

中高温用カプセル型標準白金抵抗温度計 の試作と校正*

稲葉 章**

(昭和58年1月6日受理)

Capsule-Type Standard Platinum Resistance Thermometer for Use in the Intermediate and Higher Temperature Ranges. Its Construction and Calibration.*

Akira Inaba**

A capsule-type standard platinum resistance thermometer was constructed, which is applicable to high accuracy measurements of heat capacity between 70 K and 700 K. A doubly coiled element is installed on a fused silica cross with strain-free construction in a platinum capsule, and four platinum leads are brought out through ceramic seals. After stability testing, the thermometer was calibrated based on the IPTS-68 by using standard calibration apparatus: It has an ice-point resistance of about 26.0Ω and a steam-point resistance ratio of 1.392 494 as determined by a d-c resistance bridge. A separate experiment for calibration was performed in the calorimeter (*in situ*), when an a-c resistance bridge and small-sized triple-point cells of Ga, In and Zn were employed. The resistance ratio at steam point was determined to be 1.392 543, being different from that obtained by the d-c measurement. The systematic errors in the a-c measurement of the thermometer resistance are evaluated by a couple of calibration experiments.

1. 緒 言

室温を中心とする中高温領域での熱容量測定は、実用面からの要請もあって、多種多様な物質についてこれまで数多く行われてきた。しかしながら、熱物性データとして一般的な目的に堪えうる程度の精密な測定となると、必ずしも満足できる状態とはいえない。このような状況のなかで、われわれも70 K~700 Kの範囲で断熱型熱量計を用いて熱容量測定¹⁾を始めたが、低温度領域で悩まされた温度目盛にかかわる問題²⁾がこの領域でもやはりあって、高精度熱容量測定を行ううえで避けて通れないものであることがわかった。原因のひとつは、対象とする全温度領域で使用可能な精密温度計が市販され

ていないことであるが、温度校正そのものにも問題があるようである。

1968年国際実用温度目盛(IPTS-68)^{3),4)}によれば、 $W(375.15\text{ K}) \geq 1.39250$ という基準を満たす白金抵抗温度計が13.81 K~903.89 Kの領域で標準計器とされている。ここで $W(T)$ は、温度 T での抵抗値を273.15 Kにおける値で割った抵抗比である。つまり安定性はもとより、直線性に優れ、高精度で信頼性の高い温度計として白金温度計はすでに確立されているわけで、さらに拡張して高温の1300 K程度まで標準化されようとしている⁵⁾のが現状である。ところでこの種の標準白金温度計は現在、カプセル型とステム型の2種類の形で市販されている⁶⁾。通常、前者は室温以下で、後者は90 K以上で使用される。一方、われわれの実験のように温度計を取り付けた試料容器に断熱性が要求される場合には、使用できるのはカプセル型のものに限られる。

そこで本研究の目的は当初、つぎの2点であった。

- ① 少なくとも70 K~700 Kで使用可能なカプセル型の標準白金温度計を製作すること

* Contribution No. 55 from Chemical Thermodynamics Laboratory

** 大阪大学理学部化学熱学実験施設：豊中市待兼山町1-1 〒560
Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, 560 Japan

② これに対し校正を行うことによって、温度計の特性を評価すること

ところで熱容量測定の実験では、いったん決定した試料容器の熱容量値はできる限り変えずに使用するために、装着した温度計を取り外すことはあまりない。したがって再校正を行う機会も少ないという事情がある。そこで加えて、

③ 熱量計の内部で、必要な温度定点を実現すること

④ 熱容量測定で実際用いる測定器を使って温度計の校正を行うこと

を試みた。その結果、自動化のすう勢にあって最近普及している交流ブリッジを用いて校正した場合の問題など、これまであまり注目されなかった校正上の問題点についても知見をうることができた。

2. 白金温度計の試作

市販の低温用カプセル型の白金温度計が高温で使用できない理由はつぎの3点による。

① リード線取り出し部の耐真空シールが鉛ガラス製であるため、たとえその軟化点(約700 K)以下で使用するとしても、昇温によって破損する危険性があること

② 熱伝導特性をよくするためにカプセル内には通常、室温で大気圧のヘリウムガスが封入されているが、高温では酸素不足が原因となって白金の酸化状態に変化が起り、抵抗値がドリフトすること

③ 低温用であるために素子作成後の熱処理は全く行われておらず、高温にするとアニール効果が現われてドリフトすること

しかしながらシール材を除けば、たいていの場合1300 K程度に十分耐える材料ばかりで素子は構成されている。そこで今回の試作においては、素子本体に低温用のものをそのまま使い、シール部を別材料に代え、封入ガスと熱処理条件を高温用に変更することとした。

2.1 素子内部の構造

使用した感温部は、千葉製作所製の低温用カプセル型標準白金温度計(Model R800-0)の中味である。溶融石英製で十字型の断面をもつ巻棒には溝が刻まれており、これに添ってコイル状にした白金線(線径80 μm)がさらにコイル状にしかも無誘導巻きにされている。原型はNBSで考案されたもので、ダブルコイル方式とよばれている⁷⁾。この方式を用いれば素子のインダクタンスを小さく抑えることができるため、交流による抵抗測定が精度よく行えるばかりでなく、外部からの電氣的、磁氣的ノイズによっても影響を受けにくくなる。ちなみに、使用した素子の残留インダクタンスは組立後1.0 μH であ

った。また感温部の白金線は、接着などによって巻棒に固定されてはならず、熱処理操作によっていわゆる無歪み状態にすることが可能である。

2.2 シール部

素子は白金製のカプセル(外径5 mm, 長さ43 mm)に納められ、測定用リード線(4本)を取り出す個所でシールされる。今回は、この部分に鉛ガラスの代りにCorning社製セラミック(マコール)を用いた。この材料は機械加工が容易であるほか気密性がよく、高温でも脱ガスが少ないという特長がある。さらに都合のよいことには、カプセルやリード線に用いている白金と広い温度範囲にわたって熱膨張率がほぼ等しく、使用時の温度変化によってもシール個所で破損する危険性が少ない。一方、セラミックと白金の接着にはセラミック表面をメタライズ加工した後ロウ付けする方式と、ガラスフリットを用いて溶着する方式がある。今回は簡単な後者の方法によった。大気圧の乾燥空気中でCorning社製ガラスフリット(#8602)を1250 K, 2時間処理して封着した。以上用いた材料によって限られる使用最高温度は1050 Kである。

2.3 熱処理

白金線をコイル状に整形して巻棒に装着すると、当然のことながら大きな歪み加わる。これを取り除くためには熱処理の操作が必要である。その結果どの程度歪みが緩和されたかは、抵抗値を追跡すれば見当がつく。ここでは273.15 Kでの値を目安とした。行った操作による抵抗値の推移をTable 1に示す。抵抗値の低下と安定化から判断して、線巻きによって生じた歪みは段階的な熱処理操作により次第に減少し、最終的に1173 Kの熱処理でほぼ取り除かれていることがわかる。しかしシール作業後、抵抗値はわずかながら再び上昇している。シール時にも熱処理は行われたはずで、新たな歪み加わったとは考えにくく、これは白金の化学的な汚染によるも

Table 1. Stability testing of the thermometer. After annealing for a shorter interval of heating, the thermometer resistance at 273.15 K was measured.

Processing or Treatment	R(273.15 K)
Wound and Formed	26.6437 Ω
Annealed at 1073 K for 1h	26.0111 Ω
Annealed at 1073 K for 6h	—
Annealed at 1173 K for 7h	25.9667 Ω
Annealed at 1173 K for 8h	25.9659 Ω
Sealed (at 1250 K for 2h)	25.9692 Ω
Annealed at 800 K for 2h	25.9692 Ω
Annealed at 800 K for 13h	25.9692 Ω

のと考えざるを得ない。原因としてセラミックを過熱したことによるガスの発生が考えられるが、HFやBF₃などフッ素化合物による可能性が強い。いずれにしてもわれわれの使用温度領域は当面70 K~700 Kであるから、再度800 Kで熱処理を行って、この範囲での安定性を調べた。その結果、これ以後抵抗値には全く変化がみられず、素子は安定であることがわかった。

3. 直流測定による校正実験

素子の安定性が確認されたので、温度校正を行う価値が生じたわけであるが、ここでの関心はとくに IPTS-68 における規格を満しているかどうかである。抵抗比が 1.3916 (JIS 規格) 程度ならば、安定性には少し欠けるが工業用素子として市販品が入手できるからである。

校正実験は計量研究所温度標準研究室において、既設の定点装置および測定装置を用いて行った。なお各国の標準研究所では、直流による抵抗測定で校正を行い標準供給しているのが現状である。

3.1 温度定点と測定装置

校正は酸素沸点(90.188 K)、水の三重点(273.16 K)、インジウム三重点(429.7791 K)および亜鉛凝固点(692.73 K)の合計4点において行った。このうち酸素沸点は比較校正⁸⁾であるが、その他は定点校正によって値付けた。またインジウムの三重点⁹⁾は IPTS-68 においては二次基準点であるが、ここでは水の沸点(373.15 K)に代る定点として採用した。その他は定義定点である。以上の校正で 90.188 K~965.88 K の目盛が作成できるわけであるが、われわれの経験によれば低温側については 70 K 程度まで外挿手法を用いることができ¹⁰⁾、熱容量測定に有意な誤差をもち込まないことがわかってい

る。抵抗測定には Leeds & Northrup 社製の直流ブリッジ Mueller Bridge G-3 を用い、測定電流は 1 mA とした。なお、抵抗値は 1977 年電総研日盛に準拠している¹¹⁾。温度計にはリード線としてセラミック被覆(厚み 20 μm)された銀線(線径 0.125 mm)を取り付け、一端を封じたパイレックス製ガラス管(外径 6 mm)に入れ、これを各温度点に挿入した。インジウムおよび亜鉛の定点装置¹²⁾には約 700 g の金属が定点物質として用いられているが、凝固過程でみられるプラトー領域で校正した。水の三重点での校正は R(273.15 K) を求める以外に、温度計の安定性をチェックする目的で各温度点の校正実験前後で行った。

3.2 温度計の特性評価

まず R(273.15 K) の値は $(25.96917 \pm 0.00004) \Omega$ であり、800 K の熱処理によっても、各校正実験前後でもこの範囲内で安定であった。ここで、測定電流による自己

加熱に伴う温度上昇は 2.8 mK であった。この値は、同じく乾燥空気を封入したステム型白金温度計の場合と同程度であって、ヘリウムガスを封入したカプセル型の場合の 1.4 mK よりも大きい。厳密にはこの自己加熱分を補正すべきであるが、ここでは 1 mA での測定値をそのまま抵抗値として扱った。これは、温度目盛が抵抗比を用いて作成されるために誤差が相殺されてしまうからで、むしろ実際用いる測定電流下での値のほうが便利だからである。

つぎに W(373.15 K) の値であるが、1.392495 では IPTS-68 の規格限度上にあつた。最も純粋な白金では 1.3928 に達すると見積られており¹³⁾、IPTS-68 で許容される個体差は 373.15 K において約 75 mK 相当である。一方、さらに高温および低温部での特性を評価するために、最近計量研究所で校正されたステム型白金温度計 4 本(いずれも千野製作所製の Model R800-2)の結果¹⁴⁾と比較した(Fig.1)。図はステム型 4 本の W(T) の平均値からのずれ ΔW を各温度計についてプロットしたものである。また、各校正点間の曲線は IPTS-68 で指定されている補間式を用いたものである。ここで水の沸点に代る定点としては、インジウムの三重点よりもスズの凝固点を優先させた。これからわかるように、試作したカプセル型白金温度計は、すでに市販されているステム型のものと比較してとくに異常な温度特性は示さず、規格ぎりぎりではあるが当初目的とした標準温度計は一応完成したと考えることができる。

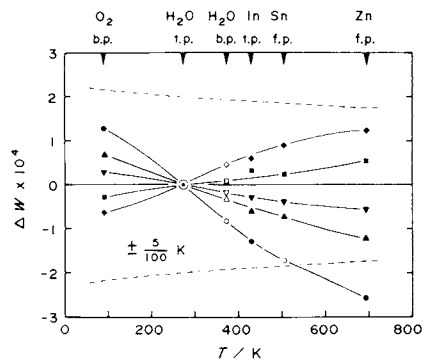


Fig. 1. Comparison of resistance ratios of our capsule-type platinum thermometer (●) and four stem-type standard platinum thermometers (▲, ▼, ■, and ◆). The observed resistance ratios are shown relative to the mean value obtained for four stem-type thermometers. Solid curves and open marks show the values calculated based on the IPTS-68 for each thermometer.

4. 熱量計内での交流測定による校正

通常、標準研究所で校正された温度目盛はそのままで使用される。しかしわれわれの場合、熱容量を交流ブリッジを用いて測定しているために、どの程度まで正確な抵抗値が再現できるか疑問である。

一般に、交流ブリッジでは実数部(抵抗成分)と虚数部(リアクタンス成分)について同時に平衡をとる必要があるが、最近の測定器では位相検波器が2個内蔵されており、リアクタンス成分による不平衡誤差信号がフィードバックされて自動的に平衡化するという方式のものが多い。その結果、検出器は1個で抵抗値は直読される。あるいは全自動のブリッジも市販されている。一方、抵抗温度計はリアクタンス成分をもたないのが理想であり、今回の試作温度計でもインダクタンスは小さくしてある。しかしリード線の抵抗、あるいは絶縁抵抗の低下など抵抗測定の確度に影響を与える因子は多く、なかでも浮遊容量による影響は交流測定の場合に特有で、しかも評価の困難なものである。

そこで交流測定を行う限り、その場で校正するのが最善であると考え、温度計を取り付けた熱量計内で定点校正を行うことにした。

4.1 測定装置

使用した測定器はH.Tinsley社製のResistance Thermometer Bridge (Type 5840)で、測定電流は1 mA、435 Hzである。なおブリッジ校正に用いた標準抵抗器は、H.Tinsley社製Wilkins型の交直両用の25 Ωのもの (Type 5694 A)で、やはり1977年電総研目盛に準拠している。この交流ブリッジではリアクタンス成分が自動補償されるが、大きくて補償しきれない場合には警告が発せられる。とくに被測定抵抗が大きい場合は条件が厳しく、例えば100 Ωの場合は3000 pF以下とされている。しかし実際試してみると、許容範囲内であっても0.01%程度(25 Ω型白金温度計では25 mKに相当)の誤差ができることがある。しかも直流値より見かけ上、大きくなることも小さくなることもあった。つまりリアクタンス成分が完全には補償されていないわけである。参考までに、われわれの装置では熱量計から測定器まで約8 mの同軸ケーブルで導いているが、リード線抵抗のほとんどは熱量計内部の銀線リードによるもので、700 Kでは約6 Ωある。また熱接触をとる目的で、シールド類にリード線を巻きつけている(一応、無誘導巻きにはしてある)ために、絶縁抵抗は必ずしもよくなく、とくに700 K近傍で急激に低下して1 MΩにも達する (Fig. 2)。

4.2 定点の実現

熱量計内での校正は、ガリウム、インジウムおよび亜

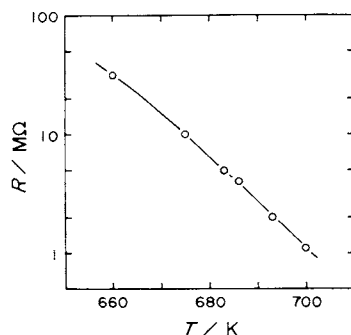


Fig. 2. Insulation resistance near 700 K in the calorimeter used.

鉛を用いて、いずれも三重点で行った。このうちガリウムの三重点(302.92406 K)は、水の三重点よりも安定性が優れているという点で最近注目されている^{15,16)}。また蒸気圧が低いために(沸点、2676 K)今回のようにインジウムや亜鉛など高温定点と共にセットできる点でも好都合である。

実験の手法は、すでに低温域で行ったもの¹⁷⁾と同様で、断熱下で融解を数回のステップに分けて行い、それぞれの点で熱平衡に達した時の温度計の抵抗値を測定し、融解曲線を求めるものである。この方法によれば試料純度も決定できる。

三重点セルは、外径5 mmのパイレクス製ガラス管に高純度金属を約0.15 cm³入れ、真空下で融解脱ガスした後、ヘリウムガス13 kPaと共に封じただけの小型で簡単なものである。ここで三重点温度に対する圧力の影響は無視できる。いずれの試料についても融解途中では、加熱終了後100分~120分で平衡に到達したが、熱処理による効果を調べるために一晩(約13時間)置く実験も別に行った。その結果、これらの金属では熱処理による変化はみられないことがわかった。実験に用いた試料は、三菱金属製のガリウム(公称純度99.99999%)およびインジウム(99.9999%)とCominco社製の亜鉛(99.9999%)である。熱測定より求めた融解に伴う潜熱量と試料純度をTable 2にまとめる。また、得られた融解曲線をFig. 3~Fig. 5に示す。

Table 2. Triple point temperatures and characteristics of the triple-point cells used for the calibration performed in the calorimeter.

	Ga	In	Zn
T _{t.p.}	302.92406 K	429.7791 K	692.7257 K
Reference	16)	3)	3)
Latent Heat	77 J	33 J	119 J
Purity	99.99993%	99.9994%	99.9987%

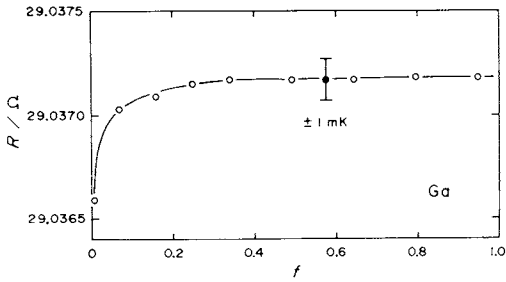


Fig. 3. The melting curve of gallium obtained by intermittent melting method. The thermometer resistance was measured 100 or 120 minutes (○) and 13 hours (●) after heating was off. The fraction melted f on the abscissa was calorimetrically determined.

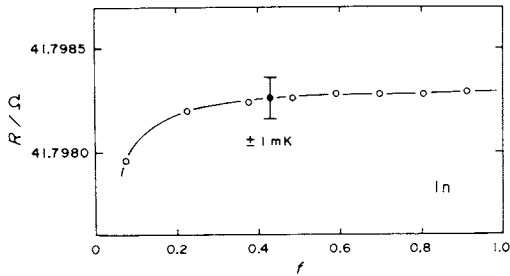


Fig. 4. The melting curve of indium. Experimental procedures are identical to those described in Fig. 3.

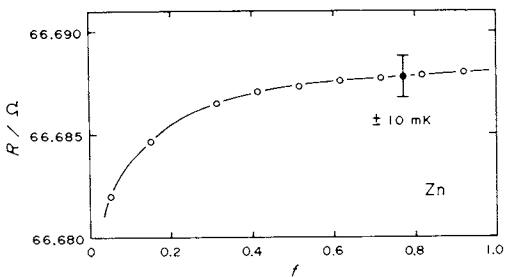


Fig. 5. The melting curve of zinc. Experimental procedures are identical to those described in Fig. 3.

5. 校正結果の比較と考察

交流測定による校正の結果得られた目盛(T_{AC})と直流による目盛(T_{DC})とを比較して、両者にどれだけ差がみられるかを Fig. 6 にプロットした。定点における差は亜鉛点において最大で 30 mK あった。なお酸素沸点については、熱量計内で定点を実現するのが困難なこと、この温度で被測定抵抗やリード線抵抗が小さくしかも絶縁抵

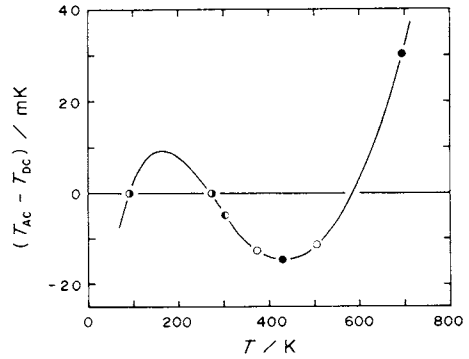


Fig. 6. Difference between the scale obtained using an a-c bridge and that obtained using a d-c bridge. Filled circle shows that the calibration was performed at the fixed point by using both a-c and d-c bridges. Half-filled circle shows that the calibration was performed either only by a-c bridge (◐) or only by d-c bridge (◑). The curve and open circles are obtained based on the IPTS-68.

抗が十分大きいことなど、交流測定でも問題は少ないと考えたので直流校正値をそのまま用いた。また図の曲線は、IPTS-68 で指定された内挿法によってそれぞれ作成した目盛の差である。つまり、すべて温度計の抵抗特性に置き直した場合の結果である。ちなみに交流測定では $W(375.15 \text{ K}) = 1.392543$ であった。

一方、各定点自身はいずれも 1 mK よりよい精度で実現されたと推定できるので、目盛の差は測定法と測定環境によるものと考えべきである。まず 700 K 付近であるが、熱量計内で絶縁が悪くなるのが原因で、見かけ上 $T_{AC} > T_{DC}$ になったと考えることができる。実際の観測値から電氣的リークによる誤差を見積ると、亜鉛点において 21 mK 相当となり、測定された差の 2/3 は説明できる。しかし、インジウム点では絶縁抵抗が十分高く、しかも $T_{AC} < T_{DC}$ で逆向きになっている。また、ガリウム点や水の三重点の結果とも滑らかにつながる。こうしたことから考えると、交流ブリッジで完全には補償されなかった浮遊容量などリアクタンス成分が原因であるとするのが自然である。周波数可変の交流ブリッジを用いて、とくに 20~30 Hz 程度のきわめて直流的な交流で測定を行えば、原因の詳細が明らかになるかもしれない。いずれにしても、われわれは熱容量測定の際に、このようにして「その場校正」から求めた T_{AC} 目盛を用いているが、以上の結果からして、白金の個体差によって生じるとされている IPTS-68 の補間誤差¹⁸⁾ 数 mK を含めて、10 mK よりよい正確度で温度の絶対値が校正できたと評価することができる。

つぎに、 $(T_{AC} - T_{DC})$ が作りだす熱容量値の見かけ上の差を見積った(Fig.7)。つまり、直流校正値をそのまま用いて熱容量を求めてしまった場合の誤差であるが、70 K~700 Kの領域では両端で大きく0.04%に及ぶことがわかる。ところで、これまで国際温度目盛が提案される場合には、「熱容量測定に対して0.1%より大きい系統誤差をもち込まない構造をもった目盛」というのがひとつの目安となって議論されてきた¹⁹⁾。今回の結果は、この意味では許容範囲内とすべきである。しかし、だからといって交流によるその場校正が無意味なわけでは決していない。温度計や熱量計の構造を含めた測定の条件、あるいは交流ブリッジの方式によっては、これ以上の誤差が生じる可能性は十分あると考えられるからである。このように温度目盛だけから見込まれる熱容量に対する誤差を調べておくのは、十分意味のあることであろう。またこれとは別に、今回の三重点セルを用いた熱量計内での校正法は、温度計の再校正を行う場合に有効なものとなるだろう。

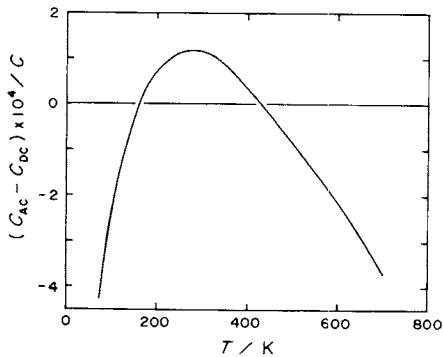


Fig. 7. The error in heat capacity caused by an AC measurement of the thermometer resistance.

6. 結 論

70 K~700 Kの範囲で行う高精度熱容量測定に使用できるカプセル型の白金抵抗温度計を試作した。安定性を調べ、校正を行った結果、 IPTS-68 で指定されている標準温度計としての性能を備えていることがわかった。また、熱量計内でのその場校正や再校正を行う場合

に有用な方法として、金属の三重点を用いた定点実現法を示した。さらにこれを利用した校正の実際例を示すことにより、交流ブリッジを用いた場合に問題となる温度目盛の誤差について評価することができた。

最後に、白金温度計を試作するに当り有益な助言を頂いた計量研究所主任研究官の沢田氏、千野製作所の天野、小林両氏に深く謝意を表します。とくに沢田氏には、標準温度校正装置と未発表データを提供して頂いた。ここに御礼申し上げます。

文 献

- 1) A. Inaba, *J. Chem. Thermodyn.* (印刷中)
- 2) 千原秀昭, 稲葉 章, *低温工学* **10**, 84(1975)
- 3) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia* **5**, 35 (1969)
- 4) The International Practical Temperature Scale of 1968, Amended Edition 1975, *Metrologia* **12**, 7 (1976)
- 5) S. Sawada, T. Mochizuki, "Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry" **4**, 919, Instrument Society of America, New York (1972)
- 6) Platinum Resistance Thermometry, NBS Monograph 126 (1972)
- 7) C. H. Meyers, *J. Res. NBS* **9**, 807 (1932)
- 8) 望月 武, 沢田重明, *応用物理* **37**, 157(1968)
- 9) 沢田重明, 計測自動制御学会論文集 **18**, 385(1982)
- 10) 稲葉 章, 未発表
- 11) 稲葉 章, 三井清人, *低温工学* **14**, 128(1979)
- 12) 望月 武, 三井清人, *中央計量検定所報告* **9**, 7 (1960)
- 13) R. J. Berry, *Can. J. Phys.* **41**, 946 (1963)
- 14) 沢田重明, 未発表, 私信
- 15) H. E. Sostman, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 127 (1977)
- 16) B. W. Mangum, D. D. Thornton, *Metrologia* **15**, 201 (1979)
- 17) 稲葉 章, *熱測定* **7**, 4(1980)
- 18) S. D. Ward, J. P. Compton, *Metrologia* **15**, 31 (1979)
- 19) 稲葉 章, *熱測定* **7**, 73(1980)