

## 熱電対

### 誤差要因：選択酸化

#### 現象

K熱電対の急激な熱起電力の低下が生じ、短時間に10℃～100℃の温度表示低下を起こす場合がある。初期に熱電対の+側導体の表面が金属光沢を帯び、その後、緑色の脆い酸化物が生成される。酸化を受けた部分は、曲げるとひび割れを生ずる。非磁性である+側導体の素線が磁性を帯びる。

#### 温度

800℃～1050℃の範囲で発生しやすい。

#### 雰囲気

還元性雰囲気（H<sub>2</sub>、CO等）、または保護管内の酸素分圧の低下状態。

#### 時間

十数時間にて熱起電力の減少

#### 原因

約800℃～1050℃の高温、還元性雰囲気ではK熱電対を使用すると、+側導体表面の酸化皮膜は一旦還元されて、合金表面が露出されて金属光沢を帯びる。次の段階で、雰囲気中に微量存在するO<sub>2</sub>と反応して緑色の酸化物（グリーンロットとも呼ぶ）であるNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成され、これが急激に成長し内部に進行していく。このため熱起電力が短時間に低下する。

#### 対策

- ① 還元性雰囲気に強い熱電対を使用する。
- ② ゲッター材として、高温でO<sub>2</sub>を吸収し易いTiやTa等の金属線を保護管の内部に入れて、+側導体のNi-Crを酸化させない。  
この場合は酸化保護皮膜（Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）がついていない線の使用が望ましい。シース形にて対応可。
- ③ 保護管内に常に清浄な空気を供給し、酸素分圧が低下しないようにする。保護管にパージ管を追加する。
- ④ 酸素分圧が低下しないように、あらかじめ金属保護管の内面に酸化皮膜を形成する。

#### 用語の解説

##### ① 酸化保護皮膜

K熱電対（+側導体）の表面にクロムの酸化皮膜（Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を作り、この皮膜により、酸化の進行を抑止する。

② パージ管

保護管等の内部に二重管または細管等を設置し、この管を通じて空気または不活性ガス等を保護管の先端部に送り込み、素線を外気雰囲気から保護する。

③ 酸素分圧

混合気体（空気）中の酸素の占める重量（分子量）の割合。

④ 還元性雰囲気

酸化された物質を元に戻す反応を引き起こす雰囲気。通常は水素（ $H_2$ ）や一酸化炭素（ $CO$ ）が多い雰囲気である。