Mn	Ni	Cr	Al
New Alumel	1.03	2.88	93.2	<0.01	1.87
New Chromel-P	0.40	0.01	89.7	9.41	0.02
Used Alumel	2.30	0.29	96.5	<0.01	0.02
Center of used Chromel-P	0.42	0.02	89.8	9.63	0.01
Surface layer of used Chromel-P	0.47	0.10	82.9	8.33	0.05

Table 3 E.m.f recovery of used thermocouples from which surface layers were removed ($^{\circ}\text{C}$)

	Sample No.			
	1	2	3	4
As-used thermocouple	-250	-150	-200	-70
After removing Chromel-P surface layers	+ 5	+ 5	+ 5	0

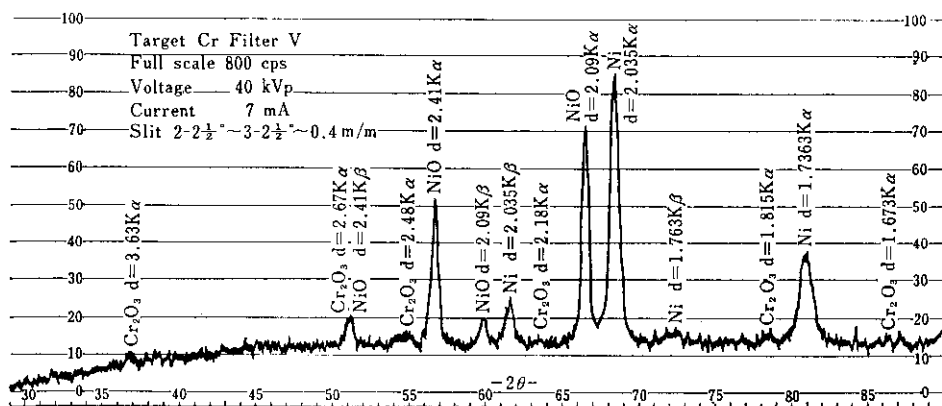


Fig. 1 X-ray diffraction chart of used Alamel surface layers

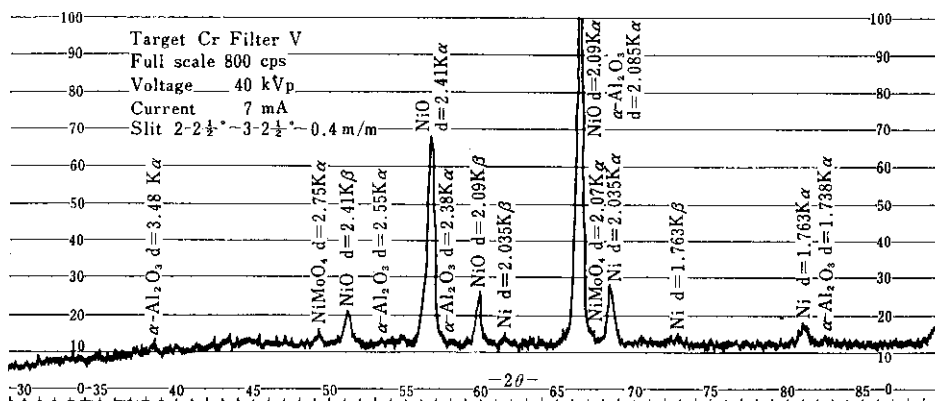


Fig. 2 X-ray diffraction chart of used Chromel-P surface layers indicated negative e.m.f. error 150°C

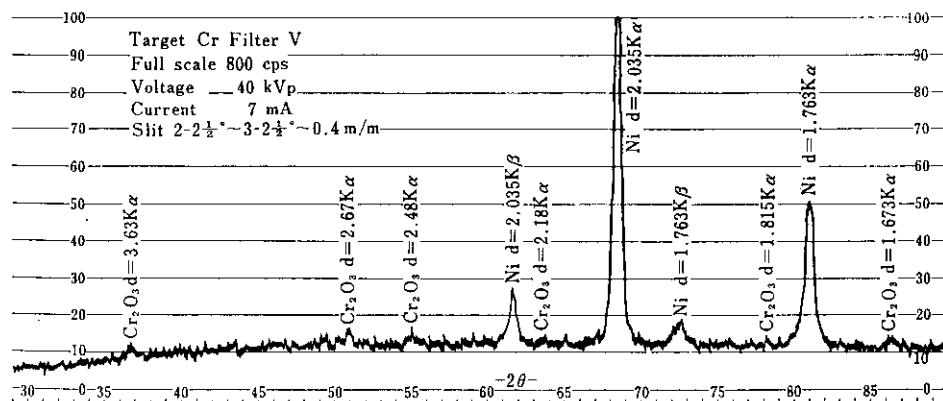


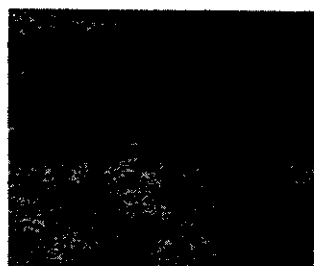
Fig. 3 X-ray diffraction chart of used Chromel-P surface layers indicated no e.m.f. drift

2.6 X線マイクロアナライザーによる劣化被膜中の成分元素分布解析

使用後のクロメル-Pの被膜層は Ni, Cr₂O₃ あ

るいは NiO で形成されることが明らかとなった。それらの分布状態を調べるために、約50 hで -70°C劣化したクロメル-Pと約700 hの使用にもかかわらず劣化しなかったクロメル-Pの被膜

断面について調べた。劣化クロメル-PのEBS写真 (Electron Beam Scanning Image) を **Photo. 2** に示す。またX線マイクロアナライザーによる線分析結果を **Fig. 4** に示す。Crが低いところではNiが高く、Oが低くなっている。これらから正常な基地組織よりCrが著しく減少したNi濃度の高い組織中に Cr_2O_3 が散在するような内部酸化された被膜層が生成していることが



Microstructure

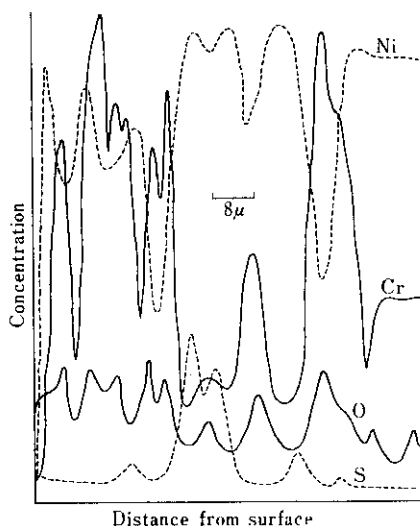
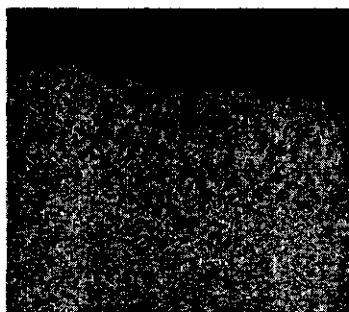


Fig. 4 Pattern of X-ray microanalyzer line scanned on cross section of used Chromel-P wire indicated rapid negative e.m.f. error



BSE image

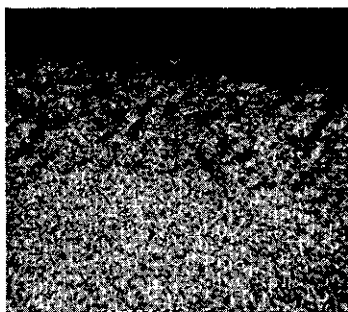
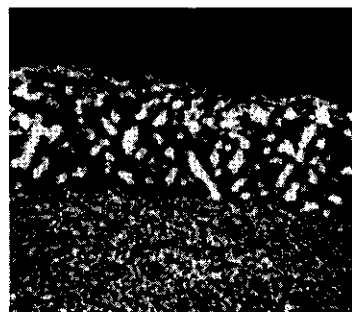
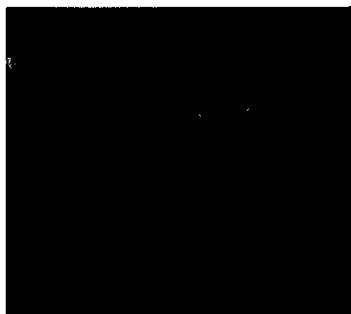
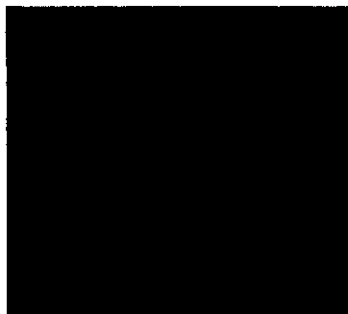
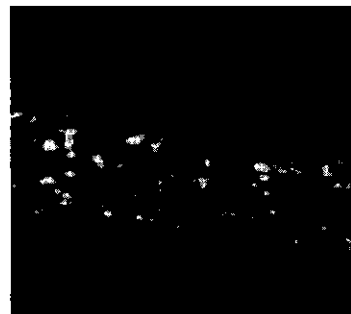
Ni $K\alpha$ Cr $K\alpha$ Mn $K\alpha$ Si $K\alpha$ S $K\alpha$

Photo. 2 BSE image and EBS images of cross section of used Chromel-P wire indicated rapid negative e.m.f. error

わかる。

また劣化しなかったクロメル-Pについては、**Photo. 3, Fig. 5** から明らかなように、Cr の内部酸化された層は認められず、ごく表面にCr 酸化物による薄膜が生成していることがわかる。

他の元素 Mn, Si, S は局部的に偏在しているが、その周囲において Ni, Cr の成分変化を起こしていないことから劣化には関係がないと考えられる。



Microstructure

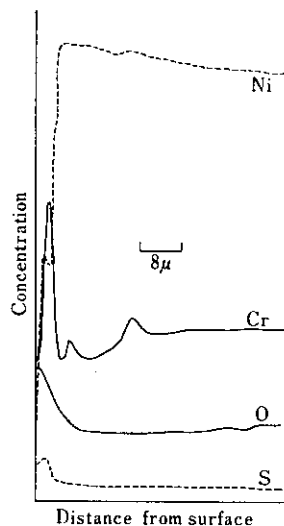
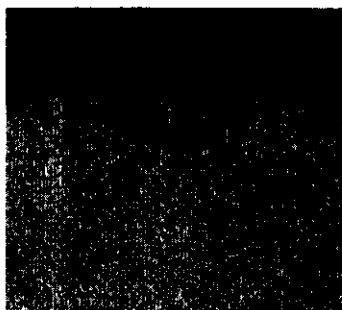
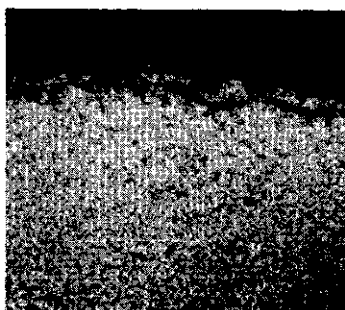


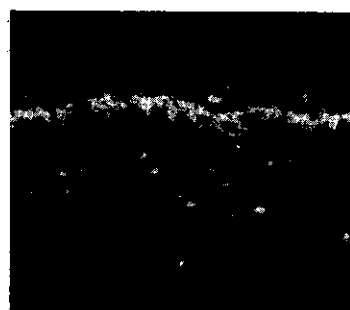
Fig. 5 Pattern of X-ray microanalyzer line scanned on cross section of used Chromel-P wire indicated no e.m.f. error



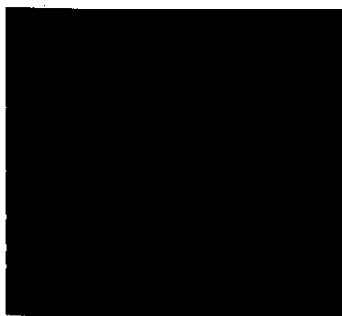
BSE image



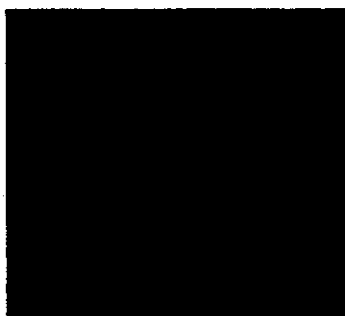
Ni K α



Cr K α



Mn K α



Si K α



S K α

Photo. 3 BSE image and EDS images of cross section of used Chromel-P wire indicated no e.m.f. error

3. 水素ガス雰囲気中での劣化実験

3.1 実験方法

実験においては水素ガスを使用し、先の 2・1～2・6 の観察に使用された熱電対がさらされたと考えられる雰囲気条件、すなわち P_{H_2O}/P_{H_2} を満足するように実験露点範囲を決定した。

試料としたクロメル-P は表面の初期状態が劣化に関係すると思われたので、市販状態のままのものと表面を機械的に研磨したもの2種を使用した。また試料としたクロメル-P は同一ロットの1mmφ線で長さ2mのものである。

使用した装置は金属電熱帯を使用した電気炉で、炉内は水素ガスで常にバージされている。この炉に内径約25mmφの炭素鋼管9本を均熱部分が1.2mになるように装入してあり、各鋼管には個々に定められた露点に調節した水素ガスを1Nm³/h送ることができ、炉外に排気されるまで他のガスと混合しないようにしてある。露点調節はドライ水素ガスの一部を恒温水槽中を通すことによって行なった。また露点測定は-40°～-20°Cまでをミーコ式、-10°～0°Cまでをアルノア式、10°～30°Cまでをデュセル式露点計を用いて鋼管入口で行なった。また室温より高い露点配管部分には蒸気保温を行なった。

なお炭素鋼管には次の予備処理を行なった。鋼管の脱炭のために炉温1000°Cで炉内および鋼管内に高露点の水素ガスを24h流し、さらに鋼管内の酸化物を除去するために24h低露点の水素ガスを流した。

実験は露点-40、-30、-20、-10、0、10、20、30°Cのいずれかに保たれた鋼管にクロメル-P試料各5本（市販状態のままのもの4本、表面を研磨したもの1本）ずつ挿入し、24、36、48hに各1本、72h後には表面を研磨しないものとしたもの各1本を取り出した。この操作を炉温900、1000、1100、1150°Cについて繰返した。挿入された鋼管のうち1本は測定用を使用した。炉温の変動は±10°C以内であった。また露点の変動は±2°C以内であった。

これらの処理を行なった試料の検定は次のようにした。すなわち、処理したクロメル-P線に新品アルメルを接続し、試料と同一ロットの新品熱電対とともに900°～950°Cに保持された検定炉に挿入して自動平衡型電位差計を用いて比較検定した。

3.2 実験結果

市販状態のままのものを24、36、48、72h処理した場合の結果をFig. 6～9に示す。24h処理した場合、900、1000°Cではすべての露点について0～0.25mVの劣化であるが1100°Cのものは低露点でやや起電力低下を起こしている。さらに1150°Cのものは露点-10°C以下で、すでに劣化しており-40°Cでは約-0.9mVに達している。36h処理した場合、900、1000°Cでの劣化はあまり進行していないが1100、1150°Cでは露点0°C以下でかなり進行している。

48h処理したもののうち900、1000°Cでは全体にややプラス側に0～0.4mV程度まで進行している。1100、1150°Cでの劣化は著しく0°C以

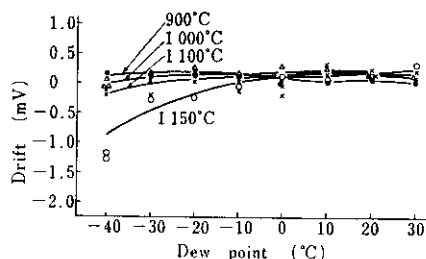


Fig. 6 Chromel-P-Alumel e.m.f. drifts after 24h heating in the mixtures of hydrogen and water vapour

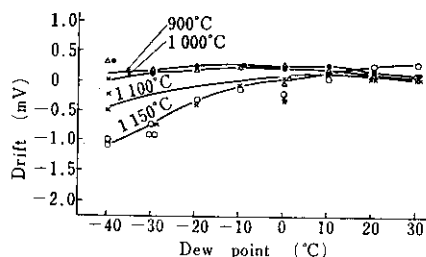


Fig. 7 Chromel-P-Alumel e.m.f. drifts after 36h heating in the mixtures of hydrogen and water vapour

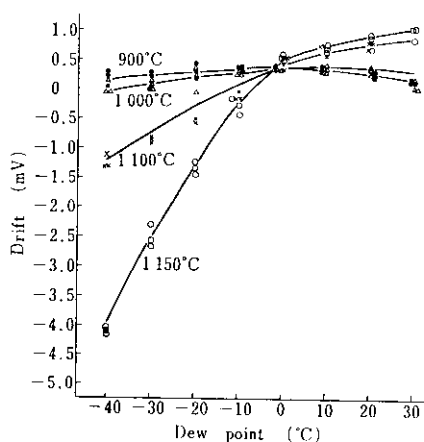


Fig. 8 Chromel-P-Alumel e.m.f. drifts after 48h heating in the mixture of hydrogen and water vapour

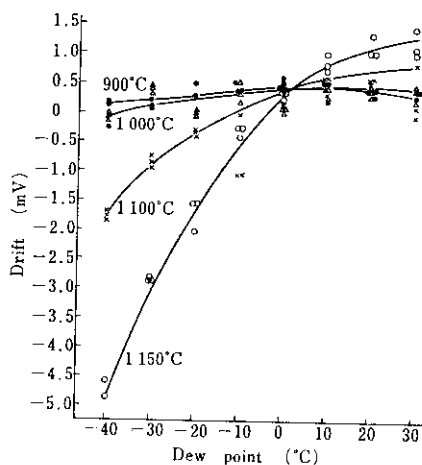


Fig. 9 Chromel-P-Alumel e.m.f. drifts after 72h heating in the mixture of hydrogen and water vapour

上ではプラス側へ、 0°C 以下ではマイナス側への劣化傾向がはっきりしている。72h処理したものは48h処理の場合と同じ傾向を示しながら劣化がさらに進行しており、温度 1150°C 露点 -40°C のものは -5 mV 程度まで低下している。72h処理の場合の温度、露点と劣化値等高線を示したのが Fig. 10 である。すなわち露点が $0^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ においては露点、温度が高いほど、劣化はプラス側に進行し、露点 $-40^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$ では露点が低く、温度が高いほどマイナス側へ進行する。特に -20°C 以下では進行が著しい。

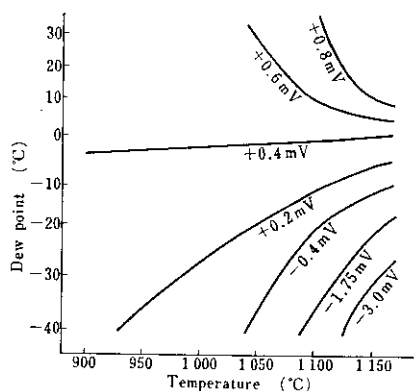


Fig. 10 The rate of e.m.f. drifts of $1\text{mm}\phi$ Chromel-P-Alumel after 72h heating in the mixture of hydrogen and water vapour

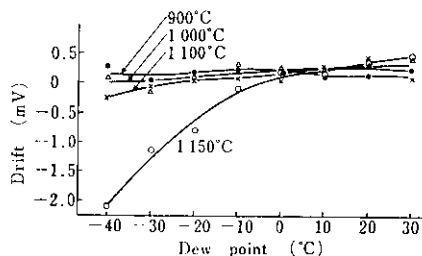


Fig. 11 E.m.f. drifts of Chromel-P-Alumel after 72h heating following removal of surface oxide from as-received thermocouple wires

一方、表面を研磨して72h処理したものは Fig. 11 に示すように、市販状態のままで処理した場合と同じ傾向を示しているが、劣化の進行はかなり鈍化している。このことは表面の酸化物は劣化を助長することを示している。

また顕微鏡で観察したところ、低い露点で著しく劣化したものは Photo. 1 (7) と同様の内部酸化層が認められ、あまり劣化しなかった -10°C 以上の高い露点のものには表面に薄い Cr の酸化膜が生成しているだけであった。この薄膜は試料研磨時にはく離しやすく、全試料について確認することはできなかった。

4. 考 察

急性な劣化はクロメル-Pの合金成分である Cr が内部酸化されて被膜層中に Cr_2O_3 が分散して

生成し、そのため層中の Cr が著しく減少するためである。この被膜層の熱起電力は内部酸化されて生じた Cr_2O_3 が起電力を持たないので Cr の著しく減少した基地の起電力であって、その値は小さい。劣化した熱電対の状態をモデル化すれば、クロメル-P・アルメル熱電対の両端に異種の合金（被膜層）の両端を接続した状態として考えることができる。接続した合金のアルメルに対する熱起電力 E_s がクロメル-Pのアルメルに対する熱起電力 E_c よりも小さい場合には異種合金とクロメル-P間に電気回路ができて電流が流れる。

そしてこの変則な熱電対の熱起電力を E_t とすれば、それら熱起電力の間に次の関係が生ずる。

$$E_c > E_t > E_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

この状態を電気回路に置換えて説明する。

Fig. 12 においてクロメル-P および異種合金の電気抵抗をそれぞれ R_c , R_s とし、両者によってできた電気回路に流れる電流を I とすれば(2), (3), (4)式が成立つ。

$$E_c - E_s = I(R_c + R_s) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E_t = E_c - IR_c = E_s + IR_s \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$E_c - E_s > 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

この(2), (3), (4)式から(1)式の関係が求まる。

また電圧低下(劣化) $E_t - E_c$ は(5)式のようになる。

$$E_t - E_c = -(E_c - E_s) \frac{1}{1 + \frac{R_s}{R_c}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式は R_s が小さくなり R_c が大きくなれば、電圧低下は大きくなることを示している。このことは熱電対においては内部酸化された被膜層の厚みが増加することによって劣化程度は大きくなることを示している。すなわち内部酸化が進行すれば熱電対は劣化する。

内部酸化の進行の条件は本実験において露点が低く、温度が高く、処理時間の長い時に激しかった。この結果は Kofstad²⁾ の内部酸化および選択酸化に関する広範な研究、後藤ら³⁾ の 0.62~4.0% の Cr を含む Ni-Cr 合金の内部酸化速度に関する研究、Bennett らのヘリウムガス中での選択酸化の研究、Moreau ら⁴⁾ の Ni-4.6%Cr 合金の低露点水素気流中での Cr の酸化過程の研究、

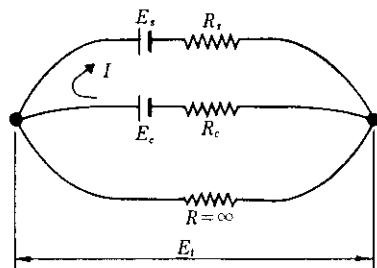


Fig. 12 Equivalent circuit model of the thermocouple indicated negative e.m.f. error

そして Wagner⁵⁾ の内部酸化機構に関する研究など、表面における酸素ガス分圧の平方根に比例して内部へ拡散する O と、表面へ拡散する Cr の拡散速度および量のバランスによって起こるという内部酸化のメカニズムによっては説明できないものである。また本実験では温度 1150°C、露点 -40°C で Cr の酸化が起こったが、この酸化条件は Darken⁶⁾ および内田⁷⁾ の平衡値では Cr 酸化物の還元される領域であり、Waxweiler⁸⁾ の 17-7 PH ステンレス中の Cr の酸化範囲および河上⁹⁾ の Cr と CO ガスとの反応の平衡恒数と Harries¹⁰⁾ の水性ガス反応の平衡恒数とから求めた結果では Cr の酸化される領域にあって、後者の結果と一致する。

内部酸化進行速度への温度の影響について後藤らは酸素の拡散機構の変化が大きく寄与すると述べている。すなわち、酸素の拡散は低温において粒界拡散するのに対して高温においては体積拡散が起きていると主張した。彼らの結果からすれば体積拡散が顕著に現われているのは 1100°C 以上であり、本実験においても 1100°C 以上で熱電対の劣化が著しかった結果と一致している。したがって急性な劣化を酸素の体積拡散の起こる 1100°C において著しいといえる。

次に露点変化と内部酸化の進行との関係について述べる。内部酸化が進行するためには酸素の拡散が必要であり、その拡散は次の 2 つの場合のいずれかによって律速されるものと考えられる。すなわち (a) クロメル-P 表面に吸着した酸素ガスがイオンとなって内部に入る表面での反応速度、(b) 表面でイオンとなった酸素が内部に入っていく時の拡散速度である。もし (a) が律速するの

であれば内部酸化は表面での酸素分圧 P_{O_2} の平方根 $\sqrt{P_{O_2}}$ に比例するはずであるが、本実験結果は逆の関係になっている。したがって (a) が律速するのではなく (b) によるものと考えられる。(b) が律速する場合でも露点に関係なく Cr の内部酸化が同じような分散状態で進行するのであれば表面における酸素イオン濃度によって内部酸化の進行は促進されるはずである。しかし実験結果では露点が -10°C 以上の試料には表面に Cr 酸化物の薄膜が存在して内部酸化は進行しておらず、内部酸化された露点の低い試料の表面にはそのような酸化物の薄膜はなかった。また劣化しなかったクロメル-Pの表面に Cr_2O_3 と思われる薄膜が形成されたことは Fig. 3, Photo. 3 から確認されている。Kofstad その他多くの研究者の文献によれば Ni-Cr合金における酸化は金属イオン、酸素イオンまたは電子空孔の拡散によって進行するとしている。一方、 Cr_2O_3 の電導度は著しく低いので表面に生じた Cr_2O_3 の薄膜が内部と表面間のイオンの伝導を抑制したために内部酸化が進行しなかったものと考えられる。この Cr_2O_3 の薄膜の形成メカニズムはまだ明確でない。しかし、Böhm ら¹¹⁾ は Ag-1%Cd %合金を使って内部酸化によって生ずる酸化物の分散状態を調べ、表面における酸素分圧が高いと表面における酸化物の数は増加すると述べた。この結果は表面では酸化物が一様に分散して生ずることを示しており、薄膜形成の可能性を示しているよう

に思われる。

またこの場合に Cr の含有量の多少も影響すると思われる。クロメル-Pにおける Cr 含有量がどのような意味を持つかわからないが、Kofstad や Douglass¹²⁾ が述べている Cr 含有量による合金の酸化性の変化のちょうど激しいところにあたっている。

クロメル-P の劣化を起こす、もう一つの原因となるものに Cr 炭化物の形成がある。Potts ら¹³⁾ は 816°C 、露点 -46°C の CO ガス中でクロメル-Pを720 h 処理したところ粒界に Cr_3C が析出し劣化したと報告している。本実験では試料を挿入する鋼管の脱炭焼鈍を十分行なったので、このような原因による劣化はないものと思われる。

5. ま と め

水素ガスおよびアンモニア分解ガスのような還元性ガス中でのマイナス側への起電力低下はクロメル-Pの表面に Cr が内部酸化された層が形成され、層中の基地の Ni 濃度が高くなって基地の起電力を低下させるためである。内部酸化の進行は層の電気抵抗を小さくし、劣化は大きくなる。

水素ガス中で 1 mmφ クロメル-P素線は露点が -40°C までの範囲では露点 -20°C ~ 40°C 、温度 1100°C で急性な劣化が起こった。また露点 -10°C 以上では Cr_2O_3 の薄膜が表面に生成し、内部酸化の進行が著しく鈍化した。

参 考 文 献

- 1) R. L. Bennett, W. T. Rainey and W. H. McClain: Temperature Part 2, 3 (1962), 289, [Reinhold publishing Co. New York]
- 2) Per Kofstad: High Temperature Oxidation of Metals, (1966), 272, [John Wiley & Sons, Inc. New York, London]
- 3) 後藤、野牧、幸田: 金属学会誌, 31 (1967) 4, 600
- 4) J. Moreau & J. Benard: J. Inst. Metals, 83 (1954) Nov. 87
- 5) C. Wagner: Z. Elektrochem., 63 (1959), 772
- 6) Darken and Gurry: Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, (1953), 513, [Mc Graw-Hill Book Company, Inc.]
- 7) 内田: ガス熱処理, (1961), 233, [日刊工業]
- 8) J. H. Waxweiler: Metal Progress, 78 (1960) Sep. 80
- 9) 河上: 日本金属学会会報, 2 (1963) 7, 385
- 10) F. E. Harries: Jour. Res. NBS 34 (1945), 143

- 11) G. Böhm und M. Kahlweit : Acta Met., 12 (1964) Mey. 641
- 12) D. L. Douglass : Sci. Advan. Mater Process Eng.Proc., 16 (1971) 1
- 13) J. F. Potts and D. L. McElroy : Temperature, Part 2 3 (1962), 243

