解 説

低温における白金抵抗温度計

望 月 武

計量研究所 東京都板橋区加賀 1-10-4

(1968 年 5 月 11 日受理)

Platinum Resistance Thermometry at Low Temperature

Takeshi MOCHIZUKI

National Research Laboratory of Metrology, 1-10-4 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo

(Received May 11, 1968)

Present situation of temperature measurement by means of platinum resistance thermometers below 0°C is described. After a short note on available equipment, the method of representing the relationship between the resistance and thermodynamic temperature is dealt with. Above the triple point of hydrogen, the extension of the International Practical Temperature Scale below 90°K and its improvement above 90°K are referred to, and a method of obtaining the temperature from a reference table such as CCT-64 and calibration at several thermometric fixed points, which has been proposed at the Comité Consultatif de Thermométrie, is described. Below the triple point of hydrogen down to helium temperatures, the resistance-temperature relationship of platinum is discussed.

1. 緒 言

白金抵抗温度計は、 1100°C の高温から液体ヘリウム温度まで使用することのできる二次温度計である。これを用いることの利点は、これが温度標準を具現する温度計として研究され使用されてきたため、熱力学的温度値と関係づけるのに有利であること、および国際的に一般性のある温度値を与えることである。

二次温度計であることは、気体温度計などの熱力学的温度を与える一次温度計によって、抵抗-温度の一般的な関係がよく調べられていることを必要とする。そのほか精密な測定のため必要な条件が最もよく調査されており、使用法が確立しているのは、 630°C ～ 183°C の範囲であって、国際実用温度目盛¹⁾(以下 IPTS と略記する)を構成している。最近の研究が進み、 1100°C の高温まで安定な温度計が作れることがわかってきて、抵抗と温度の関係について研究が行なわれている。 $90^{\circ}\sim 10^{\circ}\text{K}$ では IPTS₂ を 90°K 以下に拡張

するために白金温度計の研究が進行しており、結論に達するのも間近いと思われる。 10°K 以下については、その感度 (1°K 当りの抵抗変化) がきわめて小さく、標準温度計としての使用は考えられていないが研究は少ないが、有効である場合もある。

2. 温度計と測定装置

白金抵抗温度計の形には、感温部分である白金線がガラスなどの長い保護管の中に抵抗測定用の導線とともに封入されているもの(以下ガラス・ステム型と呼ぶ)と、白金などの小型のカプセルの中に封入されており、導線は温度計の外で任意に接続して用いるもの(カプセル型²⁾)とが用いられている。ガラス・ステム型は 600°C 位の高温まで、カプセル型は通常 100°C 以下で用いられる。低温測定のためには、カプセル型の方が都合がよい場合が多い。接触法による温度測定の誤差は、測定対象物と感温抵抗線の熱平衡の不十分から生ずる。導線からの熱流と測定電流による発熱とは、

第1図 抵抗および感度曲線

熱接触によって定まる温度差を生ぜしめるだろう。カプセル型の場合には、ガラス・ステム型の場合に比して、熱接触も改善されているし、また導線からの熱流も少なくすることができる。

第1図に、温度-抵抗の関係と感度とを示した。

以下、 R_0 を 0°C における抵抗値とし、

$$W(T) = R(T)/R_0 \quad (1)$$

を還元抵抗 (reduced resistance) と呼ぶこととする。

温度が 50°K 以下になると感度は急速に減少する。 20°K 、 10°K 、 5°K ではそれぞれ 0°C の値の 0.18, 0.03, 0.01 の程度になる。

抵抗値の安定性は、感度が大きいところでは 0.0001°K の温度差を検出するのに十分である。しかし温度が低くなると、必ずしも十分とはいえない。たとえば、Berry³⁾によれば、残留還元抵抗 (0°K の W) の値には $(1\sim 20) \times 10^{-7}$ /年の変化が見られている。これは 5°K では $(0.003^\circ\text{K} \sim 0.05^\circ\text{K})$ /年の変化に相当して相当大きい。しかしこの変化も、近似的にMatthiessenの法則で考えて、 0°C の抵抗値には $(0.00003^\circ\text{K} \sim 0.0005^\circ\text{K})$ /年に相当するだけの变化しか生ぜしめないことになり、ほとんどの場合検出が困難な量である。

抵抗測定には、主として直流による方法が用いられてきた。低温度測定のための温度計は 0°C で数十 Ω のものが多い。 25°K のものは 50°K 以上の温度では 1°K 当り約 0.1°K の変化を生じ便利である。 273°K で、 $\pm 0.0001^\circ\text{K}$ の精度で測定するには、 0.4×10^{-6} の相対精度が必要である。ホイートストン・ブリッジによるミューラーブリッジ⁴⁾ またケルビンブリッジによるスミス・ブリッジ⁵⁾ はこの目的のために適している。これらは 0.00001°K ほどのダイヤル式の可変抵抗器から成っている。ミューラーブリッジ G-4 型は、 $1 \times 10^{-6}^\circ\text{K}$ のダイヤルを有し、感度が小さい低温度の測定に適している。低温度の場合には、たとえば 20°K で W は 0.004 の程度であり、 0.001°K は W の値で 0.8×10^{-6}

に相当するから、 2×10^{-4} の相対精度があればよいことになり、電位差計⁶⁾によって測定することができ。電位差計は、導線の抵抗に比して小さい値を測定する低温の場合有利である。

近年、精密な可変比変成器の製作ができるようになり、これを用いた交流ブリッジによる測定法が、開発された。これは、抵抗によるブリッジのアームよりも安定であるという有利さをもっている。

3. 抵抗と温度の関係

抵抗値から温度を求めるために必要な $W-T$ 関係は気体温度計によって測定して得られる。これは最も直接的な方法であるが、次のような間接的な方法がとれると都合がよい。

もし完全に性質の等しい白金温度計を作り得るとすれば、それらの中の1個に対して、気体温度計を用いてその $W-T$ 関係を測定しておけば、他のものに対してもその $W-T$ 関係はそのまま利用できる。しかし実在の温度計に対しては、その $W-T$ 関係は、個々に異なっている。ある特定の温度計に対する W を、 W_S 、任意の温度計に対する W を W_X とすると、

$$W_X(T) = W_S(T) + \Delta W_{X,S} \quad (2)$$

$$\text{ただし } \Delta W_{X,S} \equiv W_X(T) - W_S(T) \quad (3)$$

である。任意の2個の温度計 1, 2 の間の ΔW について、 C_1 および C_2 を1および2に固有の特性定数または定数群であるとして、

$$\Delta W_{1,2} = W_1(T) - W_2(T) = F(T, C_1, C_2) \quad (4)$$

の関係が成り立つことがわかれば、温度計 X と S とに対して (4) を適用して、

$$\Delta W_{X,S} = F(T, C_X, C_S)$$

が求められ、(2) によって $W_X(T)$ を知ることができる。

定数群 C_X の値の決定は、温度定点群での $\Delta W_{X,S}$ を実測して (温度計の Calibration, 目盛定め) 行なえることがよい。

このような $W-T$ 記述法を得るために必要な事項は次の (i) (ii) である。

(i) $W_S(T)$ の決定—正しい熱力学的温度の測定が必要

(ii) $\Delta W_{1,2}$ の一般的な形を求めること—これには多種多様の温度計を相互比較して、 ΔW を実測し解析すればよい。

実際 90°K 以上の IPTS では、この方法で $W-T$ 関係を記述している。

3.1 0°C～-183°C の IPTS

90°K 以上には IPTS がある。これでは、IPTS による温度値 $t^{\circ}\text{C}$ は、白金抵抗温度計の W から、

$$W \equiv R_t/R_0 = 1 + At + Bt^2 + C(t-100)t^3 \quad (5)$$

の関係から求められる。

(5) において $C=0$ とおいた式

$$W \equiv R_t/R_0 = 1 + At + Bt^2 \quad (6)$$

は、0°C～630°C の IPTS による温度 $t^{\circ}\text{C}$ を与える。

(5) および (6) 式の A, B および R_0 は水の三重点 (0.01°C), 水の沸点 (100°C), 亜鉛の凝固点 419.505°C) または硫黄の沸点 (444.6°C) の測定から (6) 式により決定する。(5) の C は酸素沸点 (-182.97°C) の抵抗値から決定する。

(5) 式は、前述の ΔW が

$$\Delta W = F = (A - A_s)t + (B - B_s)t^2 + (C - C_s)(t - 100)t^3$$

で、また $W_s(T)$ が

$$W_s(T) = 1 + A_s t + B_s t^2 + C_s(t - 100)t^3$$

で表わされる場合に相当しており、このような表現では、特定の温度計 S の指定は不要である。

このような方式できめられる温度値の精度は、二つの観点から考えねばならない。第1は、(5) から計

算される温度の一義性 (多数の白金で同じ温度を測定したとき、得られる温度値の一致の程度), 第2は, その熱力学的温度との差である。目盛の一義性については, Barber⁹⁾ の実験によれば, α の値が 0.0039215～0.0039265 の8個の温度計は, $\pm 0.003 \text{ deg}$ で相互に一致した温度値を与えている。

熱力学的温度との差は, 気体温度計による精密測定を必要とし, 実験は困難であつたが, 最近になって, IPTS の誤差を明らかにするに足るデータがそろってきた。酸素沸点の最近の結果を第1表にあげる。これらの結果を検討した 1967 年の国際度量衡委員会測温諮問委員会 (以下 CCT と略す) は, $90.188^{\circ}\text{K} \pm 0.01^{\circ}\text{K}$ を採用することにした。第2図には, 最近行なわれた (英) National Physical Laboratory (NPL)⁹⁾, (ソ連) 物理工学電波工学計測科学研究所 (PRMI)¹⁰⁾, (カナダ) National Research Council (NRC)¹¹⁾ で行なわれた測定結果と, 1935 年に部分的に行なわれた (オランダ) Kamerlingh Onnes Laboratory (KOL)¹⁴⁾ の結果とが示してある。これらの結果は $\pm 0.01^{\circ}\text{K}$ では互いに一致しており, IPTS は最大 0.04°K におよぶ誤差 ((5) 式の誤差) と, 1 deg の大きさに約 0.1% の誤差があることを示している。熱力学的な諸測定に

第1表 酸素沸点の熱力学的温度

研究所	測定者	年	T_{O_2}	
			Original	CCT 1967 での値
NPL	Barber ⁹⁾	1962	90.177	} 補正 → 90.187
	Barber <i>et al</i> ⁸⁾	1965	90.182	
PRMI	Orlova <i>et al</i> ¹⁰⁾	1966	90.165	— 補正 → 90.181
NRC	Preston-Thomas ¹¹⁾	1967	90.190	90.190
計量研	望月ほか ¹²⁾	1967	90.1948	90.195
平均値			90.188	
誤差の評価			± 0.010

第2図 IPTS と熱力学的温度との差の測定

は、これら IPTS の誤差を考慮しなければならない。
IPTS の改善の方向については、次のべる。

3.2 90°K 以上の改善と 90°K 以下の表現

白金の W - T 関係は、IPTS の改善と 90°K 以下への拡張の目的で研究されてきた。現在での結論では、どのような白金をとっても、その W - T 関係は複雑であり、その正確な表現のためには、表にして表わすのが最もよい。90°K 以上については、第2図で見た通りであり、90°K 以下がさらに複雑であろうことは、第1図においても明らかである。

現在は $W_S(T)$ の表として CCT 64 暫定基準表¹⁵⁾¹⁶⁾がある。これは次のようにして作られた。

90°K 以下には、気体温度計により測定され、その結果が白金抵抗温度計に移して維持されている温度目盛が4研究所にある。(米) National Bureau of Standards (NBS)¹⁷⁾, (米) Pennsylvania State University (PSU)¹⁸⁾, NPL⁹⁾, PRMI¹⁹⁾ のそれである。当然のことながら、これらに維持されている熱力学的温度には測定誤差のために差があり、どれが正しいかはいえない。第3図はこれらの目盛を比較した結果である。CCT 64 表は、1964 年の CCT 当時すでに完成していた 90°K 以上の NPL の測定 (第2図参照), および 90°K 以下の上記4測定の結果のある種の平均として出されたものであって、最も確からしい温度によって作られていると考えられる。この表の W - T 関係は

$$T = \sum_{i=0}^6 A_i (\ln W)^i \quad (273.15^\circ\text{K} > T > 90.25^\circ\text{K})$$

および

$$T = \sum_{i=0}^{11} B_i (\ln W)^i \quad (90.25^\circ\text{K} > T > 12^\circ\text{K})$$

で表わされている。係数の値は、第2表に記してある。

90°K 以上の新しい測定結果が加わったことと、温度

第3図 各研究所目盛の比較

第2表 A_i および B_i の値

i	12~90.25°K	90.25~273.15°K
	$T = \sum_{i=0}^{11} B_i (\ln W)^i$	$T = \sum_{i=0}^6 A_i (\ln W)^i$
0	266. 960 226	273. 15
1	224. 140 514	250. 972 283 2
2	83. 601 582 1	135. 818 742 5
3	-5. 724 021 81	52. 658 877 1
4	-21. 989 348 926	17. 966 438 4
5	-11. 731 143 597	5. 029 085 4
6	-3. 536 674 706 4	0. 709 825 6
7	-0. 688 843 960 82	
8	-0. 088 457 852 452	
9	-0. 007 251 457 023 7	
10	-0. 000 344 189 291 80	
11	-0. 000 007 192 751 883	

定点の値の変更などに伴って、より確からしい基準表が、CCT で検討されている。

温度計相互間の W の差 ΔW は、各白金の含む微量の不純物の差によって生ずる。不純物により生ずる低抵抗は Matthiessen の法則で近似される。より正確な表現を求める理論的な考察²⁰⁾は、まだ測温の目的に合致する式を提示していない。それゆえ、多項式による表現をとらざるを得ないだろうが、多項式の係数決定法のための温度定点の数はなるべく少なくしたいという要請がある。いくつかの提案と検証²¹⁾ののち、現在 CCT で検討されているものを次に引用しておく。

ここでは、273°K~13.8°K を4温度域に区切り、各領域ごとに別の多項式で表わす。境界では $d(\Delta W)/dT$ の連続性を保たせる。

(i) 273.15°~90°K ;

$$\Delta W = a_1 t + c_1 (t - 100)^8 \quad (9)$$

ただし $t = T - 273.15$

a_1, c_1 は 100°C, および O₂-沸点の ΔW から決定する。

(ii) 90°~54°K ; $\Delta W = a_2 + b_2 T + c_2 T^2$ (10)

a_2, b_2, c_2 は O₂-沸点, O₂-三重点の ΔW と、(9), (10) 式で決定される $d(\Delta W)/dT$ が、O₂-沸点で等しいという条件から決定する。

(iii) 54°~20°K ;

$$\Delta W = a_3 + b_3 T + c_3 T^2 + d_3 T^3 \quad (11)$$

a_3, b_3, c_3, d_3 は、O₂-三重点と H₂-沸点の ΔW と、O₂-三重点および H₂-沸点での $d(\Delta W)/dT$ の値が、それぞれ (10) 式および次の (12) 式の値に等しいという条件から決定する。

(iv) $20^{\circ}\sim 13.8^{\circ}\text{K}$; $\Delta W = a_4 + b_4 T + c_4 T^2$ (12)

a_4, b_4, c_4 の値は, H_2 -沸点, 三重点および H_2 の蒸気圧から求められる 17°K 近傍の温度での ΔW の値から決定する。

ΔW の表現方法には若干の変更は考えられる。たとえば, 温度計による差が最も大きく現われるのは 27°K 近傍であり, ネオンの沸点での目盛定めを追加すればさらによい一致が得られると考えられている。

この項にのべた事項の, 公的な採用にはまだ若干時間を要する。しかし, α の値が 0.003925 以上という条件をおけば, いずれも千分の数度の精度で, 一義性をもつ温度値を与えるだろう。そして, 現在の熱力学的温度の不確定の範囲では, 正しい結果を与えるものである。これらに用いることのできる温度定点について, 1967 年 CCT で採択した温度値とその不確定を第 3 表にのせる。

第 3 表 温 度 定 点

温 度 定 点	IPTS の 値 ($^{\circ}\text{C}$)	CCT (1967) での評価		
		最 確 値	誤 差	
		($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{K}$)	($^{\circ}\text{K}$)
水 の 沸 点	100	100.000		± 0.005
水 の 三 重 点	0.01	0.01	273.16	
酸 素 の 沸 点	-182.97	-182.962	90.188	± 0.01
酸 素 の 三 重 点			54.361	± 0.01
平衡水素の沸点			20.280	± 0.01
平衡水素の三重点			13.810	± 0.01

3.3 13.8°K 以下の白金抵抗温度計

第 1 図からもわかるように, この温度領域では感度が非常に小さくなり, 現在の技術から考えて数 mdeg の精度は得られそうにない。しかし 100 分の数度の精度の場合には有効であることを, 最近のいくつかの研究^{3,22,23)}は暗示している。

4.2°K 以下の W - T 関係は van Dijk²²⁾ によれば,

$$W = W_0 + AT^2 + BT^5$$

と表わされる。

10°K 以下 4.2°K 以上の温度域での白金の測定は, きわめて少ない。de Haas と de Boer²⁴⁾ の 2 個の白金と, Berry²⁵⁾ が最近 NRC の気体温度計を用いて測定した 1 個とがあるのみである。このデータから Kos and Lamarche²³⁾ と Berry³⁾ は,

$$W = \sum_{n=0}^5 A_n T^n$$

と表わせることを見出している。

一方この式の係数の値は, 各温度計ごとに 11°K 以上と 4.2°K 以下のデータから決定できることをも示

した。この方法によれば通常の場合, $10^{\circ}\text{K}\sim 5.2^{\circ}\text{K}$ の範囲には, 準拠すべき温度目盛がないので, この空隙をうめることができるので, 便利な場合は多いと思われる。 $0.03^{\circ}\sim 0.05^{\circ}\text{K}$ の精度の補間が可能であるとしているが, この方法による補間の精度を確かめるには何としてもデータが不足であるといえよう。

4. 結 語

温度値の効用を考えると, 二つの主な使い方のあることに気付く。(i)はその数値の大小によって温度の高低を判断すればよい場合であり, (ii)は熱力学的諸現象の説明に用いる場合である。国際実用温度目盛は, この二つの要請を満たすものである。それゆえに熱力学的温度目盛の誤差の範囲内にあって, それよりよく定義されたある一つの温度目盛を与えることになることが理想である。本稿でのべた事柄は, (ii)の要請に対しては答えられるが, (i)の要請に対しては価値がとばしい。それは単に, 国際的な協定が欠けているだけの話である。早急に IPTS の制定が望まれる一つの理由であるが, 対策としては, 温度値を記載する場合に, それがどのようにして得られた数値であるかを記録することは有効であろう。

参 考 文 献

- 1) Comptes Rendus des Seances de la Onzième Conférence Général des Poids et Mesures 1960.
邦訳は, 計量研究所監修: 1948年国際実用温度目盛, 1960年修正版 (コロナ社)。
- 2) J. C. Southard and F. G. Brickwedde: J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 4378.
C. R. Barber: J. Sci. Instrum. 32 (1955) 416.
望月, 沢田: 計量研究所報告 10 (1960) 168.
- 3) R. J. Berry: Metrologia 3 (1967) 53.
- 4) H. F. Stimson: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Reinhold Publ. Corp., 1955), Vol. 2, p. 141.
J. P. Evans: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Reinhold Publ. Corp., 1962) Vol. 3, Part 1, p. 285.
- 5) C. R. Barber, A. Gridley and J. A. Hall: J. Sci. Instrum. 32 (1955) 213.
- 6) T. M. Dauphinee: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Reinhold Publ. Corp., 1962) Vol. 3, Part 1 p. 269.
- 7) J. J. Hill and A. P. Miller: Proc. I. E. E. 110 (1963) 453.

- 8) C. R. Barber and A. Horsford : *Metrologia* 1 (1965) 75.
- 9) C. R. Barber : *Brit. J. Appl. Phys.* 13 (1962) 235.
- 10) M. P. Orlova, L. B. Belyansky, D. N. Astrov and D. I. Sharevskaya : *Metrologia*, 2 (1966) 162.
- 11) H. Preston-Thomas : Comité Consultatif de Thermométrie, 8^e session, 1967.
- 12) T. Mochizuki, K. Mitsui, M. Takahashi and T. Shiratori : Comité Consultatif de Thermométrie, 8^e session, 1967.
- 13) M. P. Orlova, L. B. Belyansky, D. N. Astrov and D. I. Sharevskaya : Comité Consultatif de Thermométrie, 8^e session, 1967.
- 14) W. H. Keesom and B. G. Dammers : *Physica* 2 (1935) 1080.
- 15) M. P. Orlova, D. I. Sharevskaya, D. N. Astrov and I. G. Krutikova and C. R. Barber and J. G. Hayes : *Metrologia* 2 (1966) 6.
- 16) C. R. Barber and J. G. Hayes : *Metrologia* 2 (1966) 11.
- 17) H. J. Hoge and F. G. Brickwedde : *J. Res. NBS.* 22 (1939) 351.
- 18) G. M. Moessen, J. G. Aston and R. G. Ascah : *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 2096.
G. M. Moessen, J. G. Aston and R. G. Ascah : *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Reinhold Publ. Corp., 1962) Vol. 3, Part 1, p. 91.
- 19) A. C. Borovik-Romanov, M. P. Orlova and P. G. Strelkov : Procès-Verbaux des Séances du Comité International des Poids et Mesures, 10^e série, 24 (1955) p. T 141.
- 20) たとえば, R. J. Berry : *Canad. J. Phys.* 41 (1963) 946.
- 21) Procès-Verbaux CIPM, 21 (1948) p. T 84.
J. M. Los and J. A. Morrison : *Canad. J. Phys.* 29 (1951) 142.
R. J. Corruccini : *Temperature*, Vol. 3, Part 1, p. 329.
A. F. A. Harper, W. R. G. Kemp and G. C. Lowenthal : *Temperature*, Vol. 3, Part 1 p. 339.
C. R. Barber : *Temperature*, Vol. 3, Part 1, p. 345.
D. I. Sharevskaya, P. G. Strelkov, A. S. Borovik-Romanov, D. N. Astrov and M. P. Orlova : *Temperature*, Vol. 1, Part 1, p. 351.
H. van Dijk : *Temperature*, Vol. 3, Part 1, p. 365.
C. R. Barber and H. van Dijk : Comité Consultatif de Thermométrie, 8^e session, 1967.
- 22) H. van Dijk : *Physica* 30 (1964) 1498.
- 23) J. F. Kos and J. L. G. Lamarche : *Canad. J. Phys.* 45 (1967) 339.
- 24) W. J. de Haas and J. deBoer : *Physica* 1 (1933) 609.
- 25) R. J. Berry : *Canad. J. Phys.* 45 (1967) 1693.