ガリウム三重点セルの試作とその再現性[†]

新井 優*・滝谷 信昭*・沢田 重明*

Reproducibility of the Triple-Point Temperature of Gallium

Masaru ARAI*, Nobuaki TAKIYA* and Shigeaki SAWADA*

The reproducibility of the triple-point temperature of gallium was investigated using two standard platinum resistance thermometers.

The sample of high purity gallium from commercial source was in all-plastic cell, and it was set in the constant temperature oil bath, the temperature of which was kept approximately 0.5°C above the gallium triple-point temperature. During the triple-point measurements, the cell was pumped continuously.

The triple-point temperature was found to be stable, not depending on the temperature of the oil bath. The immersion characteristics were studied, and effect of the temperature outside the cell was as small as 0.01 mK. The triple-point temperatures were reproducible with a standard deviation ± 0.03 mK.

Key Words: temperature fixed point, gallium, triple point, reproducibility

1. はじめに

1968 年国際実用温度目盛 (IPTS-68) では、0°C～630.74°C の温度領域を三つの温度定点によって目盛定めを行った標準白金抵抗温度計の抵抗-温度関係式で定義している。国際度量衡委員会の下部機関である、測温諮問委員会では IPTS-68 の改訂を前提にして、白金抵抗温度計 (PRT) の個体差に起因する温度目盛の不一致性 (ノンユニークネス) の検討を行っている。このノンユニークネスの大きさは 1 mK のオーダーであると考えられており比較槽を用いる比較測定による方法では検出することが難しい。このため 0.1 mK オーダの再現性を有する 2 次定点を作り、数多くの PRT でこの温度を測定する方法が提案されてい

る。2 次定点として適当なものとしては、ガリウム点、インジウム点、カドミウム点がある。

ガリウム点は、B. W. Mangum and D. D. Thornton¹⁾ によって精度の高い測定がなされ、融点 29.77205°C、三重点 29.77406°C と報告されている^{2)~4)}。ノンユニークネスの測定に用いる 2 次定点には、再現性が高いことが必要である。定点試料の純度は、このための条件の一つであり、ガリウムは高純度の試料が得られることから、その三重点温度を実現するセルを試作した。本報告では、このガリウム三重点セルについて、三重点温度の安定性、再現性を測定した結果について述べる。

2. 三重点セルと実験装置

2.1 三重点セル

ガリウムは凝固時に体積が 3.1% 膨張し、また、過冷却が大きい。ナイロンはガリウムとの界面エネルギーが低く、他の材質より小さな過冷却で済む。試作した三重点セルには、テフロンとナイロンを用いた。セルの構造を Fig. 1 に示す。

ガリウムは沸点の高い物質 (2,600°C) であり、三重

Fig. 1 Cross-section of gallium triple-point cell

[†] 第 33 回応用物理学関係連合講演会で発表 (昭 61・4)

* 計量研究所 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

* National Research Laboratory of Metrology, Niihari-gun, Ibaraki

(Received September 1, 1986)

(Revised November 13, 1986)

点での蒸気圧はかなり低いので、このセルの場合真空度が問題となるが、継続して排気する方法で約 2 Pa に保つことができた。融点の圧力依存性は -2.0×10^{-8} K/Pa であるので¹⁾、三重点温度への影響は 4×10^{-8} K 程度である。

不純物による汚染を避けるため、テフロン容器、ナイロン部品は、無垢の棒からセラミック製切削工具を用いて加工した。テフロン容器は中に王水を満した状態で 12 時間置き、その後蒸留水ですすぎ、さらに酸を完全に除くため水蒸気洗浄を 50 時間行った。ナイロン部品はエポキシ樹脂接着剤で組立てた後、蒸留水による洗浄だけを行った。

ガリウムのセルへの充填は、アルゴンガス雰囲気グラブボックス内で行った。グラブボックス全体の温度を 40°C に上げてから、テフロン容器に少量ずつ試料を入れてとかし、850 g を充填した後 O リングで封じた。試料の体積は 29.8°C の液体状態で 140 cm³ となり、このとき液面はウェルの底から 18.7 cm の位置である。

2.2 試料

用いた試料は三菱金属社製高純度ガリウムで、99.99999% (7 Ns) 級のものである。形状はショット状で、1 個約 1 g の単結晶である。純度 7 Ns は質量分析による結果であるが、このロットについてこの分析は行われていない。同社の分析表を Table 1 に示す。

2.3 定点装置

定点装置は Fig. 2 に示すような恒温槽、循環式の温度制御装置 (ヤマト科学社製 CTE-22 A)、および排気系からなる。三重点セルの温度を 10~50°C の間

Table 1 Impurity content of the sample

Cu	Others	
<0.05*	—**	Unit: p. p. m.

*: Chemical analysis

** : Spectroscopic analysis

Fig. 2 Constant temperature bath

で温度分布よくコントロールするために、恒温槽はシリコンオイルを循環させる方式とした。恒温槽内のシリコンオイルは設定温度に対して $\pm 0.03^\circ\text{C}$ で一定に保たれる。

排気系は三重点を実現するときにセル内部を継続して排気するためのものであり、これにより保たれるセル内の圧力は三重点蒸気圧より高いが、2.1 節で述べたように三重点温度への影響は無視できる。また、測定後アルゴンガスを封入するときもこの排気系を用いた。

2.4 温度測定装置

使用した PRT は 25 Ω 型標準白金抵抗温度計で、水の三重点における抵抗値 (R (TPW)) の変化量が 10^{-5} Ω (0.1 mK に相当) 以下になるまで、600°C で 1 時間のアニーリングを数回行い、安定度を確認した。抵抗測定には、Guildline 社製 Resistance Bridge を用いた。25 Ω 型 PRT を用いたときの抵抗値の分解能は 1 $\mu\Omega$ で、これは温度にして 10 μK である。

ガリウム三重点の再現性を測定する間、使用した PRT の抵抗値の安定性を調べるため、水の三重点の測定を行った。一度実現した水の三重点を氷を入れたデュワー中に保存し、一連の測定の間用いた。使用した 2 本の PRT の抵抗値変化は、この間それぞれ 6 $\mu\Omega$, 8 $\mu\Omega$ 以内と小さかった。

抵抗測定に際しては測定電流を 1 mA, $\sqrt{2}$ mA とし、零電力外挿値を求めた。

3. ガリウム三重点の実現方法

ガリウム三重点は固体状態のガリウムを部分的に融解させる方法で三相平衡状態を実現した。あらかじめ氷を入れたデュワーの中にセルを数時間入れ完全に固化させた後、セルを恒温槽に移し、恒温槽温度を三重点温度より 0.5~1.0°C 低く設定する。20~30 分後セル全体の温度がこの温度に近づいたところで、恒温槽温度を 40°C に上げ、セルの外側から固体ガリウムを融解させる。同時に 40°C のシリコンオイルをウェルの中に注入し、内側からの融解を起こす。これはウェルの近傍に液体-固体界面を作るためである。この状態を作った後、恒温槽温度を三重点温度より 0.2~0.5°C 高く設定する。

恒温槽と同じ温度に予熱した PRT を挿入して測定を始め、セルの排気を開始する。融点と三重点の差 2 mK の温度上昇がある。排気直後は急速に昇温し、10 分ほどで 1.9 mK 程度上昇し 1~2 時間で一定値を示す。

4. 測定結果と考察

4.1 ウェル内の温度分布

ガリウム三重点実現状態でのウェル内の温度分布を PRT 4ZA-8 を用いて測定した。ウェルの底の位置 (通常の三重点測定的位置) での測定をした後, PRT を底から 8 cm の位置に上げ熱接触用のシリコンオイルをウェルの淵まで注入し, 熱平衡に達した後測定を始めた。この位置より 2 cm ずつ PRT を下げながら各点で測定を行った結果を Fig. 3 に示す。PRT のセンサ部の長さは 4 cm でその下端は PRT の先端から 1 cm の位置にある。PRT がウェルの底に位置している場合, センサ部はガリウムの液面から 13.7~17.7 cm の範囲にある。測定結果では, PRT が 6 cm と 8 cm の位置で 0.1 mK 以上の温度差が見られた。これは PRT のシースとリード線に沿ってのセルの外部 (室温約 20°C) との間の熱伝導によるものである。この効果は PRT の浸没長に対し指数的に減少するので⁵⁾, ウェルの底の位置では 0.01 mK 以下であると判断できる。

Fig. 3 の 4 cm から 0 cm にかけての温度変化は, 静水圧効果によるものである。図中の点線は圧力依存性 -2.0×10^{-8} K/Pa を表わしている。

4.2 融解曲線

金属の相平衡を利用する温度定点においては, 融点の測定は周囲温度や試料中の不純物などの影響を受けることから, 融解曲線は勾配をもつとされている⁶⁾。このため凝固曲線から凝固点を決定するほうが一般には容易で, 凝固過程を利用する温度定点が多い。一方, ガリウム三重点は融解過程を利用する方法をとった。融解におけるこれらの影響が小さければ, 過冷却からの回復を経て一定温度に達する凝固過程より容易に様な二相界面を作ることができ, 安定な一定温度が実現できる。そこで, ガリウム三重点の場合, 三重点を実現した状態で恒温槽温度を上げ, 融解曲線を測定し, この過程から時間的な並びに温度環境に対する安定性を評価した。

Fig. 3 Immersion characteristics of PRT 4ZA-8 in the triple-point cell

Fig. 4 Melting curve for the gallium sample in a 40°C bath after determination of the triple-point temperature

Fig. 4 は三重点測定後, 恒温槽温度を 30.0°C から 40.0°C に上げ, 継続して測定した場合の結果である。融解の終期に 0.01 mK 程度の温度上昇が見られたが, 融解過程の大部分にわたって一定温度を示した。これに見られるように恒温槽温度の変化が三重点温度に与える影響は小さい。また, 融解曲線が明確な勾配をもたないことは, 試料の固体-液体比率の広い範囲にわたり一定温度が実現されていることを意味している。

ガリウム三重点温度が融解の進展および恒温槽温度の変化に対して安定であるのは, 試料が高純度であること, 恒温槽の温度分布がよいこと, および, 内側融解によるウェル周囲の二相界面の効果によると考えられる。融解過程において恒温槽の良好な温度分布が試料の外側からの融解を均一に進行させ, その間, 内側の二相界面はほとんど同じ状態を保つからである。

4.3 ガリウム三重点温度の再現性

ガリウム三重点温度を 2 本の PRT を用いて 7 および 9 回の再現測定を行った結果を Fig. 5, Fig. 6 にそれぞれ示す。R (TPW) は水の三重点における抵抗値, R (Ga) はガリウム三重点における抵抗値であり, 抵抗比 $W(\text{Ga}) (= R(\text{Ga})/R_{\text{M}}(0^\circ\text{C}))$: $R_{\text{M}}(0^\circ\text{C})$ は前後の R (TPW) から求めた 0°C での抵抗値の平均) と合せ

Fig. 5 Resistance ratio data for gallium triple-point temperature taken with PRT 4ZA-8. Values of R (Ga) and R (TPW) are the resistances of PRT 4ZA-8

Fig. 6 Resistance ratio data for gallium triple-point temperature taken with PRT 49A-3. Values of $R(\text{Ga})$ and $R(\text{TPW})$ are the resistances of PRT 49A-3

て示してある。 $R(\text{Ga})$ の測定は、1 回の三重点実現の間 1 本の PRT で 4 時間程度の一定値を確認した。

これらの測定結果から、それぞれの PRT に対する再現性を $W(\text{Ga})$ の標準偏差で示すと $\pm 8 \times 10^{-8}$ および $\pm 12 \times 10^{-8}$ が得られた。これは温度にして、 $\pm 0.02 \text{ mK}$ および $\pm 0.03 \text{ mK}$ に相当する。

5. む す び

試作したガリウム三重点セルを用いて室温、恒温槽温度の影響をあまり受けない安定な三重点温度を実現することができた。三重点温度の継続時間は長く、一回の実現で数本の PRT を用いて測定することも可能である。また、その再現性は標準偏差で $0.02 \sim 0.03 \text{ mK}$ と高く、 IPTS-68 のノンユニークネス測定に用いるのに十分なものである。ガリウム三重点は定義定点である水の三重点に近いので、この付近の温度でのノンユニークネスの大きさは他の 2 次定点（インジウム点、カドミウム点）の温度領域より小さく、 1 mK あるいはそれより小さいと考えられるが、今回試作した三重点セルはこれを検出するのに十分な性能を有することが確認された。

今後、インジウム点、カドミウム点とともに測定を行い、ノンユニークネスの大きさを明らかにするには、PRT の目盛定め、すなわち定義定点での測定を十分な精度で行う必要がある。仮に亜鉛点、スズ点での目盛定めの不確かさをそれぞれ 0.2 mK 、水の三重点

点でのそれを 0.02 mK とすると、ガリウム三重点では最大 0.08 mK の不確かさを生じる。したがってノンユニークネスの測定に際しては、亜鉛点、スズ点の高精度実現と、これらの測定における不確かさを調べておくことが必要である。

ガリウム三重点の課題としては、この三重点セルの温度値を PRT による測定から決めることがある。ここで研究の目的である IPTS-68 のノンユニークネスが問題となる。すなわち 1 mK 程度のノンユニークネスがある点を考慮してガリウム三重点の温度値を求めるには、数多くの PRT による測定からノンユニークネスの大きさを明らかにしたうえで温度値を論じなくてはならない。これはノンユニークネスの測定と温度値を求めることは同時に行われるものであることを意味する。また、試料の違いによる三重点温度の相違も問題となる。今回用いた試料は 7 Ns と高純度であり、不純物による影響は小さいと考えられるが、この点についても今後複数のセルを作り確認する予定である。

最後に、本研究を進めるに当たり終始ご討論、ご助言をいただいた桜井弘久主任研究官、作間英一室長をはじめ計量研究所温度標準研究室の方々に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) B. W. Mangum and D. D. Thornton: Determination of the Triple Point Temperature of Gallium, *Metrologia*, **15**, 201/215 (1979)
- 2) B. W. Mangum: Triple Point of Gallium as a Temperature Fixed Point, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, **5**, 299/309 (1982)
- 3) J. Bonhoure et R. Pello: Température du Point Triple du Gallium, *Metrologia*, **19**, 15/20 (1983)
- 4) M. V. Chattle, R. L. Rusby, G. Bonnier, A. Moser, E. Renaot, P. Marcarino, G. Bongiovanni and G. Frassinetti: An Intercomparison of Gallium Fixed Point Cells, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, **5**, 311/316 (1982)
- 5) T. J. Quinn: *Temperature*, 192, Academic Press (1983)
- 6) E. H. McLaren: The Freezing Points of High Purity Metals as Precision Temperature Standards, *Can. J. Phys.*, **36**, 1131 (1958)