

高温における白金抵抗温度計の  
銀導線からの汚染

稲葉 章\*\*, 藤井 均\*\*, 崎山 稔\*\*

(昭和58年7月28日受理)

Contamination Phenomena in Platinum Resistance Thermometer  
Caused by Its Silver Leads at High Temperatures\*

Akira Inaba\*\*, Hitoshi Fujii\*\* and Minoru Sakiyama\*\*

Contamination of a platinum thermometric sensor at 700 K was investigated by resistance measurements, which seemed to be caused by its silver leads. The behavior of resistance change observed under vacuum and subsequently under an atmosphere of dry air is accounted for by the following successive mechanisms: [1] migration of silver on the surface of platinum wire, [2] oxidation of the silver, and [3] alloy formation of platinum and silver. A practical counterplan against such contamination is given.

## 1. 緒 言

白金抵抗温度計は、きわめて安定で再現性に優れており、低温熱容量測定ではヘリウムガスを封入したカプセル型のものを用いて、1 mKよりよい正確さで温度測定が行われている。最近われわれは、中高温域でも同程度の正確さで使用できるカプセル型白金温度計を試作し、満足できる結果を得たが<sup>1)</sup>、これらはいずれも白金素線とその雰囲気をうまく制御することによって高度に安定化させた結果得られたものである。

これに対して小型で簡単に入手できるいわゆる工業用白金抵抗測温素子は、カプセル型のものに比べ白金の純度や歪みについての特性が一般に劣り、また、たいていの場合感温部がシールされておらず、雰囲気によって汚染されやすい構造もっている。このような理由から、この種の素子は精密測定には向かないとされてきた。しかしながら熱量計のマイクロ化が要求されている昨今、温度計の軽量化も不可欠な状況になりつつある。

そこで、温度測定の絶対値については10 mK程度の誤差を覚悟するとしても、熱容量測定の正確さだけは確保できるような、つまり比較的短期間の安定性については保証されるような素子が市販品のなかにはないかどうか調査してみた。ここに示すのはその可能性をもった素子のひとつであるが、ここでは素子の特性よりもむしろ取り扱いに関する問題点を指摘する。

発端は、たまたま導線として使用した銀線によって、高温で白金素子が汚染されたという予想しなかった結果で、これは本来の目的からすれば失敗例に属するものである。しかしながらこれまで指摘された例がなく、しかも銀線は中高温域ではむしろ推奨されてきた導線である。そこで、この種の素子を扱ううえでの技術情報のひとつになりうると考え、あえてここに報告する次第である。また、ここで観測された現象には興味深い点がいくつかあるので、そのメカニズムについても簡単に考察してみた。なお、現在われわれはこのトラブルを解決し、中高温域の熱容量測定に満足な状態で使用している。

## 2. 実験と結果

抵抗素子への目盛づけには、熱量計を用いたその場校正の方法<sup>1)</sup>と、熱量計外での校正を併用した。

## 2.1 装置

熱量計としては、すでに報告した中高温域熱容量測定装置<sup>2)</sup>を用いた。ただし、試料容器には新しく銀製の小

\* Contribution No. 63 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

型セル(内容積約  $8 \text{ cm}^3$ )を使用した。較正はすべて定点を用いて行ったが、熱量計内では既報のガリウムおよび亜鉛の三重点セル<sup>1)</sup>を、熱量計外では水の三重点セルを用いた。抵抗測定はH. Tinsley社製交流ブリッジ(Type 5840)で行った。測定電流は435 Hz, 1 mAである。

## 2.2 白金抵抗素子

用いた素子はSDL社製の50Ω型のもので、白金導線(直径0.15 mm)2本をもち、直径0.9 mm, 長さ15 mmのアルミナセラミック保護管にスパイラル状にして素線が納められたものであるがシールはされていない。素線径は15  $\mu\text{m}$ で標準温度計の場合(例えば80  $\mu\text{m}$ <sup>1)</sup>)に比べてかなり細く、素子全体は小型軽量(約40 mg)である。カタログによれば、素線の80%が無歪み状態にあるとされ、JIS規格(0.15級)を満たし、抵抗比 $R(373.15 \text{ K})/R(273.15 \text{ K})=1.3916$ である。

温度換算を簡単にする目的で、素子2個をあらかじめ並列接続し25Ω型とした後、白金導線4本を取り出した。実験にはA, B, C3組の素子を用いた。このうち素子BおよびCでは、各端子から約5 mmのところセラミック被覆された銀導線(直径0.125 mm)にかえ測定器まで導いた。また素子Aは、現在70~700 Kでの熱容量測定に使用中のものであるが、白金と銀導線の間にニッケル線(直径0.10 mm)を約5 mmだけ挿入した。なお接続はすべてスポット電気溶接によった。

熱量計内での較正においては、素子が真空中にさらされるため熱接触状態が問題となるが、素子に1 mAの測定電流を通じた場合の自己加熱の大きさからこれを評価した。その結果、300 Kで6 mK, 700 Kで20 mK相当であり、素子の熱容量が小さいことを考えれば素線と試料容器の熱接触状態は良好であると判断できる。なお素子および導線の絶縁抵抗は真空中、700 K以下において100 MΩ以上であった。

## 2.3 ヘリウムガス雰囲気中での安定性

素子Aを用いて、まずヘリウムガス雰囲気中において700 Kでアニールした場合の安定性を調べた。水の三重点で測定後、一定時間アニールし、再び三重点でチェックする方法を繰り返して行った。結果を $R(273.15 \text{ K})$ の値でFig.1に示す。10時間におよぶアニールの間に温度サイクルを5回行ったが $\pm 20 \text{ ppm}$ 内で安定であった。

## 2.4 乾燥空気雰囲気中での安定性

素子Bでは、同じ方法を用いて800 Kでのアニールを乾燥空気中で行った場合の安定性を調べた。やはり $R(273.15 \text{ K})$ で評価したところ、抵抗値は+20 ppm/hでドリフトすることがわかった(Fig.1)。

## 2.5 真空中での汚染

問題の汚染は、素子Cを熱量計内で較正している際に

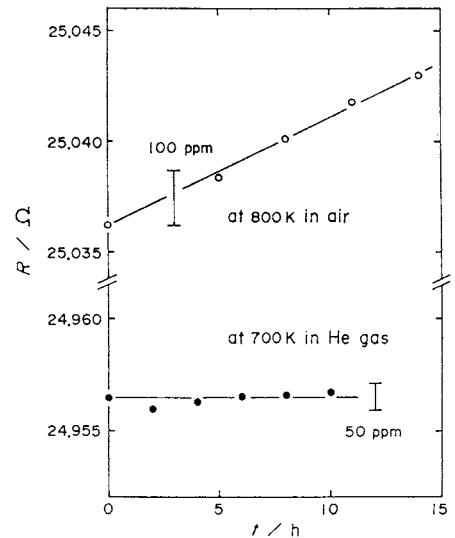


Fig. 1. Stability test of platinum thermometer sensors A (●) and B (○) under the atmosphere of helium gas and of dry air, respectively. Resistance values at the ice point are plotted against the total holding times at each indicated temperature.

みられた。まずガリウム三重点(302.924 K)で較正後、昇温して亜鉛の三重点(692.726 K)で較正した。すでに報告したように<sup>1)</sup>、いずれの定点も1 mKよりよい正確さで実現されているはずであるが、亜鉛点において抵抗値の低下が観測された。そこでこの変化を追うために、その後は両定点での較正に加え、(700 $\pm$ 10) Kでアニールを行った。合計151時間この温度に保ち、この間にみられた抵抗変化をガリウム三重点での較正值から見積った $R(273.15 \text{ K})$ で表した(Fig. 2, (1))。また $R(692.726 \text{ K})$ の値を比較のためにFig. 2に挿入してあるが、 $R(273.15 \text{ K})$ に比べ縦軸を1/2.565だけ縮小して目盛ってある。この比は、標準温度計でふつうみられる抵抗比である。

熱量計内、つまり真空中でのアニール実験の後、素子を一旦室温の空気中に取り出し2日間放置した。つぎに乾燥空気中で再び700 Kでのアニールを繰り返す、水の三重点を用いて $R(273.15 \text{ K})$ の変化を調べた。結果はFig. 2に示すように、抵抗の急激な回復(2)と、引続いて起こるドリフト(+45 ppm/h)として観測された(3)。以上の全アニール実験の前後で、純度の目安となる残留抵抗比 $R(273.15 \text{ K})/R(4.2 \text{ K})$ を測定したところ、1335から1263に低下していることがわかり、素線の劣化が裏づけられた。

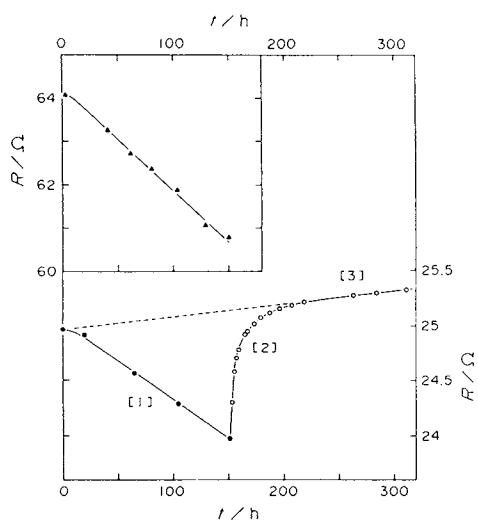


Fig. 2. Contamination of sensor C under vacuum (● and ▲) and subsequently under an atmosphere of dry air (○). Resistance values at the ice point and at the triple point of zinc are plotted against the total holding times at 700 K. For the bracketed figures, see Fig. 3.

### 3. 考 察

#### 3.1 素線の機械的な歪み

素子Aの実験結果から、素線はすでに高温で、しかもおそらく不活性ガス雰囲気下で十分アニールされているものと推定できる。また、カプセル型標準温度計に比べると安定性はやや劣るが、この素子の歪みはかなり除かれていると考えられる。

#### 3.2 白金線の表面酸化

多結晶白金線の表面酸化現象については、Berryによって詳しく調べられている<sup>3~8)</sup>。素線径75~100μmの標準温度計を、例えば酸素分圧5~11kPaの雰囲気下でアニールすれば、723Kで+(1~8)ppm/h程度のドリフトがみられること<sup>7)</sup>、500K以下の温度では酸化層が成長しにくく、800K以上では逆に酸化物が分解しはじめるため抵抗の増加は認められないこと<sup>8)</sup>などがわかっている。今回調べた素子は素線が細いために受ける影響が大きく、標準温度計の場合に比べて大きな抵抗変化が観測されたものと考えられる。素子Bの抵抗増加から見積った酸化膜厚は、14時間のアニール後において1nmであるが、これまで報告された例では90nmまで確認されている<sup>9)</sup>。

#### 3.3 銀拡散による汚染のメカニズム

素子Cでみられた抵抗の減少を説明するメカニズムはごく限られる。アニール開始直後を除いてほぼ時間対

して直線的に、しかも大きく減少するのが特徴であるが、素子Aの実験からも歪みの緩和という可能性はまずない。素子Bの実験から、白金表面の酸化物が分解することはないと思われ、1mPa程度の真空下で気相から汚染を受けたとも考えにくい。実際、素子Aは同じ真空雰囲気下でその後使用しているが安定している。そこで導線として用いた銀が白金素線に流入するというメカニズムを考えた。以下では仮にそうだととして、今回の実験結果がどう理解できるか考察する。

銀が拡散して素線に侵入するとしても、合金を形成してしまえば抵抗増となって表われるはずである。そこで第一段階として、銀が白金線の転位や粒界に沿って速く拡散すると考え、しかも純銀に近いかたちで白金表面に偏析するというメカニズムを考えた(Fig.3, [1])。結果的にはあたかも白金線に銀メッキを施したかのように、表面に一樣に分布し電気的には並列になると考える。このとき観測された抵抗の極小値(アニール時間151時間後)を説明するには、銀の膜厚が24nmであればよいことになる。

第二段階では、このように銀で表面が汚染された素線を空气中にさらすことによって、銀の酸化が始まると考える(Fig.3, [2])。アニール時間に対して抵抗が対数的に増加する挙動は、白金の表面酸化の場合<sup>5,8)</sup>とよく似ている。ただ実際のアニール温度は700Kであり、バルクの銀では500K以上でむしろ酸化物の分解が起こるとされている。これに対しては、この程度の薄膜ではバルクとは違って表面が活性化していることが予想され、表面酸化の促進もありうると考える。実際、白金表面では同様の現象が観測されている<sup>9)</sup>。

このようにして拡散した銀がすべて酸化物となり絶縁

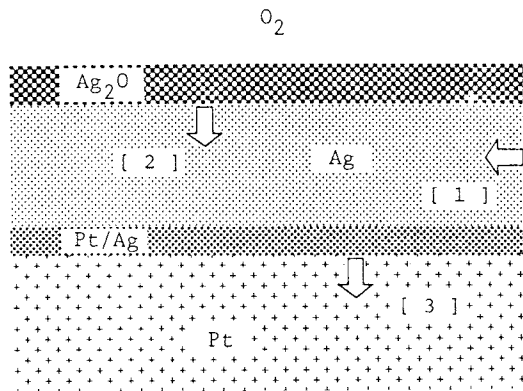


Fig. 3. Possible mechanisms of the contamination phenomena; [1] migration of silver on the surface of platinum wire, [2] oxidation of the surface silver, and [3] alloy formation of platinum and silver.

体として振舞えば、測定される抵抗は次第に最初の値に戻るはずである。ところが実際には初期値より大きな抵抗を示し、しかも直線的な増加傾向がみられる (Fig. 2, (3))。このドリフトは、素子 B でみられた白金の表面酸化によるものの 2 倍以上である。また、これをアニール時間零へ外挿すれば初期値に一致する。これらの事実、銀が白金内部に拡散して合金化するというメカニズムが存在することを示しており (Fig. 3, (3))、しかもこの拡散がアニール初期の段階からすでに起こっていることを示唆している。

以上考察した汚染のメカニズムのなかには、単純化しすぎ説明にいくぶん無理があるものもある。実際はもっと複雑であると思われる、さらに確かな議論を行うにはより詳細な実験が必要となろう。

### 3.4 銀導線によって汚染されない方法

素子 A では、白金と銀線の間ニッケル線を挿入した。いまのところメカニズムは不明であるが、銀の拡散を防ぐ方法としては効果的である。また素子 B の実験から、一旦表面酸化が起こった白金には銀は拡散しないことがわかるが、メカニズムに何らかの表面状態が関係しているのかもしれない。

通常、標準温度計では金または白金の導線、工業用のものにはニッケル導線が用いられる。しかしニッケルは 633 K にキュリー点をもち、しかも抵抗率が大きく導線としては適当でない。一方、銀はこうした欠点がなく、比較的安価で、セラミック被覆した細線が市販されており使いやすい。抵抗測定を行う場合、導線の抵抗を最小限に抑えたいこともあって、ここで用いた方法は少々手

間ではあるが有効なものとなろう。

## 4. 結 語

白金抵抗温度計を高温で用いる場合に、これまで銀導線を使用することはあっても真空中であることはまれで、またおそらく精密測定されることもなかったために、ここに示したような導線からの汚染は見過ごされてきたのであろう。シールされていない工業用の白金抵抗測温素子では、雰囲気汚染源となる場合がしばしばあるが、さらに用いる導線にも注意が必要であることをここでは指摘した。とくに素線径が細いものでは汚染の影響が大きく、精密測定に利用しようとする場合にはその取り扱いに細心の注意が必要である。ここで考えた汚染のメカニズムがもっと詳細に解明されれば、より効果的かつ根本的な対策ができるかもしれない。

## 文 献

- 1) 稲葉 章, 熱測定 **10**, 97 (1983)
- 2) A. Inaba, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 1137 (1983)
- 3) R. J. Berry, In *Temperature Measurement of 1975. Conference Series No. 26* (Institute of Physics, London, 1975), p99
- 4) R. J. Berry, *Can. J. Chem.* **55**, 1792 (1977)
- 5) R. J. Berry, *Surface Sci.* **76**, 415 (1978)
- 6) R. J. Berry, *Comité Consultatif de Thermométrie* (1978), CCT/78-4
- 7) R. J. Berry, *Comité Consultatif de Thermométrie* (1980), CCT/80-22
- 8) R. J. Berry, *Metrologia* **16**, 117 (1980)