



Title	温度測定と温度定点
Author(s)	徂徠, 道夫; 稲葉, 章
Citation	大阪大学低温センターだより. 1981, 35, p. 10-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9552
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

温度測定と温度定点

理学部 徂 徠 道 夫 (豊 中 4360)

稲 葉 章 (豊 中 4361)

1. 温度測定

『温度測定はむづかしい』とよく言われるが本当にそうであろうか。『むづかしい』が意味するのは再現性と精度の問題であろうが、たいていの場合原因は、手持ちの測定装置の精度以上のものを要求しているか、あるいは測温の原理を正しく理解していないことにある。

多くの研究者は自分が専門とする分野の物理量測定には最新の装置を当てようと努力し、自分で工夫改良をこらすが、普遍的とも言えるもう一つの重要な物理量である温度の測定には意外に無頓着なことが多く、あまり予算をさくことをよしとしない。最近の測定技術、感温素子のレベルは想像以上に高いので、自分の要求精度に見合った装置を購入すべきである。

しかし問題は、立派な装置を持ちながら正しく温度測定できない場合である。これは測温の原理を正しく理解すればたいてい解決する。温度に敏感な物理量を有するものは原理的にはすべて温度計になり得るので、感温素子の種類は多い。事実、現在広く用いられている低温用温度計だけでも、金属・合金・半導体の電気抵抗を利用した抵抗温度計(Pt, Ge, C, サーミスターなど)、ダイオードの電圧特性を利用した温度計(Si)、熱起電力に基づく熱電対温度計、磁化率による磁気温度計、発振周波数に注目した水晶温度計、気液平衡に基づく蒸気圧温度計などバラエティーに富んでいる。

個々の温度計について各論を記すのは、紙数の都合上無理だし本シリーズの趣旨にも反するので、本稿では抽象的だが一般論としての測温上の注意事項を簡単に記すことにする。いかに立派な感温素子を使用しても、温度目盛が不正確であれば話にならない。目盛づけに必要な温度の一次および二次定点について後半で述べる。

(ⅰ) 測温は接触法である。高温で用いる輻射温度計を除けば、低温測定はすべて感温素子を被測温体に接触させて行なう。そのため素子と測温装置を結ぶ導体(導線や蒸気)を通しての熱洩れや、測温の際の自己加熱による熱発生を常に考慮しなければならない。また感温素子と被測温体との熱接触が良好でなければ両者の間に温度差を生ずることになる。実験の種類によっては両者を直接接触させることが不可能な場合がある。たとえば磁気天秤による磁化率測定がそうである。また赤外・ラマン分光のように、試料に光が当り、接触は良くても両者の間に温度勾配を生じていることもある。装置の幾何学的配置や実験条件を変えて、前もって温度を場所の関数として較正しておく必要がある。

(ⅱ) 感温素子は有限の熱容量を持っている。理想的には、感温素子は無限小の大きさで熱容量が零であることが望ましいが、現実には精度の高い感温素子ほど形も熱容量も大きくなっている。そのため微量の試料に大きな感温素子を接触させることが困難なことがしばしばある。また一定温度の際には問題が少なくとしても、温度変化させながら実験する場合には、両者の間に著しい温度勾配を生ずるこ

とがある。被測温体と感温素子の間の熱平衡達成に注意を払わなければならない。できるだけ小型の素子に変えるなり、間接接触にするなどの工夫が必要である。

(Ⅲ) 温度計の性能と要求精度のバランスを考えること。 実験の種類によっては温度の確度をそれ程必要としないことがある。そのような場合、高価な白金抵抗温度計を使用する研究者はまずないであろう。逆に、温度の有効数字が多くなければならない実験において、簡易温度計を用い、本来の性能を越えた精度を要求しているケースが多い。有効数字の桁数にバランスした測温装置に変更すべきである。

(Ⅳ) 感温素子は温度だけの関数ではない。 当然のことながら、すべての感温素子は多かれ少なかれ温度以外の示強性因子、たとえば磁場・電場・圧力などの影響を受ける。単にこれらの外場存在下で温度計を校正する以外に、履歴回復についても十分調べておかねばならない。

(Ⅴ) それでも温度がふらつく。 高価な測温装置を揃え、細心の注意を払って測定したのに温度の再現性が悪かったり、値がふらつくことがある。多くの場合、被測温体の温度のゆらぎに基づいている。この場合は温度測定に問題があるのではなくて、実験装置に原因がある。恒温を得るための温度制御を改良すべきである。

(Ⅵ) 他の研究者の値と一致しない。 いくら立派な装置で測定しても、温度目盛が間違っていたらどうにもならない。細心の注意を払って正しく温度計を校正すべきである。

以上、極めてあたりまえのことを記したが、これらが意外に盲点なのである。原点に立ち返って原因を探ることが結局は早道である。その意味では、抵抗温度計の導線抵抗を消去するために4端子法を用いたり、直流ブリッジ使用の際、迷起電力を消去するために測定電流の方向を逆転したり、熱電対の起電力測定に入力インピーダンスの高い電位差計を用いたりする注意は、むしろ初級シリーズの内容である。

原理的にはたいていの物理量が温度計の素子になり得るわけで、将来もっと便利な温度計が出現する可能性は十分残されている。現在の測温技術のレベルは相当高いが、感温素子に関しては、實際上不都合なことが多く改良の余地がある。読者諸兄のアイデアが望まれる。

2. 温度定点

「ヘリウムの精密な沸点温度は？」と尋ねられることがある。面倒でも少し説明を加えて答えることにしている。1958年ヘリウム蒸気圧目盛では4.2150 K、1976年暫定目盛によれば4.2221 K。しかし沸点温度自身が不安定な訳ではない。熱力学温度の決定精度が向上するたびに、温度値が時代と共に書き換えられてゆくのですと。

同じ事情は身近な水の沸点にもある。最近の熱力学温度測定では999.75℃。国際実用温度目盛(IPTS-68)によれば100℃(定義)で、25 mKも違う。沸点の実現精度はこれとは無関係に、少し注意すれば1 mK程度にはなる。熱力学温度と実用温度目盛、熱力学温度の決定精度と定点温度の実現精度、これらはしばしば区別せずに使われてしまっている。

以下は計量研究所に居て、昨年まで低温度標準に関係してきた筆者のひとり(I)が、温度定点を扱ううちに得たノウハウで(中級技術とまではゆかない)、如何にすれば正確にしかもできれば簡単に定点が作れるかという話です。参考にあれば幸いです。

2-1. 水の三重点

熱力学温度の定義に現われる唯一の定点、水の三重点 (273.16K) は IPTS-68 でも定義点とされている。その実現法のポイントを一言。

純粋で充分脱気した水が封入された三重点セル (市販品もある) の中に、あとひとつ氷の相を作れば三重点温度が得られる。(図1) そこで均一な氷を作るには、①あらかじめ全体を 0℃ に予冷しておくこと、②温度計挿入用の井戸をよく乾燥しておき、③その中に粉碎したドライアイスを一気に入れ、④昇華して少なくなれば (軽く叩いて下部に詰め) どんどん継ぎ足すのがコツ。また、成長した氷の層は実際より厚くみ

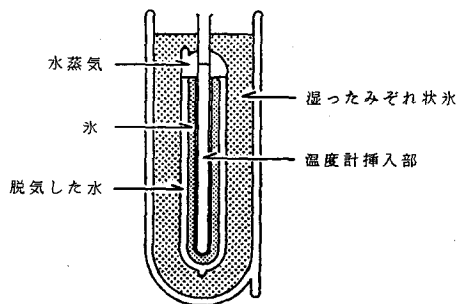


図1. 水の三重点セル

えるから全体を 0℃ の水中に入れて調べ、大体 1 cm 位の厚さになったところでドライアイスを取り出す。代りに 0℃ の水を入れて、室温の薄肉ステンレス管などを差し込めば、氷が井戸から離れ (セルを回して確認)、間に薄い水の層ができて熱接触が良くなる。これで完成、と慌てるのは早い。測定は翌日にする。アニールで場合によっては 1 mK 程度変化するからで、実際運悪くひびの入った氷でも翌日にはつながっていることがある。こうして作った三重点の実現精度は 0.2 mK より良いはずで、0℃ の雰囲気におけば一ヶ月間は保存できる。

2-2. 密封型低温度定点

IPTS-68 では低温の定義点として O_2 , Ne, e- H_2 (平衡水素) の沸点と Ar, O_2 , e- H_2 の三重点を採用している。いずれも室温で気体のため、従来は断熱クライオスタット内にあらかじめ試料容器をセットしておき、導入管を通して外部から試料を導く方法をとっていた。しかし、その導入管を通しての熱もれや、途中で冷点が生じ試料が詰まるトラブルが多く、また試料の保存が面倒なことも問題であった。国際測温諮問委員会 (CCT) でも、将来は定点を全て三重点で賄おうとする空气があり、そこで密封型の低温三重点セルを試作してみることにした。(図2)

一言でいえば冷却可能なボンベだが、銅製の内容積 15 cm³、肉厚 2 mm のセルは、はめ込みに作りアルゴン溶接したものである。耐圧試験では約 150 気圧で J₁ 部に亀裂が入ったので、実際には 100 気圧以下で市販の高純度ガス (公称純度 4 N ~ 7 N) を詰めた。試料を長期間に亘り純粋に保つには、あらかじめセルの真空焼き出しを 150℃ で 30 分間程度行っておく必要があった。シールは加圧状態のまま導管を二段階に潰してピンチオフ、念のために銀ロウ付けした。勿論、窒素温度に冷却してシールしてもよい。なお、平衡水素用セルには活性化した核スピン転換触媒、酸化鉄を 0.1 ~ 0.5 g 入れておいたが、密封型のおかげで触媒能力の低下が

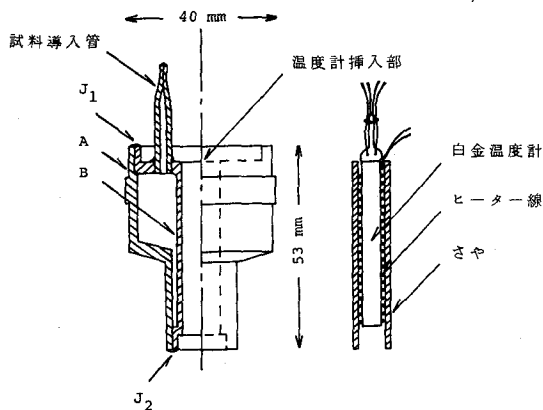


図2. 密封型低温三重点セル

がなく繰り返し使用可能であった。

さて三重点の実現には、冷却後断熱的にパルス加熱し融解曲線を求めればよい。パルス幅は5～20分程度とし、パルス間隔(30分～2時間)の間に温度が落ち着くのを観測する。図3はアルゴンの結果です。縦軸は抵抗温度計の抵抗比、横軸は融解モル分率の逆数をとっている。固溶体を作らない不純物であれば、直線外挿の点($f^{-1}=0$)が真の三重点温度を示すはずであるが、果して純度の異なる試料について見事な結果が得られた。大雑把に言って、4 N上の試料を用いれば0.2 mKより良い三重点の実現精度が得られることがわかった。

2-3. 超伝導定點

より低温ではNBSのSRM-767や-768で知られる超伝導転移点が定點として用いられている。抵抗ではなく磁化率変化による検出で、例えばSRM-767は5種類の金属線(Cd, Zn, Al, In, Pb)が1組のコイル(約2mH)の中にセットされたデバイスである。各金属の転移に伴い約10 μ Hの変化があって、これを簡単にブリッジで検出する。注意すべき点は地磁気の影響で、クライオスタット内では約50 μ T程度になっており、例えばInの T_c を約4 mK下げ二次転移を一次転移にしてしまう。1 μ T以下に落すため二重のミューメタルシールドを用いたが、コイルの一次電流による交流磁場も1 μ T以下にすべきである。

SRMの中には1 mK以上 T_c の違うものもある。一般的に言えることは、低融点金属では公称純度4 N以上のものを3時間程度アニールすれば1 mK程度で定點が実現できるが、高融点金属の場合にはかなりむずかしい。例えばTa(融点約3000 $^{\circ}$ C)でみられた T_c の不純物効果が図4です。残留抵抗比(Γ)の逆数に対して T_c が直線的に降下するのは通常の挙動であるが、置換型不純物の量が異なる二種類の試料に対して、侵入型不純物による効果がそれぞれ別の直線となる(AとB)。つまり不純物の種類によって挙動が異なるという複雑さをもっている。またアニールが不充分だと、抵抗で検出した T_c (●印)が磁化率で検出した T_c (○印)とは場合によっては0.1 K以上も違うことである。試料内の不均一さが反映されるわけである。

温度定點の実現法を調べていると、やがては精密物性の問題となり面白くもありむずかしくもあるというのが実感です。

参考文献

- 1) 可搬型密封セルを用いた低温三重点の実現：稲葉 章，熱測定 7 (1) 4 (1980)。
- 2) 最近の低温温度目盛とその実現法：稲葉 章，熱測定 7 (3) 73 (1980)。

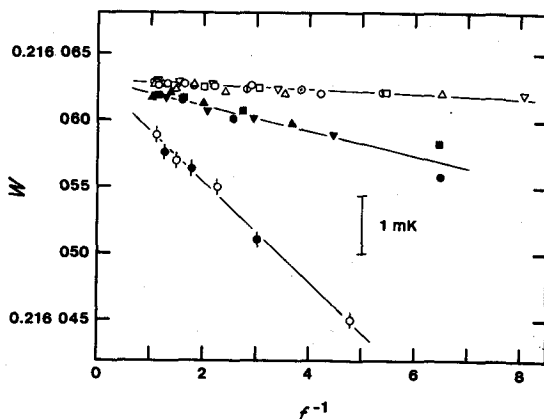


図3. アルゴン三重点の測定例

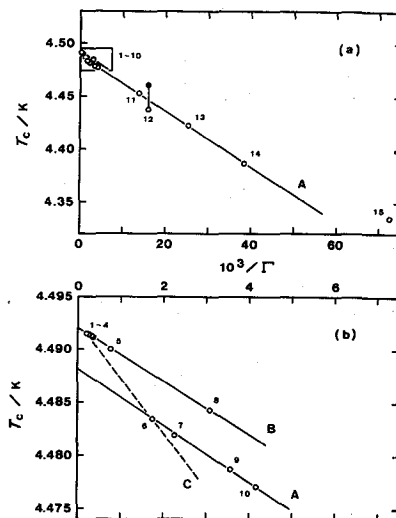


図4. タンタル超伝導転移点の不純物による影響