

計 測 用 サ ー ミ ス タ

Application of Thermistors to Measuring Instruments

二 木 久 夫* 増 沢 元 一*
Hisao Futaki Motokazu Masuzawa

内 容 梗 概

サーミスタは微小温度差や温度変化の測定および遠隔の測定ができるなどの特長から、従来の抵抗線に代わって温度測定、制御、ガス分析の分野への応用が盛んになってきた。

従来サーミスタは互換性がないことと、安定度に問題があり、工業計器の発信器としては疑問視されていたが、材料の基礎的な裏付けと相まって開発された完全互換性付サーミスタ TM-600 は、これらの問題を解決したものである。これは二つのサーミスタを組み合わせる方式によって、電気抵抗、温度係数のわずかなばらつきを $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ の全温度域にわたって補正するものである。本稿は TM-600 について概説するとともに最近注目されているガスクロマトグラフの検出器に使用されるサーミスタの特性と安定度について述べる。

1. 緒 言

サーミスタは温度係数が大きく、小形で、電気抵抗を計測器検出素子として適当な $100\Omega\sim 100\text{k}\Omega$ の間の任意の値に選ぶことができ、しかも比較的安価で、高温における安定度を改良することによって、第1表に示すような種々の計測器の検知素子として用いられ、次のような多くの特長を発揮している。

- (1) 電子管計器と組み合わせて、フルスケール 1deg の温度計や 10^{-4}deg の微小温度変化または温度差を測定する装置をつくることができる。また毎分 1cc の微小液体流量の測定など高感度の計器をつくることできる^{(1)~(7)}。
- (2) 人体血管内の温度⁽⁸⁾、電気冷蔵庫内の温度分布、真空管内部の温度⁽⁹⁾、変圧器内の油の流速分布など、非常に細かい部分の測定が可能である。
- (3) 呼吸の周期に応じて変化する体温の微小変化、ベアリングの過熱の瞬間的な検出など、早い温度変化の測定ができる⁽¹⁰⁾。
- (4) 火山噴火口内部の温度を麓の測候所から測定したり、数千メートルの深海の温度、海水の流速などの遠隔測定または制御が容易である。
- (5) 消費電力、消費電流が小さいので計器の電源が簡略化され、特に安定電源を必要とするときには、回路が著しく安価となる。また携帯形計器とすることが容易である。

以上のような多くの利点を持っているために、化学工業などの計測器検出素子として、しだいに広く用いられてきているが、従来サーミスタのみでは完全な互換性がなかったことと、 200°C 以上では電気抵抗の経時変化が大きかったために伸びやんでいた。筆者はこの互換性の問題を二つの素子の組合せ法により、また安定度の問題をサーミスタ材料および熱処理法の改良⁽¹¹⁾によって解決し、 300°C で一年間に抵抗変化率がわずか 0.3% 以内という、高安定度でしかも完全互換性をもつ温度計用サーミスタや、従来水素中では使えないとされていたガス分析用サーミスタ素子の開発に成功した。サーミスタを用いた検出素子はいろいろ開発されているが、紙面の都合で、ここでは完全互換性のある温度計用サーミスタと、水素中で高い安定性を持つガス分析用素子についてのみ述べることにした。

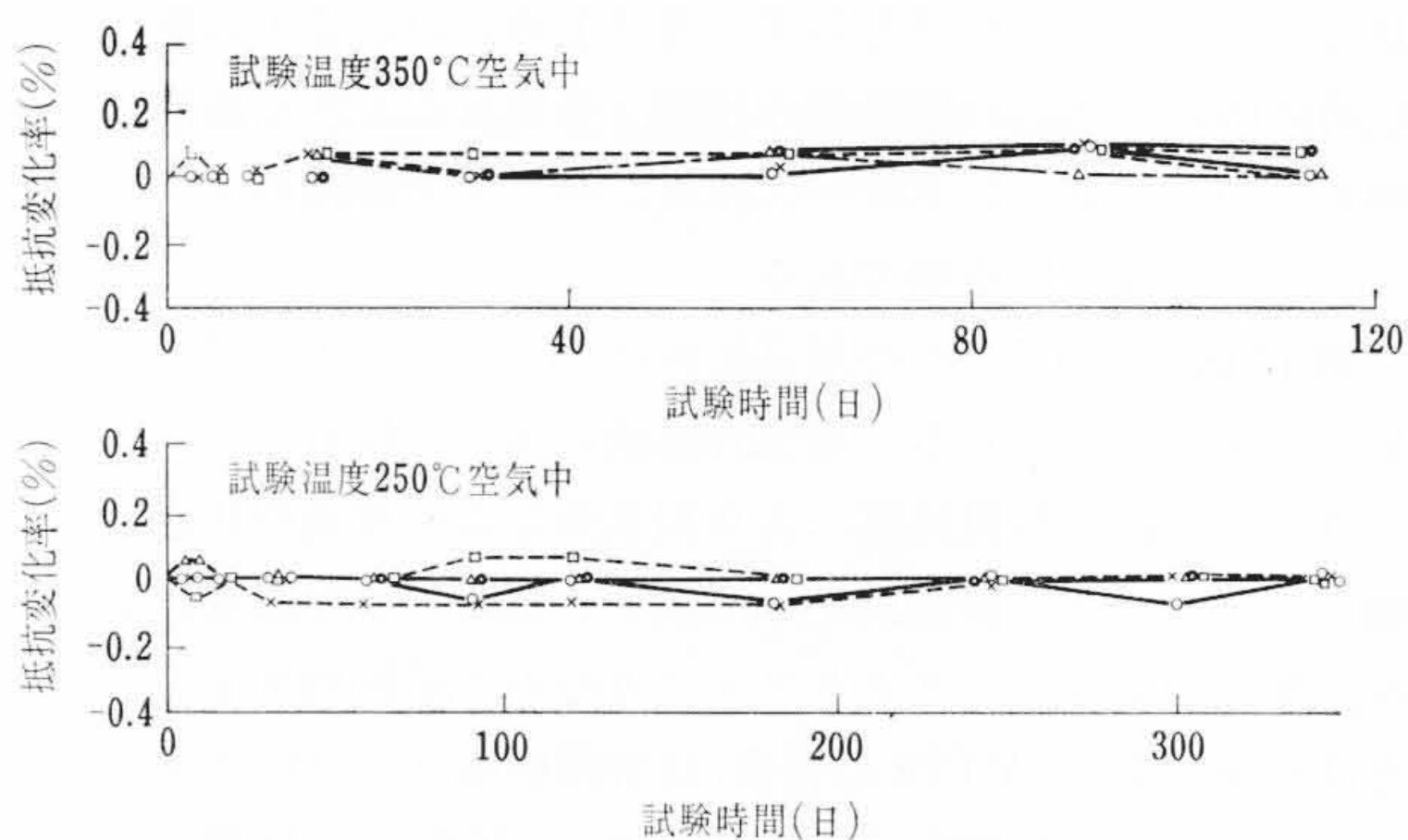
2. 計測器用サーミスタに用いるサーミスタ材料

サーミスタ材料の酸化物半導体としては、Mn, Co, Ni, Fe, Cuの酸化物からなる2~4成分系酸化物やLi, Be, Al, Ca, Ti, Sr, Ag, La,

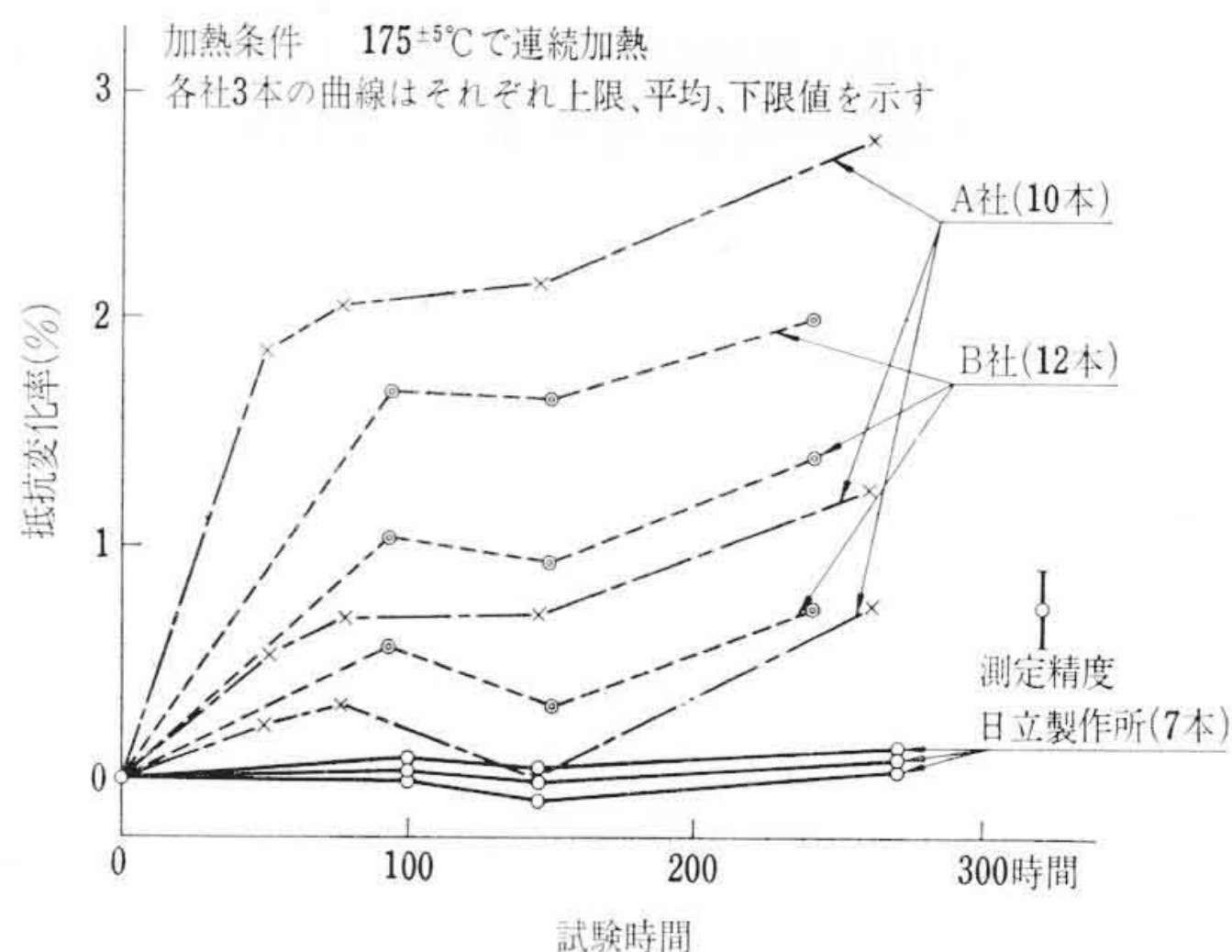
* 日立製作所武蔵工場

第1表 サーミスタ応用計器一覧表

サーミスタ 応用計器	温度によって抵抗値が変化することを応用した計測器	温度計、温度差計、記録温度計、温度調節器、温度差調節器、温度警報装置、温度リレー、湿度計、加熱冷却速度計、分子量測定装置、ボロメータ、赤外線カメラ、各種温度補償
	放熱係数の変化で抵抗値(動作温度)が変化することを応用した計測器	風速計、記録風速計、気体および液体流量計、ガス分析計、ガスクロマトグラフ、水素純度計、水素リーク警報器、真空計、液面計 上記の調節計



第1図 計測用サーミスタの安定度



第2図 他社サーミスタと日立サーミスタの比較

Ba, Pb, Th 酸化物と Mn, Co, Ni, Fe, Cu の酸化物との複合体、その他多くの組成がある。しかし計測器用サーミスタとして用いられる組成は、きわめて限られた一部の組成であって、しかも原材料の純度、粒度分布、熱処理条件も電気的特性の再現性、均一性、安定性の面で大きい影響を与える。これらについては、前に本評論⁽¹¹⁾で

詳細に述べたので省略するが、上記諸条件の詳細な検討の結果得た安定度のデータを第1図に示しておく。また第2図は某社によって測定された国内他社の計測器用サーミスタと日立製作所のサーミスタとの安定度の比較データである⁽¹²⁾。

3. 温度計用サーミスタの互換性の問題

サーミスタを用いた温度計器⁽²⁾⁽³⁾には温度計、温度差計、温度調節器、熱エネルギー添加法による流量計、温度差形流量計⁽¹³⁾、水分計、温度計および各種の温度補償計器などあるが、ここでは温度計および調節計の発信器についてのみ考えることにする。

工業計器の発信器にサーミスタを用いる場合に重要な条件として、電気的特性、安定性以外に互換性が要求される。サーミスタによって温度を検出するには、一般にホイートストンブリッジを用い、従来の抵抗温度計とまったく同様に不平衡電流または電圧を測定する方法をとる⁽³⁾。サーミスタの電気抵抗の温度依存性は(1)式で表わされ、これから温度係数 α が(2)式で求められる。

$$R = R_a \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_a}\right) = R_0 \exp \frac{B}{T} \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 R, R_a, R_0 : 温度 T, T_a および $T_a = \infty$ のときのサーミスタ抵抗

B : サーミスタ常数

である。サーミスタの抵抗、 B は材料組成、構造、熱処理条件によって大きく変わり、特に選んだものでない限り、抵抗値で $\pm 2\%$ 、 B で $\pm 1\%$ のばらつきがある。このように R_a, B にばらつきがあった場合、温度測定に誤差を生ずるので、なんらかの方法によって互換性を持たせなければならない。まず温度測定誤差について検討してみよう。(1)式の R_a のばらつきを $\pm \gamma$ とすると使用温度 T における最大のばらつきのサーミスタ抵抗 R' は、基準特性のサーミスタの同温度における抵抗 R に対して(3)式のようになる。ただし、ばらつきの片側だけを考えることにする。

$$R' = (1 - \gamma) R \dots\dots\dots (3)$$

温度計の最高使用温度 T で生じる温度測定誤差を τ 、これの全目盛幅に対する割合を u とすると次のようになる。 T_0 は使用温度の下限である。

$$\gamma = -u(T - T_0)\alpha = u(T - T_0) \frac{B}{T^2} \dots\dots\dots (4)$$

$$\tau = \frac{-\gamma}{\alpha} = \frac{\gamma T^2}{B} = (T - T_0)u \dots\dots\dots (5)$$

第2表に B が一定で、抵抗値が γ だけばらついたサーミスタによる各温度の測定誤差を示す。サーミスタは低温域ほど誤差は少なく、温度係数および安定度も低温ほど大きいことと考えると、サーミスタは低温域で使うほど高精度が得られることがわかる。

次に B のばらつきが測定温度誤差にどのように影響するか考えて

第2表 抵抗のばらつきが与える測定誤差
($B=3200^\circ\text{K}$)

温度 ($^\circ\text{C}$)	温度係数 (%)	$\frac{\tau}{\gamma}$	$\frac{u}{\gamma}$	γ=0.02 のときの測定誤差	
				温度誤差 (s)($^\circ\text{C}$)	同 % (u)
-100	-10.34	9.66	-0.097	0.19	-0.19
-50	-6.42	15.6	-0.312	0.31	-0.62
0	-4.30	23.2	—	0.46	—
50	-3.07	32.3	0.646	0.65	1.29
100	-2.30	43.5	0.435	0.87	0.87
150	-1.79	55.9	0.372	1.12	0.74
200	-1.43	70.0	0.350	1.40	0.70
250	-1.17	85.5	0.342	1.71	0.68

みよう。ある温度 $T_0^\circ\text{C}$ では完全に同じ抵抗値を持つが、片方は標準特性であり、他方は B がわずかにずれている二つのサーミスタを考える。この二つのサーミスタの B を B, B' とすると、別の温度 T においてこの二つのサーミスタの抵抗 R, R' の関係は(1)式から変形して(6)式のようになる。

$$\ln\left(\frac{R'}{R}\right) = (B' - B)\left(\frac{T_0 - T}{T \cdot T_0}\right) \dots\dots\dots (6)$$

$R' = (1 - \gamma)R$ であるから $B' = (1 - \beta)B$ とすると、 γ は1に比べて十分に小さいから、

$$\ln(1 - \gamma) = -\beta B\left(\frac{T_0 - T}{T \cdot T_0}\right) \div -\gamma \dots\dots\dots (7)$$

$$\gamma = u(T - T_0) \frac{B}{T^2} = -\beta B\left(\frac{T_0 - T}{T \cdot T_0}\right) \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{\gamma}{\beta} = B\left(\frac{T - T_0}{T \cdot T_0}\right) \dots\dots\dots (9)$$

また測定温度誤差 τ および、その全温度範囲に対する割合 u は(10)、(11)式のようになる。

$$\frac{\tau}{\beta} = \frac{\gamma}{\alpha\beta} = \frac{(T_0 - T)T}{T_0} \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{u}{\beta} = \frac{T}{T_0} \dots\dots\dots (11)$$

第3表は $\gamma/\beta, \tau/\beta, u/\beta$ を各温度に対して求めたものである。このうち $\tau/\beta, u/\beta$ は B に無関係な値になる。このように B のばらつきは低温域では問題ないが、高温域では測定誤差に非常に大きい影響を与える。さきに述べたように $\gamma = \pm 0.02, \beta = \pm 0.01$ 程度のサーミスタであっても広い幅の温度測定の際には、どうしても補正抵抗が必要になるわけである。この補正の方法として次に述べるような各種の方法がとられている^{(14)~(18)}。

(1) 第3図の補正回路を用い a, b の抵抗値を(12)、(13)式のように定める。

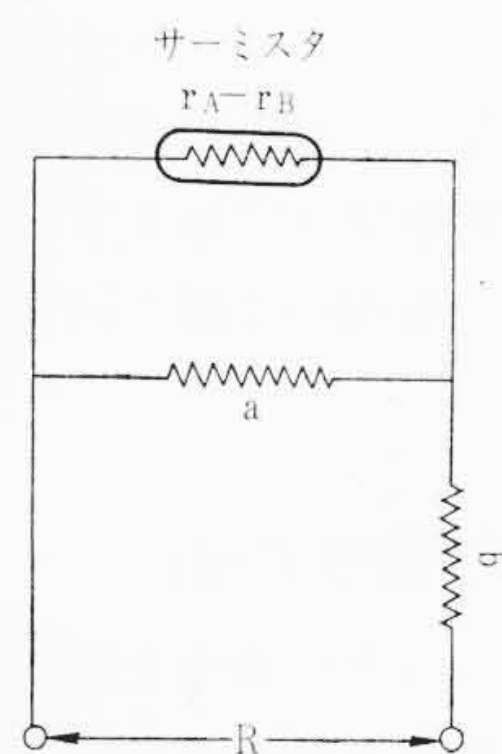
$$a = \frac{r_B(R_B - b)}{r_B + b + R_B} \dots\dots\dots (12)$$

$$b = \frac{1}{2} \left[(R_B + R_A) - (R_B - R_A) \left\{ 1 + \frac{4r_A r_B}{(R_B - R_A)(r_B - r_A)} \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \dots\dots\dots (13)$$

この R_A は使用最高温度における最も高いサーミスタの抵抗 r_A に

第3表 B のばらつきが与える測定誤差

温度 ($^\circ\text{C}$)	γ/β		$\frac{\tau}{\beta}$	$\frac{u}{\beta}$	$\beta=0.01$ のときの測定誤差	
	$B=3,200^\circ\text{K}$	$B=4,000^\circ\text{K}$			温度誤差 (s)($^\circ\text{C}$)	同 % (u)
-100	6.79	8.49	63.5	0.64	0.64	0.64
-50	2.62	3.28	40.9	0.82	0.41	0.82
0	0	0	0	—	—	—
50	-1.82	-2.27	-59.1	1.18	-0.59	-1.18
100	-3.14	-3.92	-137	1.36	-1.37	-1.36
150	-4.16	-5.20	-232	1.55	-2.32	-1.55
200	-4.96	-6.20	-346	1.73	-3.46	-1.73
250	-5.60	-7.00	-480	1.92	-4.80	-1.92



第3図 補正回路

ひとしく、 R_B は最低温度における最も低いサーミスタの抵抗 r_B にひとしく選ぶ⁽¹⁴⁾。

(2) 同じように第 3 図の回路を用いて a 、 b を (14)、(15) 式のように定める。

$$a = \frac{R_C}{\left(\frac{R_C \alpha_C}{R_D \alpha_D}\right)^{\frac{1}{2}} - 1} \dots\dots\dots (14)$$

$$b = R_D - R_C \left(\frac{R_D \cdot \alpha_D}{R_C \cdot \alpha_C}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 R_C, R_D : 測定範囲の中心における個々のサーミスタ抵抗および標準特性の抵抗値

α_C, α_D : 個々のサーミスタおよび標準特性の温度係数

$$\frac{dR}{dT}$$

である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

(3) サーミスタに固定抵抗を直、並列接続し、特性を等しくするもの(この方法は狭い温度範囲に適用する)。2 個のサーミスタ E と F の温度特性が (16) 式で表わされるものとする。

$$\left. \begin{aligned} R_E &= A_E \exp \frac{B_E}{T} \\ R_F &= A_F \exp \left(\frac{B_F}{T}\right) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 R_E, R_F : 温度 T におけるサーミスタ抵抗

A_E, A_F : 常数で $T = \infty$ における抵抗

B_E, B_F : サーミスタ常数

ある温度 T_1 において

$$-\frac{dR_F}{dT} > -\frac{dR_E}{dT} \dots\dots\dots (17)$$

とする。 R_F に固定抵抗 K を並列接続し、その合成抵抗を R_G とすれば、

$$R_G = \frac{K \cdot R_F}{K + R_F} \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{dR_G}{dT} = -\frac{B_F}{T_2} \cdot \frac{R_F \cdot K}{(K + R_F)^2} \dots\dots\dots (19)$$

$$\frac{dR_E}{dT} = -\frac{B_E}{T^2} \cdot R_E \dots\dots\dots (20)$$

したがって

$$\frac{dR_G}{dT} = \frac{dR_E}{dT} \dots\dots\dots (21)$$

とするには

$$B_E R_E (K + R_F)^2 = B_F R_F K^2 \dots\dots\dots (22)$$

を満足するような K を選べばよいことになる。またある温度 T_1 において、その抵抗値を等しくするために (23) 式で表わされる固定抵抗 S を R_E か R_G のどちらかに直列接続すればよい⁽¹⁷⁾。

$$S = \pm (R_E - R_G) \quad (\text{at } T_1) \dots\dots\dots (23)$$

以上に述べたように補正の方法はいろいろあるが、補正した効果は第 4 表に示すように、いずれの方式も満足な結果を与えていない。第 4 表は $\alpha = \pm 0.05$ 、 $\beta = \pm 0.01$ のサーミスタについて比較したもので使用温度範囲が狭いときには、これらの方法も有効であるが、工業計測のような広い温度範囲を完全に補正するには、さらに複雑な補正⁽¹⁸⁾を必要とし、検知部製作の工程のわずらわしさから見て適当でない。

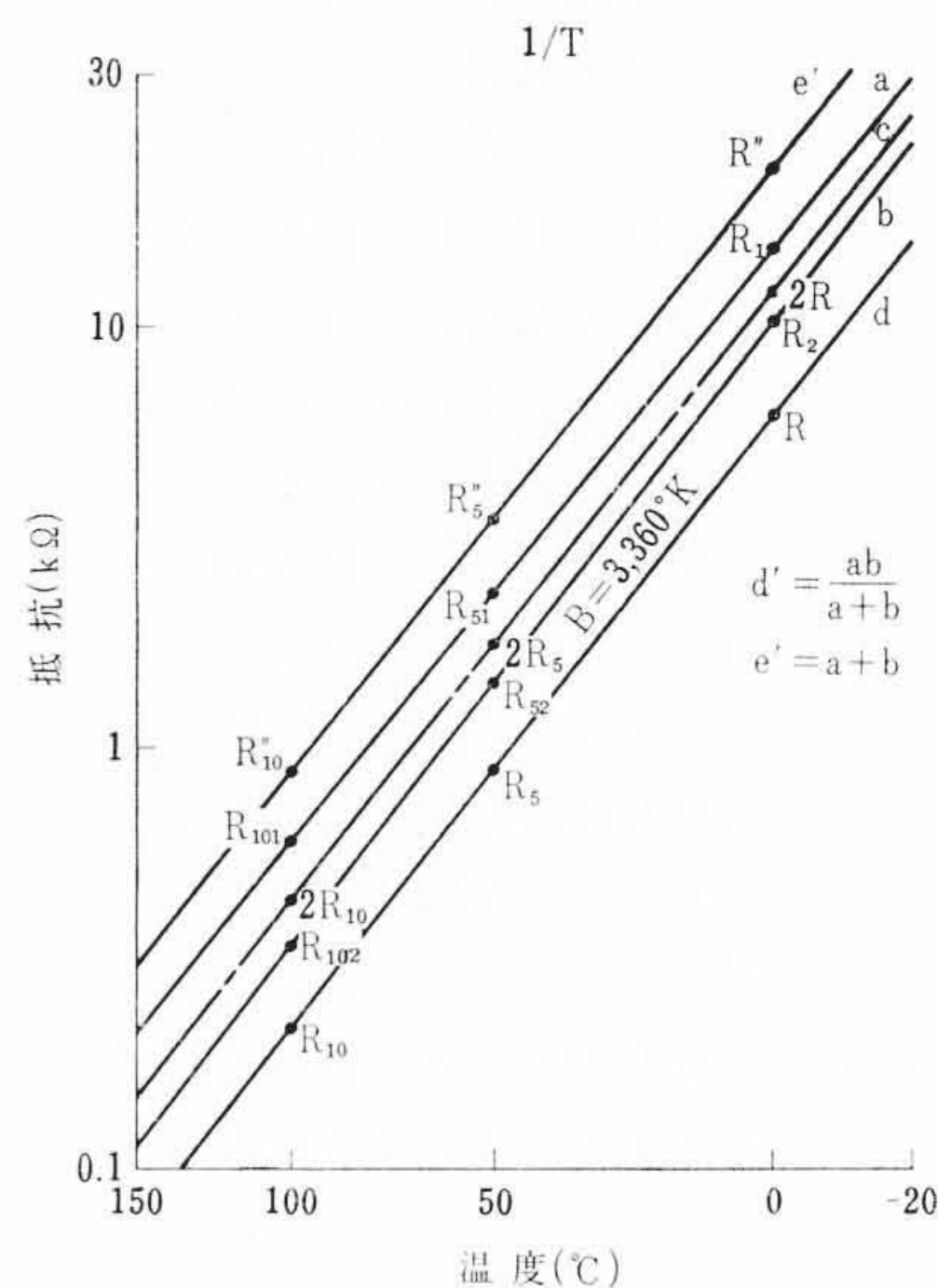
4. 互換性のあるサーミスタ素子の検討

さきに述べたように、補正抵抗でサーミスタの特性を完全に一致させることは、いろいろ問題があり、破損などの事故でサーミスタ

第 4 表 補 正 効 果

温 度 (°C)	サーミ スタ	サーミスタ単独の場合		(1) の方法		(2) の方法	
		抵 抗 (Ω)	最大温度 測定誤差	抵 抗 (Ω)	最大温度 測定誤差	抵 抗 (Ω)	最大温度 測定誤差
0	A	10,000	(°C)	10,000	(°C)	9,700	(°C)
	B	11,000	2.25	10,000	0	9,910	1.7
	C	10,000		10,000		9,236	
20	A	4,500		4,517		4,445	
	B	4,880	2.5	4,674	1.5	4,433	1.0
	C	4,400		4,438		4,289	
40	A	2,240		2,251		2,233	
	B	2,400	3.0	2,351	1.6	2,313	1.8
	C	2,170		2,215		2,184	
60	A	1,210		1,231		1,214	
	B	1,290	3.5	1,277	2.0	1,278	2.3
	C	1,160		1,206		1,203	
80	A	703		725		710	
	B	740	4.0	737	1.3	751	2.3
	C	665		712		716	
100	A	431		453		439	
	B	453	5.5	453	0	472	3.0
	C	405		453		459	

サーミスタの特性 $\left\{ \begin{array}{l} \text{A } 0^\circ\text{C の抵抗} = 10,000 \, \Omega \\ \text{B } 0^\circ\text{C の抵抗} = 11,000 \, \Omega \\ \text{C } 0^\circ\text{C の抵抗} = 10,000 \, \Omega \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} B = 3,200^\circ\text{K} \\ B = 3,264^\circ\text{K} \\ B = 3,264^\circ\text{K} \end{array}$
 最大温度測定誤差は読みの最大値と最小値の差で、精度はこの $\frac{1}{2}$ となる。



第 4 図 組 合 せ 法 の 説 明

を交換するときには、補正抵抗も同時に交換しなければならない。サーミスタを 2 個組み合わせて抵抗値および温度係数を均一化することは、この改良策としてすぐれており、次のような利点がある。

- (1) 補正抵抗が不要なため、検知部全体として小形となり、交換が容易である。計器の製造工程および保守の労力が著しく改善される。
- (2) サーミスタを 2 個使用するので放熱係数が大きくなり、1 個の場合に比べて計器感度を上げることができる。
- (3) あやまって他の補正抵抗と組み合わせるような失敗がない。
- (4) サーミスタの電気抵抗および B のばらつきを比較的大きく許せるので、ビード形サーミスタとしての歩どまりが上がり、むだが少なくなる。

しかしこれを実現させるためには、この組合せのために多くのビード形サーミスタの中から相手を探し出す必要があり、少数の製品を対象とする場合には、割高なものになるので相当量の生産の裏付けが必要となる。次に二つのサーミスタの組合せの効果および方法について検討してみよう。

第 4 図の中で d が目的とする互換性付のサーミスタの特性である

とする。実際のサーミスタは、この特性が完全に直線ではなくわずかに上曲がり(高温になるほど B が大きくなる)の特性を示すが、後の計算を容易に導くために(1)式のとおり B は温度に無関係な常数と仮定する。 c は d の2倍の抵抗特性、 a は組合せ法に用いる片方のサーミスタであるとする。またこれらの特性のある温度 T_0, T, T_1 (たとえば0, 50, 100°C)の抵抗をそれぞれ図のように定める。いま R_1 と組み合わせて0°Cにおいて R なる標準抵抗値を得るために必要な抵抗を R_2 、同じく100°Cにおいて R_{101} と組み合わせて、 R_{10} なる標準抵抗値を得るための抵抗を R_{102} とする。そして R_2, R_{102} を持つサーミスタを b とし、これと a サーミスタとを組み合わせることを考える。このサーミスタ d' の特性は0°Cと100°Cでは完全に d 特性と一致する訳であるが、前節の例から類推して他のすべての温度においても特性が完全に一致するとは限らないと思われる。したがってこの食い違いがどの程度のものになるか、詳細に検討しておかなければ、計測器用として信頼度のあるサーミスタにはならない。

a, b の組み合わせによるサーミスタのある温度(たとえば50°C)における電気抵抗を R_5' とし、これと標準の特性の同温度における抵抗 R_5 との食い違いを検討してみる。標準特性の任意の温度 T における抵抗 R_5 は

$$R_5 = R \frac{(T_1 - T)T_0}{(T_1 - T_0)T} \cdot R_{10} \frac{(T - T_0)T_1}{(T_1 - T_0)T} = R^m \cdot R_{10}^n \dots (24)$$

ただし

$$m = \frac{(T_1 - T)T_0}{(T_1 - T_0)T}, \quad n = \frac{(T - T_0)T_1}{(T_1 - T_0)T}$$

で $m+n=1$ である。

T_0, T_1 が定まれば m, n はある温度 T に対して常数となり、 R_{51} が(25)式で求められる。

$$R_{51} = R_1^m \cdot R_{101}^n \dots (25)$$

また

$$R_2 = \frac{R_1 R}{R_1 - R}, \quad R_{102} = \frac{R_{10} \cdot R_{101}}{R_{101} - R_{10}} \dots (26)$$

$$R_{52} = R_2^m \cdot R_{102}^n = \left(\frac{R_1 R}{R_1 - R} \right)^m \left(\frac{R_{10} \cdot R_{101}}{R_{101} - R_{10}} \right)^n \dots (27)$$

$$R_5' = \frac{R_{51} \cdot R_{52}}{R_{51} + R_{52}} = \frac{R_1^m \cdot R_{101}^n \left(\frac{R_1 R}{R_1 - R} \right)^m \left(\frac{R_{10} \cdot R_{101}}{R_{101} - R_{10}} \right)^n}{R_1^m \cdot R_{101}^n + \left(\frac{R_1 R}{R_1 - R} \right)^m \left(\frac{R_{10} \cdot R_{101}}{R_{101} - R_{10}} \right)^n}$$

$$= \frac{(R_1 R)^m (R_{10} R_{101})^n}{(R_1 - R)^m (R_{101} - R_{10})^n + R^m R_{10}^n} \dots (28)$$

R_5 と R_5' の食い違いは

$$\gamma = \frac{R_5 - R_5'}{R_5} = 1 - \frac{(R_1 R)^m (R_{10} R_{101})^n}{(R_1 - R)^m (R_{101} - R_{10})^n + R^m R_{10}^n}$$

$$= 1 - \frac{1}{\left(1 - \frac{R}{R_1}\right)^m \left(1 - \frac{R_{10}}{R_{101}}\right)^n + \left(\frac{R}{R_1}\right)^m \left(\frac{R_{10}}{R_{101}}\right)^n} \dots (29)$$

$R/R_1 = x, R_{10}/R_{101} = y$ とおくと(29)式の分母は(30)式のように近似され、 $m+n=1$ であるから γ は(31)式で近似される。

$$\left(1 - \frac{R}{R_1}\right)^m \left(1 - \frac{R_{10}}{R_{101}}\right)^n + \left(\frac{R}{R_1}\right)^m \left(\frac{R_{10}}{R_{101}}\right)^n$$

$$= y \left(\frac{x}{y}\right)^m + (1-y) \left(\frac{1-x}{1-y}\right)^m$$

$$\doteq y \left\{ 1 + m \ln \frac{x}{y} + \frac{1}{2} \left(m \ln \frac{x}{y} \right)^2 \right\}$$

$$+ (x-y) \left\{ 1 + m \ln \frac{1-x}{1-y} + \frac{1}{2} \left(m \ln \frac{1-x}{1-y} \right)^2 \right\}$$

$$= 1 + m \left\{ (x-y) - \frac{1}{2} \cdot \frac{(x-y)^2}{y} \right\}$$

$$+ m \left\{ (y-x) - \frac{1}{2} \frac{(y-x)^2}{1-y} \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} m^2 \{ (x-y)^2 + (y-x)^2 \}$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{m(1-m)}{y(1-y)} (x-y)^2 \dots (30)$$

$$\gamma \doteq - \frac{1}{2} \frac{m(1-m)}{y(1-y)} (x-y)^2 = - \frac{1}{2} \frac{mn}{y(1-y)} (x-y)^2 \dots (31)$$

$y(1-y)$ は y の値が0.4~0.6の間では0.24~0.25の値をとり常数と考えられるから、

$$\gamma = z(x-y)^2 = z \left(\frac{R}{R_1} - \frac{R_{10}}{R_{101}} \right)^2$$

ただし

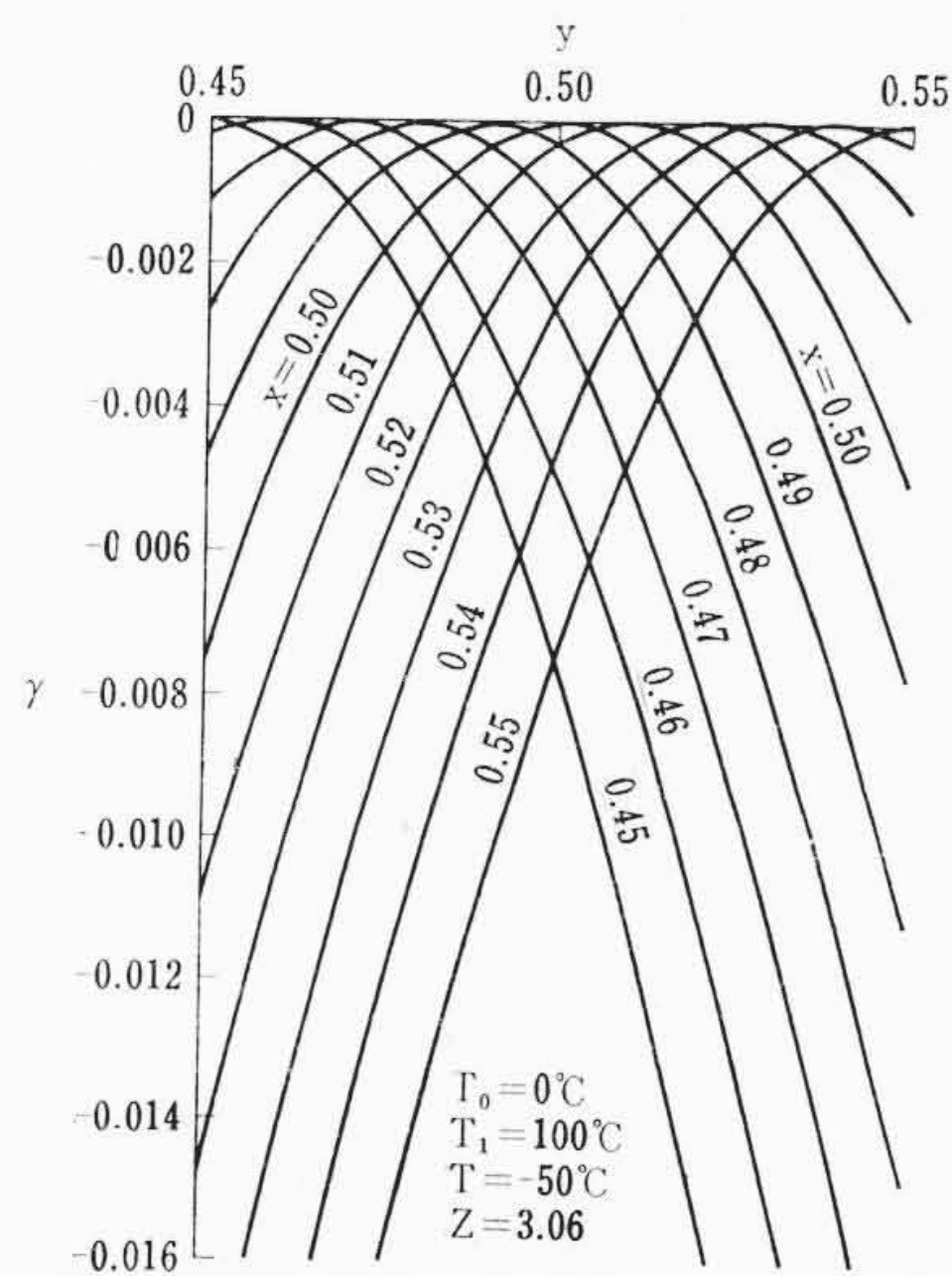
$$z = - \frac{1}{2} \frac{m(1-m)}{y(1-y)} \doteq \frac{m(m-1)}{0.5} \dots (32)$$

m は T_1, T, T_0 によって定まる常数であるから、 z も同じく T_1, T, T_0 によって定まる常数となる。

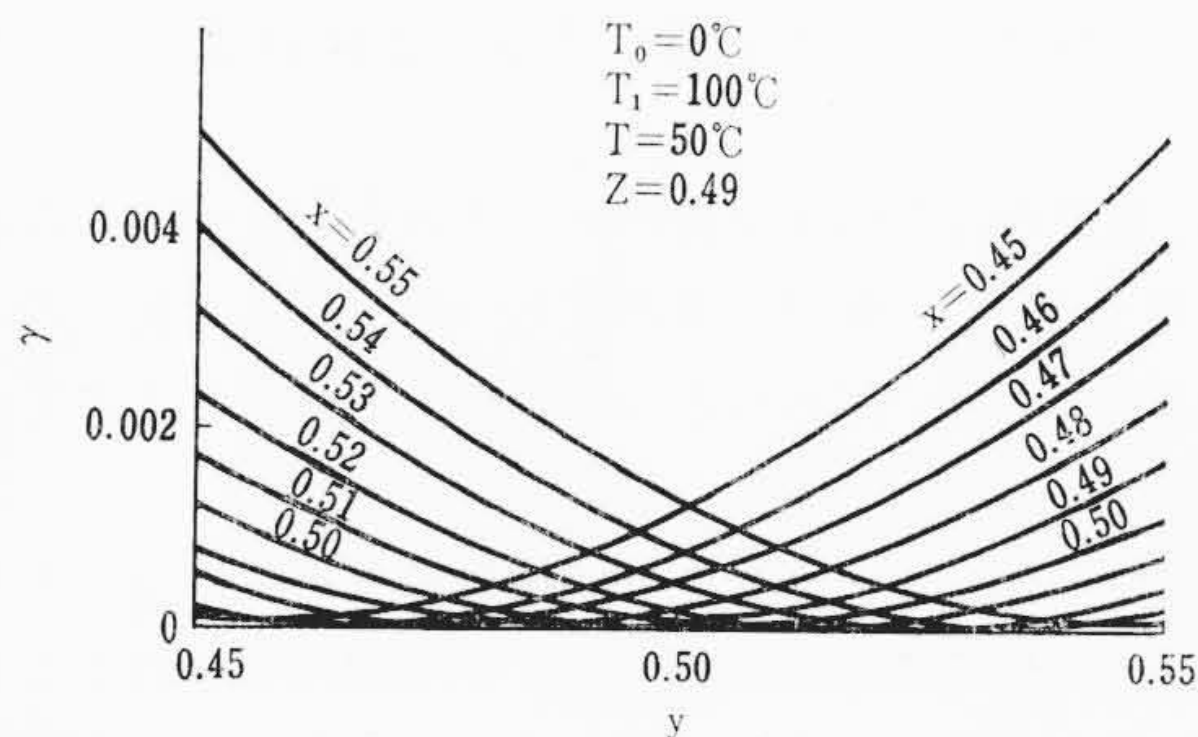
第5図から第9図は $\frac{R}{R_1}, \frac{R_{10}}{R_{101}}(x, y)$ の食い違いによって起こる γ を-50~250°Cの各温度で求めたものであり、 $x=y$ であれば(両サーミスタの B が等しい場合) γ は常に0であるが $x \neq y$ であれば使用温度に応じてそれ相等の γ が生ずることを示している。

第10図は $T_0=0^\circ\text{C}, T_1=100^\circ\text{C}$ としたときの T と z の関係である。このように z の絶対値は T が T_0, T_1 に近いほど小さくなり、遠くなるほど大きくなる。これを温度計に用いる場合、計器の精度からまず γ がおさえられるからそれにしたがって、 T_0, T_1, x, y を規定すべきである。

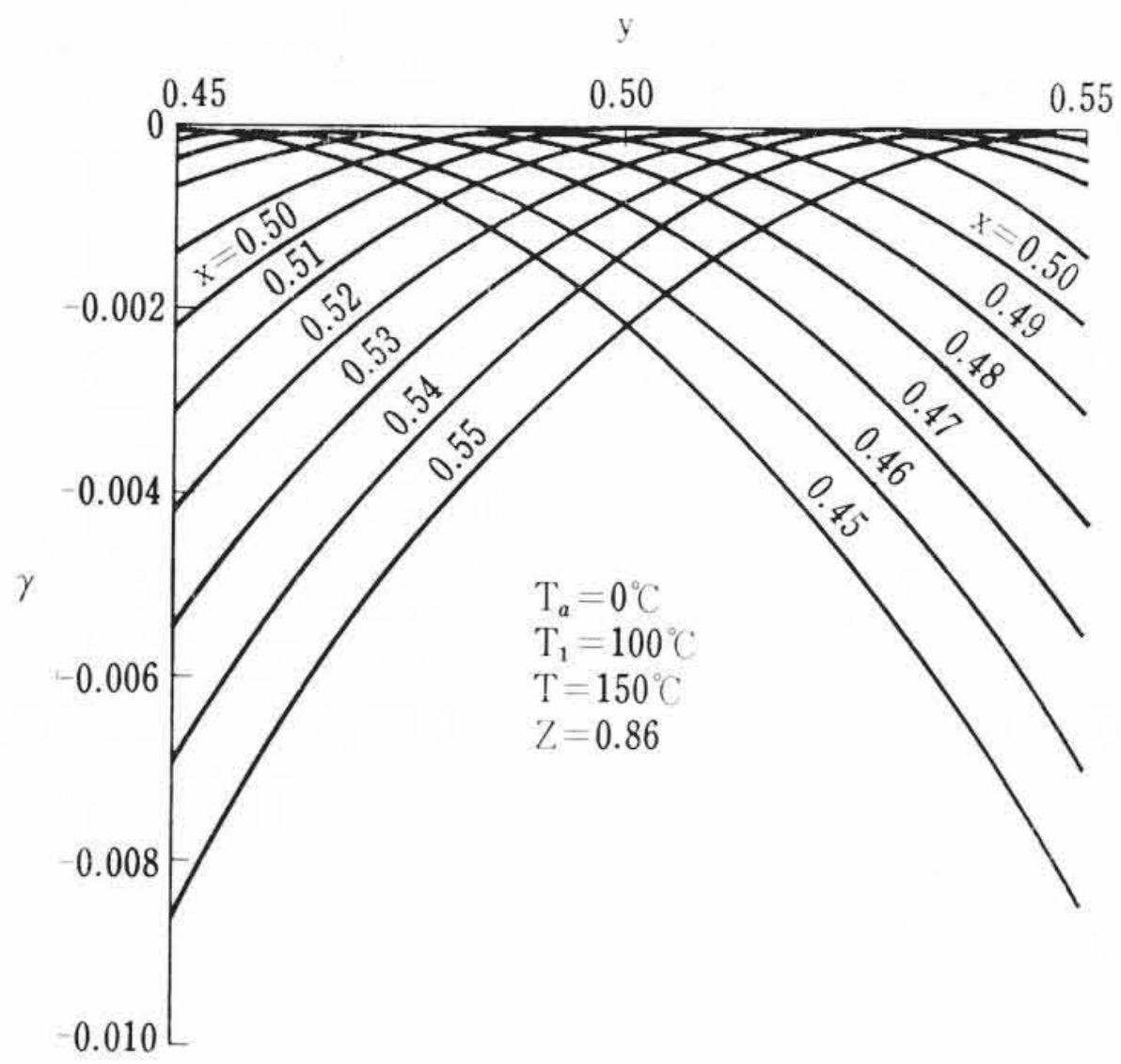
次に二つのサーミスタを組み合わせる場合、 B のばらつきがどの程度まで許せるか検討してみよう。標準特性の B を B 、 a サーミスタ



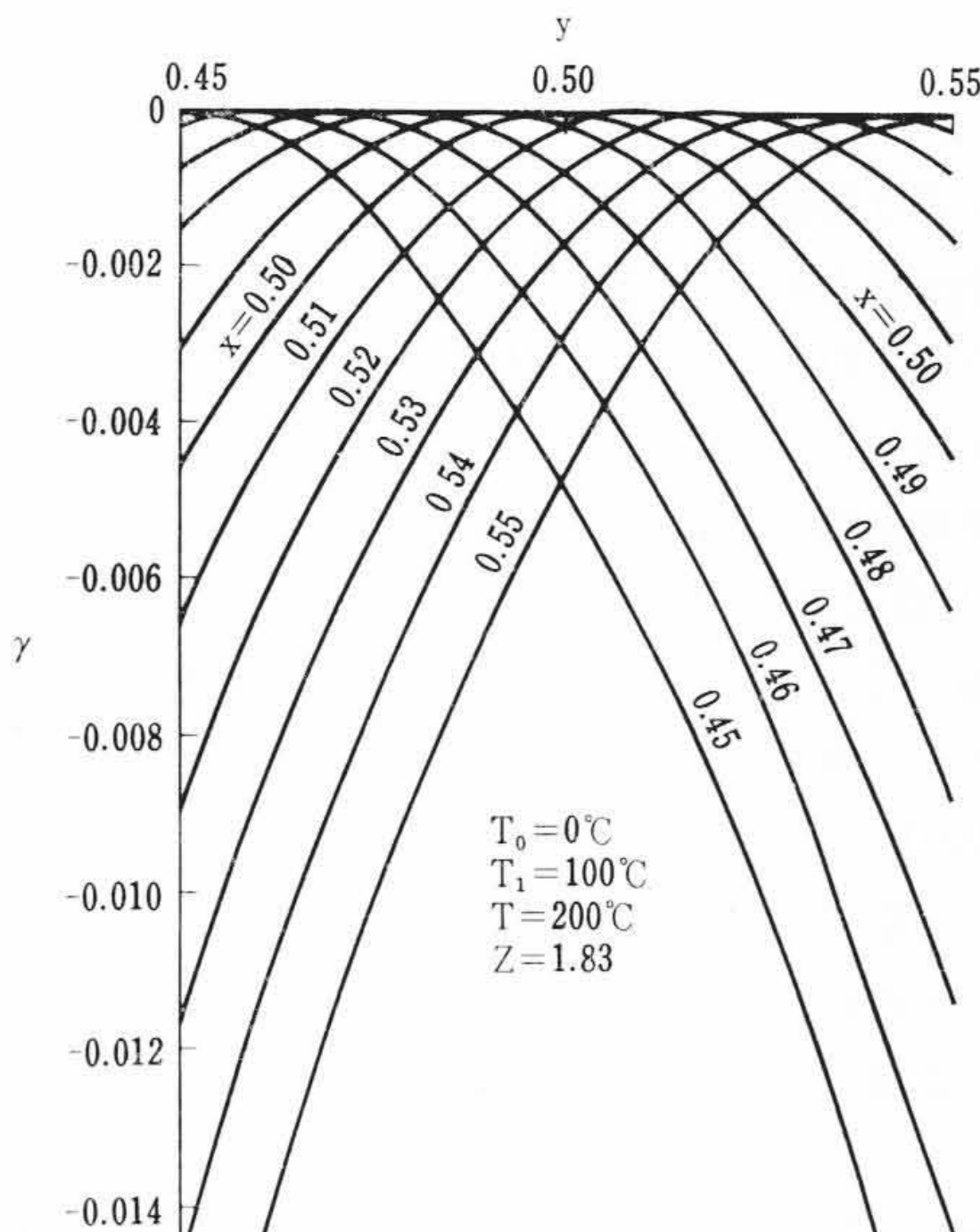
第5図 x, y と γ の関係 ($T=-50^\circ\text{C}$)



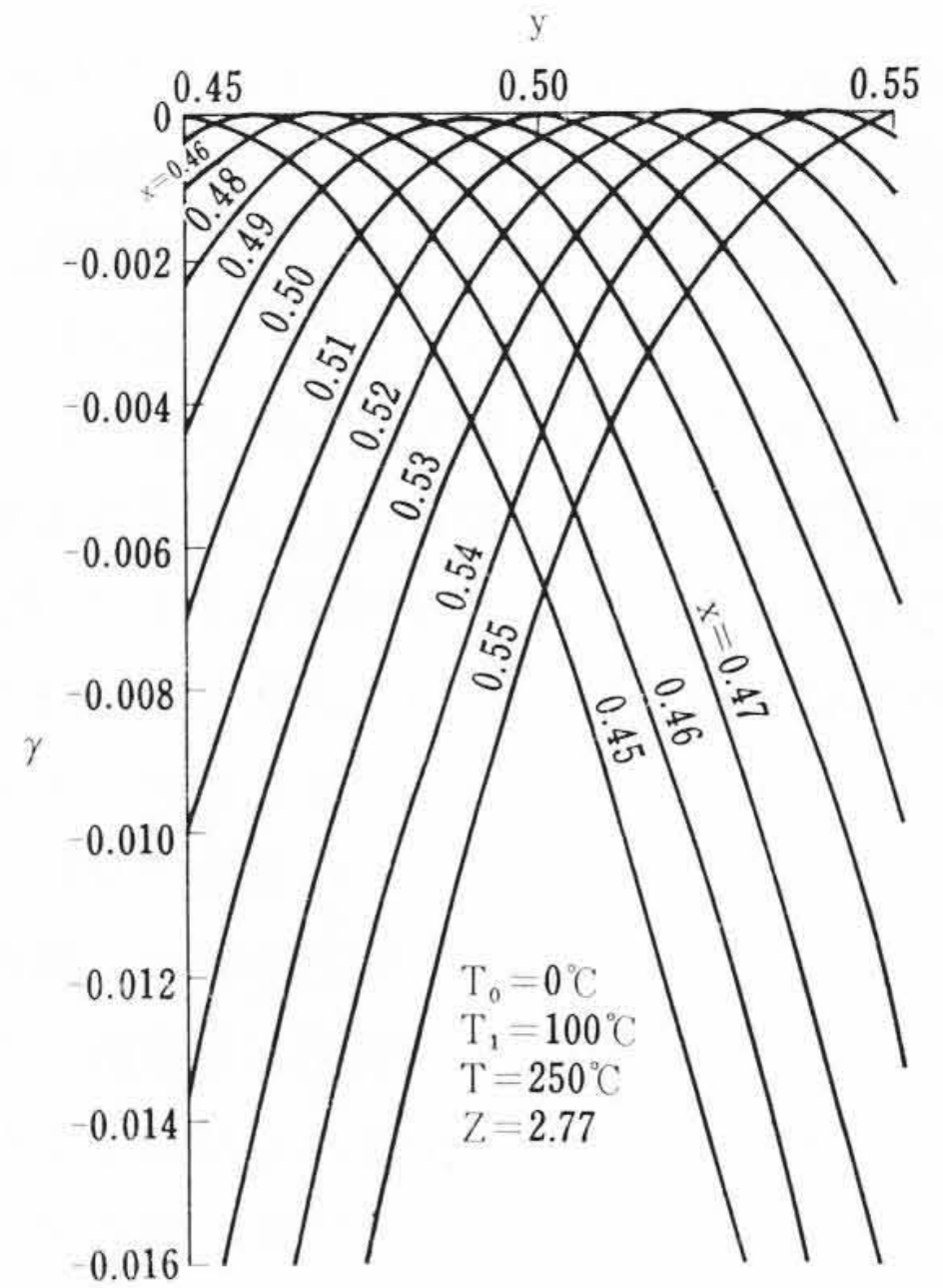
第6図 x, y と γ の関係 ($T=50^\circ\text{C}$)



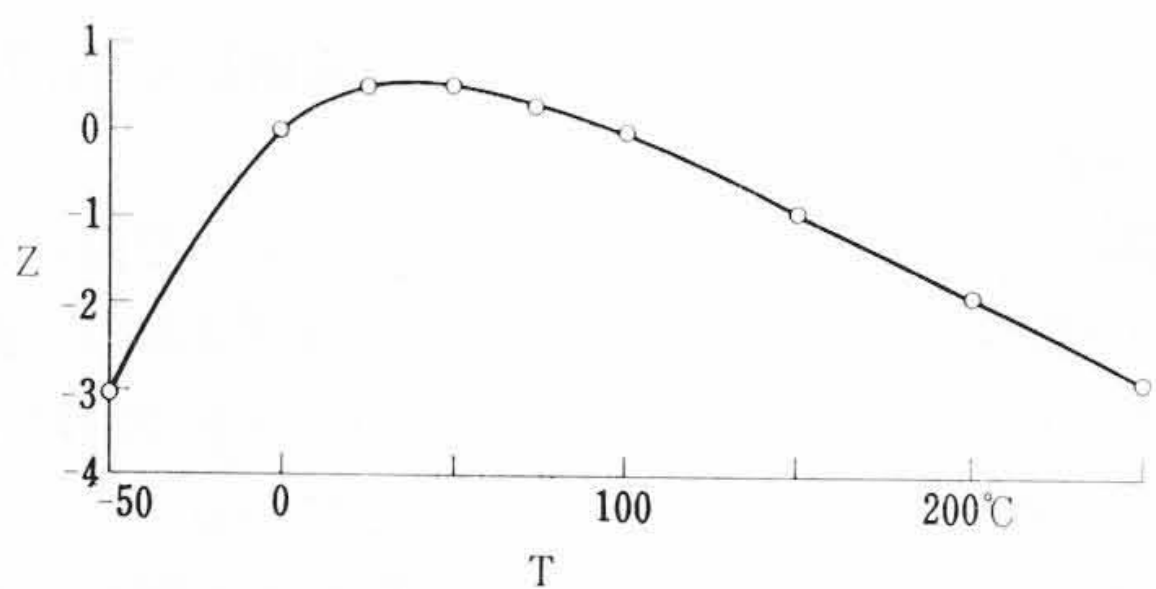
第 7 図 x, y と γ の関係 ($T=150^{\circ}\text{C}$)



第 8 図 x, y と γ の関係 ($T=200^{\circ}\text{C}$)



第 9 図 x, y と γ の関係 ($T=250^{\circ}\text{C}$)



第 10 図 使用温度と z の関係 ($T=0^{\circ}\text{C}, T_1=100^{\circ}\text{C}$)

の B を B_1 とすると、その特性は次式で表わされる。

$$R_{101} = R_1 \exp\left(\frac{B_1}{T_1} - \frac{B_1}{T_0}\right) \quad (33)$$

$$R_{10} = R \exp\left(\frac{B}{T_1} - \frac{B}{T_0}\right) \quad (34)$$

$B - B_1 = \beta'$ とすると x, y の関係が次のように導かれる。

$$\frac{y}{x} = \exp\left(\frac{\beta'}{T_1} - \frac{\beta'}{T_0}\right) \quad (35)$$

(32) 式を用いて

$$\beta' = \frac{\ln \frac{y}{x}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} = \frac{\ln \left(1 - \sqrt{\frac{\gamma}{zx^2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} \div \frac{-\gamma^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right) x z^{\frac{1}{2}}} \quad (36)$$

いま $\gamma < 0.003$ と考えると $T_0 = 0^{\circ}\text{C}, T_1 = 100^{\circ}\text{C}$ では、 $x \div 0.5$ として (37) 式を満足しなければならない。

$$|\beta'| < \frac{115}{z^{\frac{1}{2}}} \quad (^{\circ}\text{K}) \quad (37)$$

250°C では $z = -2.8$ であるから $\beta < 66^{\circ}\text{K}$ となり、 $B = 3,300^{\circ}\text{K}$ とすると 2.0% に相当する。したがって $0^{\circ}\text{C}, 100^{\circ}\text{C}$ を基準点とした組合せのサーミスタ素子を 250°C まで使うとすれば、 B のばらつきは $\pm 2\%$ におさえなければならないことがわかるが、このばらつきの範囲でビード形サーミスタを製作することは容易であるから問題ない。

第 5 表は極端なばらつきを持つサーミスタを並列に組み合わせて互換性を持たせた一例で、 B のばらつき $\pm 6\%$ 、抵抗のばらつき $\pm 20\%$ のような大きいばらつきの場合でも総合特性はよく一致することを示している。

以上は二つのサーミスタを並列に接続した場合について考えたものであるが、直列の場合でもまったく同様に扱うことができる。並列の場合に比べて直列の場合は、合成抵抗が約 4 倍になるから、低温域では抵抗が高すぎることもあるが、逆に高温域では好都合である。

第 5 表 並列組合せ方式の効果

	抵 抗 値 (Ω)							B ($^{\circ}\text{K}$)
	-25 $^{\circ}\text{C}$	0	50	100	150	200	250	
I { $x=0.4$ $y=0.3$	47,000	15,000	2,620	730	275	127	68	3,080
対応サーミスタ	37,300	10,000	1,350	311	100	41.2	20.0	3,540
II { $x=0.6$ $y=0.5$	32,400	10,000	1,550	436	161	72.5	38.0	3,180
対応サーミスタ	58,000	15,000	1,910	430	360	55.5	26.5	3,610
標準特性	21,100	6,000	892	218	74.1	31.8	16.0	3,330
I の組合せ特性	20,800	6,000	891	218	73.4	31.1	15.45	
II の組合せ特性	20,800	6,000	895	218	74.3	31.4	15.60	

合である。

第 4 図の e' は組み合わせたものの特性で、 R_5'' を温度 T における合成抵抗として、基準点外の温度におけるばらつき γ を求めると、

$$R_5'' = R_{51} + R_{52} = (R - R_1)^m (R_{10} - R_{101})^n \quad (38)$$

$$\gamma = 1 - \frac{R_1^m R_{101}^n + (R - R_1)^m (R_{10} - R_{101})^n}{R^m R_0^n} \quad (39)$$

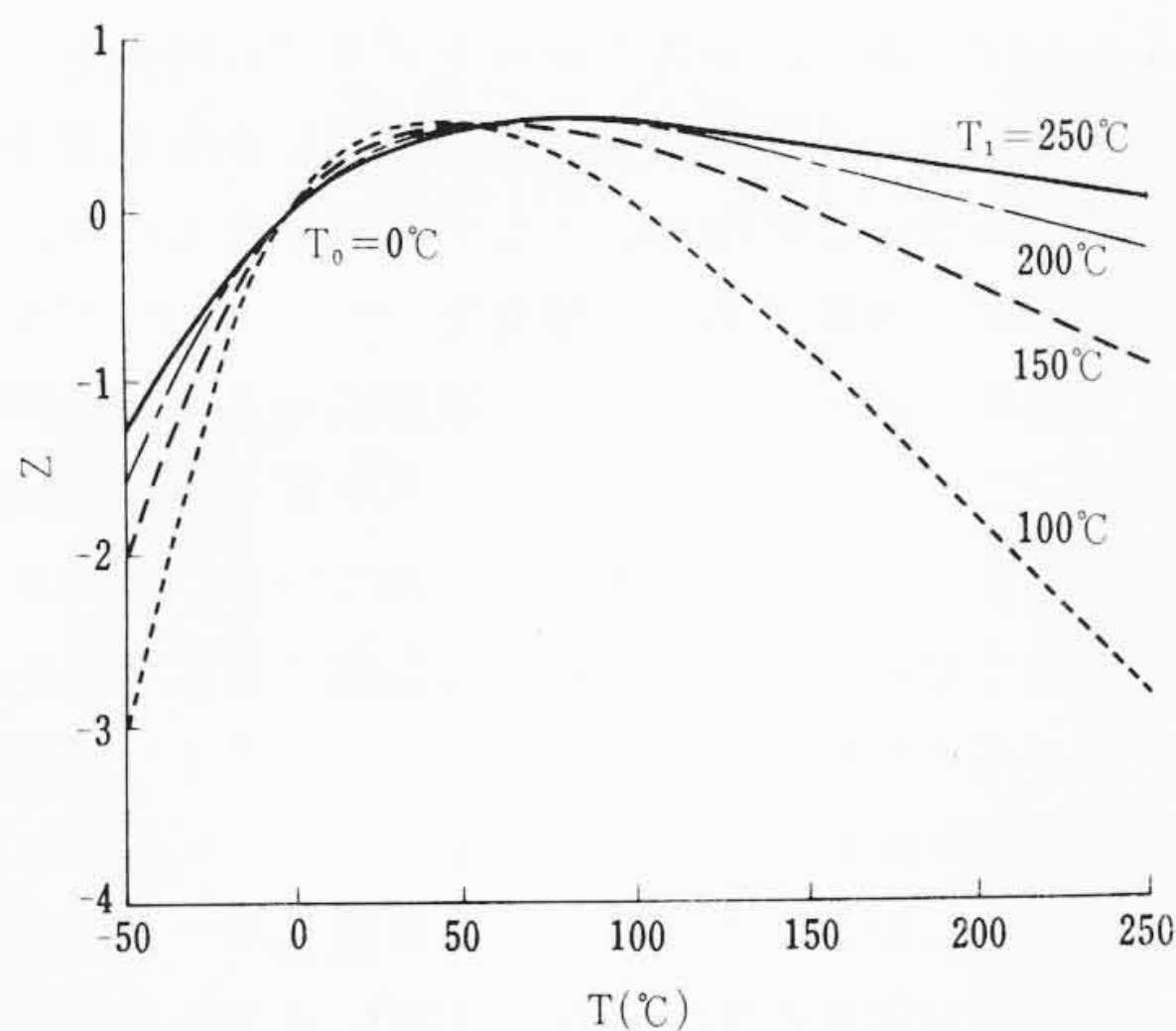
並列の場合と同様に $R_1/R = x'$ 、 $R_{101}/R_{10} = y'$ とすると

$$\gamma = 1 - \{x'^m y'^n + (1 - x')^m (1 - y')^n\} \div \frac{m(1 - m)}{2 y' (1 - y')} (x' - y')^2 \quad (40)$$

となって並列の場合とまったく同じ形となるから、その後の考え方についても同様に扱うことができる。ただ注意を要することは、並列の場合に比べて x, x' および y, y' のおき方が逆になっていることと、温度 T_0, T_1 において組み合わせるサーミスタの抵抗の算出方法が違ふことで、並列を目的にして組み合わせた 2 個のサーミスタをそのまま直列に用いることはできないわけで、直列用としては

第 6 表 直列組合せ方式の効果

	抵 抗 値 (Ω)							B ($^{\circ}\text{K}$)
	-25 $^{\circ}\text{C}$	0	50	100	150	200	250	
I { $x=0.4$ $y=0.3$	38,000	9,600	1,210	261.5	81.0	33.1	15.3	3,680
対応サーミスタ	48,000	14,400	2,340	610.5	221	99.0	51.0	3,220
II { $x=0.4$ $y=0.5$	31,500	9,600	1,620	436	161	72.5	38.3	3,160
対応サーミスタ	54,000	14,400	1,910	436	140	47.0	27.6	3,570
標準特性	84,500	24,000	3,550	872	299	128.0	64.0	3,330
I の組合せ特性	86,000	24,000	3,550	872	302	130.1	66.3	
II の組合せ特性	85,500	24,000	2,530	872	301	129.5	65.9	

第11図 z に及ぼす基準温度 T_1 の影響

別個な組合せを考えなければならない。第6表は極端にばらついたサーミスタを直列に組み合わせて互換性を持たした一例で、並列抵抗の場合と同様に B のばらつき $\pm 6\%$ 、抵抗のばらつき $\pm 20\%$ でも基準特性とよく一致させうることを示している。

2個のサーミスタの組合せについても、 0°C と 100°C を基準として考えたが、この温度は 0°C 、 100°C に限ったことはない。 T_1 を 150, 200, 250°C とするとき、 T_1 の温度が高いほど T_1 と T_0 の間で z が大きくなるであろうという予想に反して、第11図のように T_1 と T_0 の間では z の最大値はほとんど変わらず、外側でも $T_1=100^\circ\text{C}$ の場合よりはるかに圧縮されることが明らかとなった。したがって両基準点は正確な温度定点さえ得られれば、はなれているほどよいことになる。

またサーミスタの温度特性の曲がり、すなわちサーミスタの B が温度によってわずかわることから生ずる問題、選別組合せ時に生じる組合せ誤差の問題についても検討し、実用上問題ないことを確かめたが、その詳細については省略する。

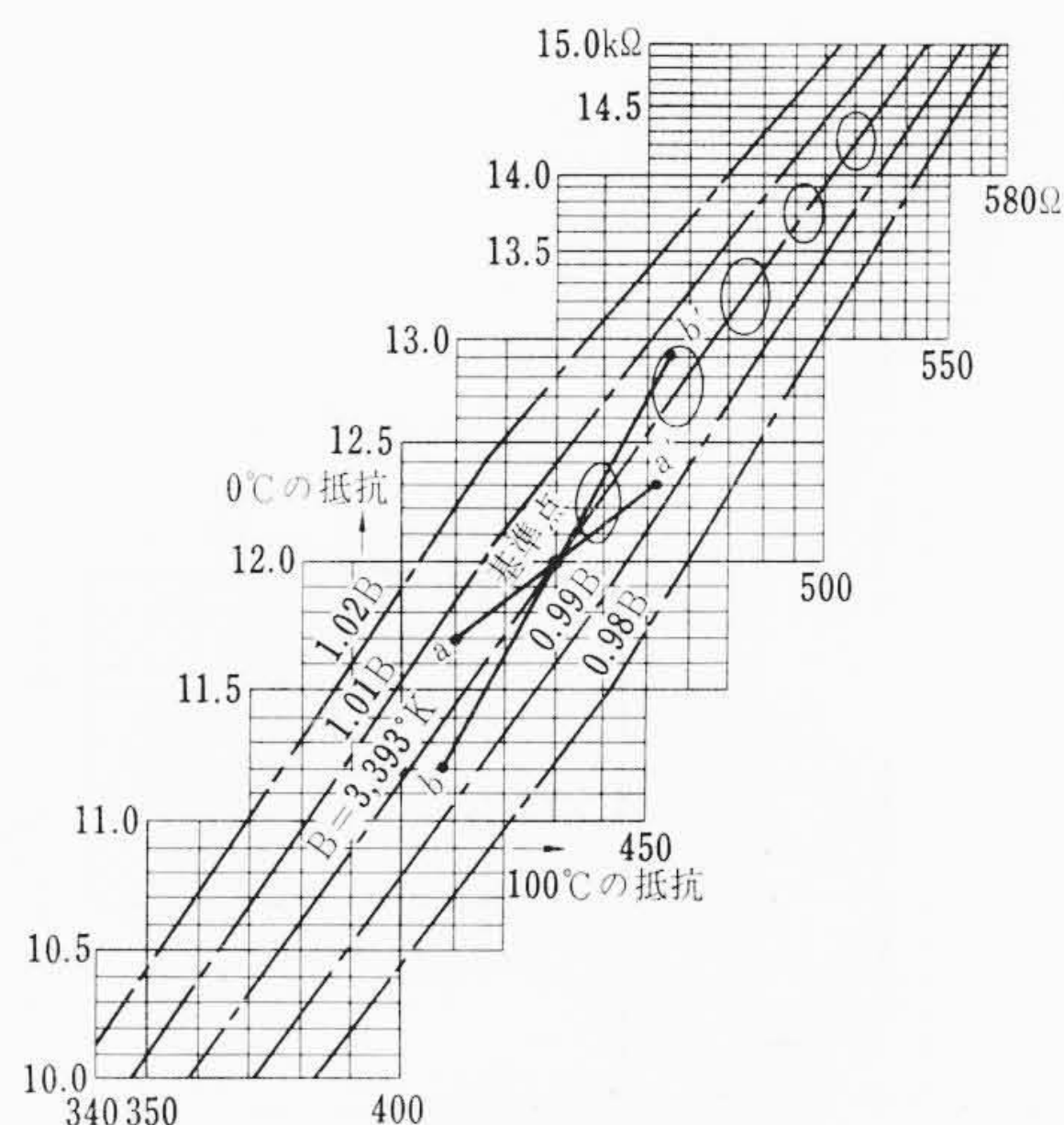
これらサーミスタの組合せの方法としては、おのこの素子をそれぞれ $0, 100^\circ\text{C}$ で正確に測定しておき、 $0, 100^\circ\text{C}$ で基準の特性と一致するように相手を探すわけであるが、その目的のために第12図のグラフを用いる。このグラフは基準点を中心にして、幾何学的に対称な位置が(26)式を満足するようにつくられたもので、それぞれの素子の $0, 100^\circ\text{C}$ の抵抗値を記入して、幾何学的に対称な位置のものを、お互いの相手として探し出せるようになっている。図中に卵形のわくがあるが、これはある素子の相手として、合格する範囲の大きさを示したものであって、合格範囲は比較的広い。

第13図はこのようにして作った互換性のあるサーミスタ素子の写真で、また第14図はこれら素子の温度特性と構造を示したものである。

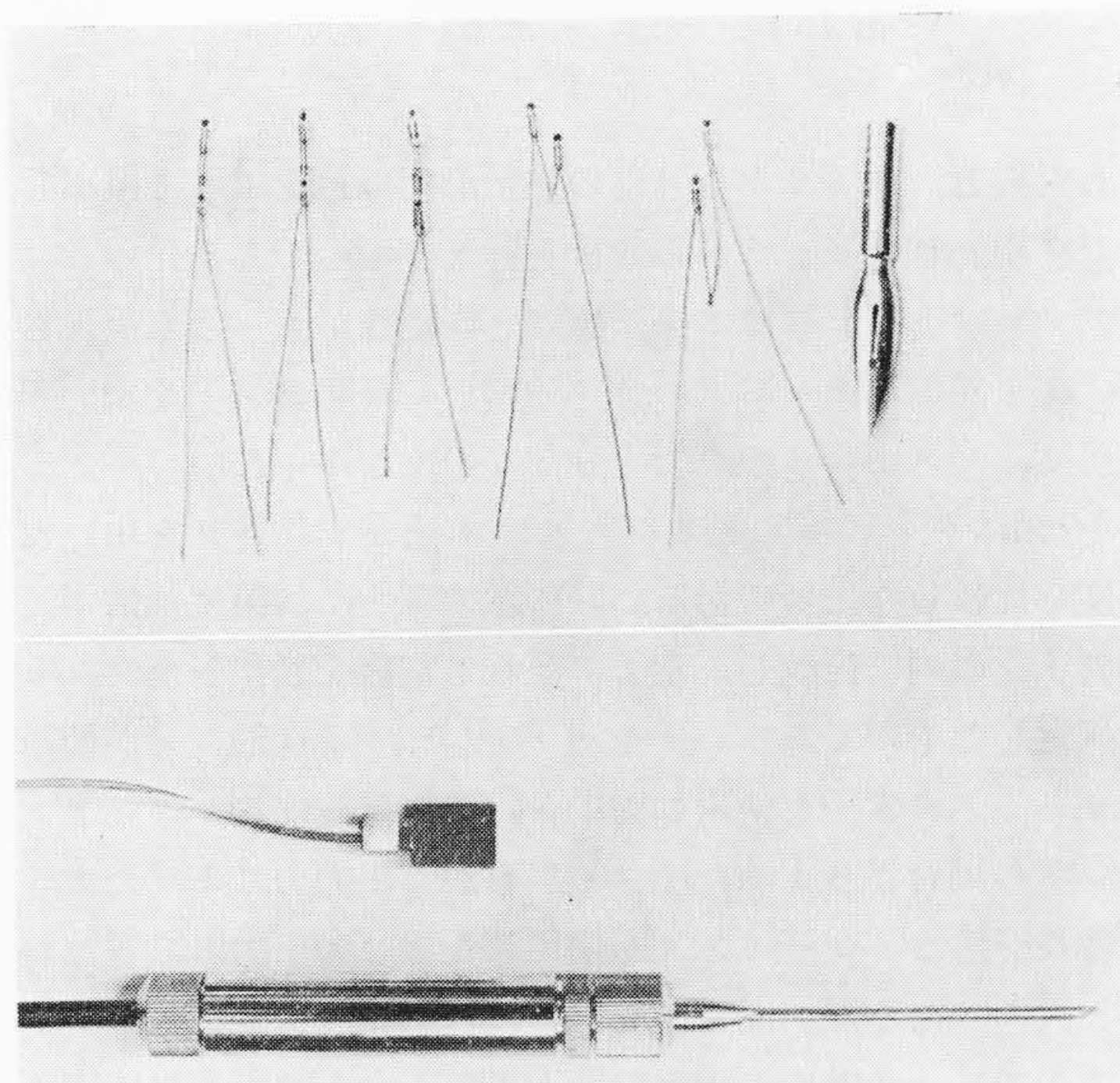
5. ガス分析用サーミスタ

サーミスタの安定度が非常に向上したために、温度計以外の計測器、たとえば風速計、真空計、ガスクロマトグラフなどに使用されるようになった。これらの計測器の動作原理は温度計のように温度—抵抗特性を応用するのではなく、加熱されたサーミスタの温度(動作抵抗)が流速、圧力、ガスの変化または種類に依存するので、これを電氣的に測定してこれらの物理量を求めようとするものである。風速計⁽¹⁹⁾、真空計⁽²⁰⁾の動作原理、温度補償については詳細な報告もあるので、ここではガスクロマトグラフ用サーミスタを代表例として述べる。

第15図はガスクロマトグラフのフローダイアグラムであるが、水素、ヘリウム、窒素などのキャリアガスを活性炭、モレキュラーブなどの固定相を充てんしたカラムに流しておき、これに試料を

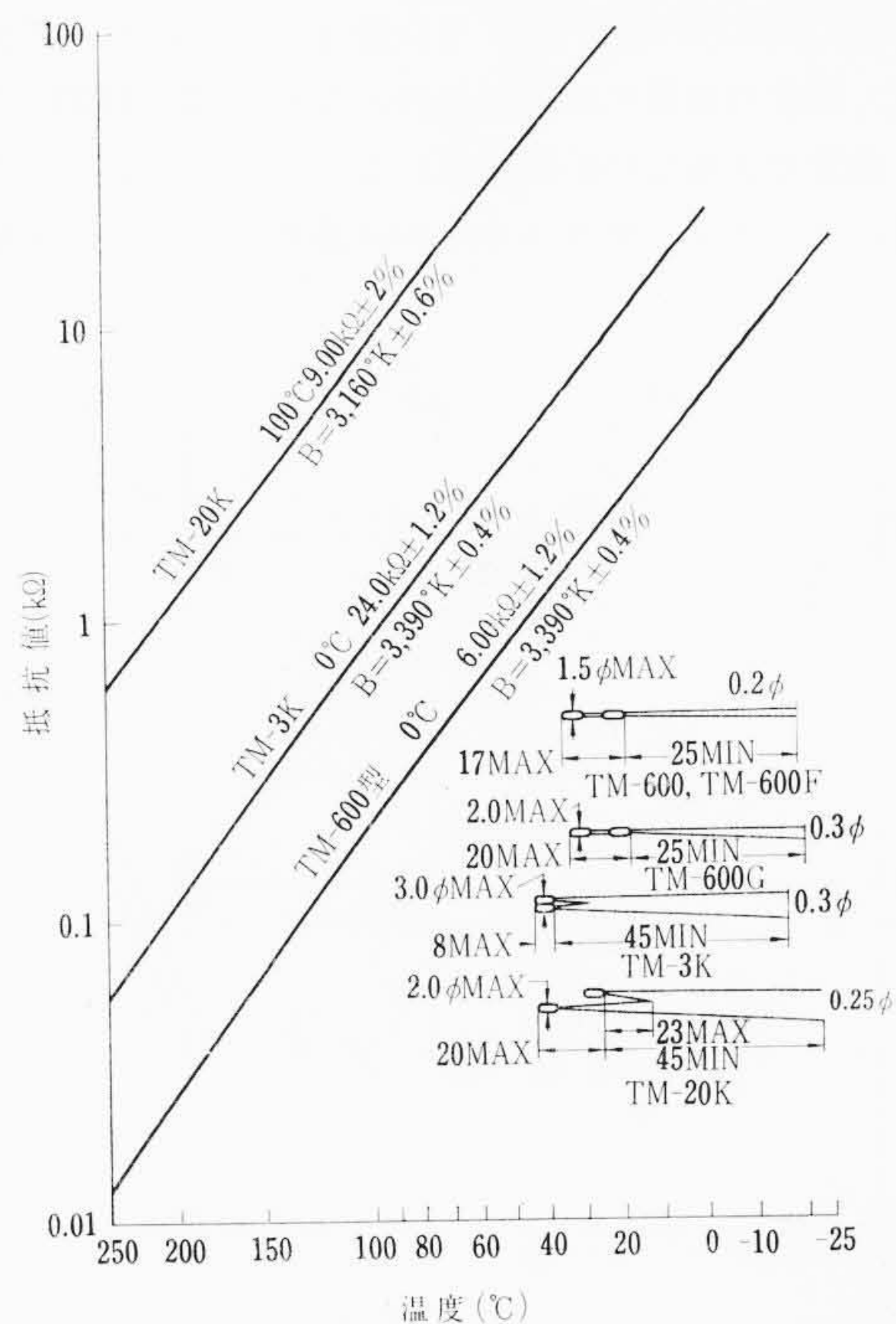


第12図 TM-600 組合せグラフ

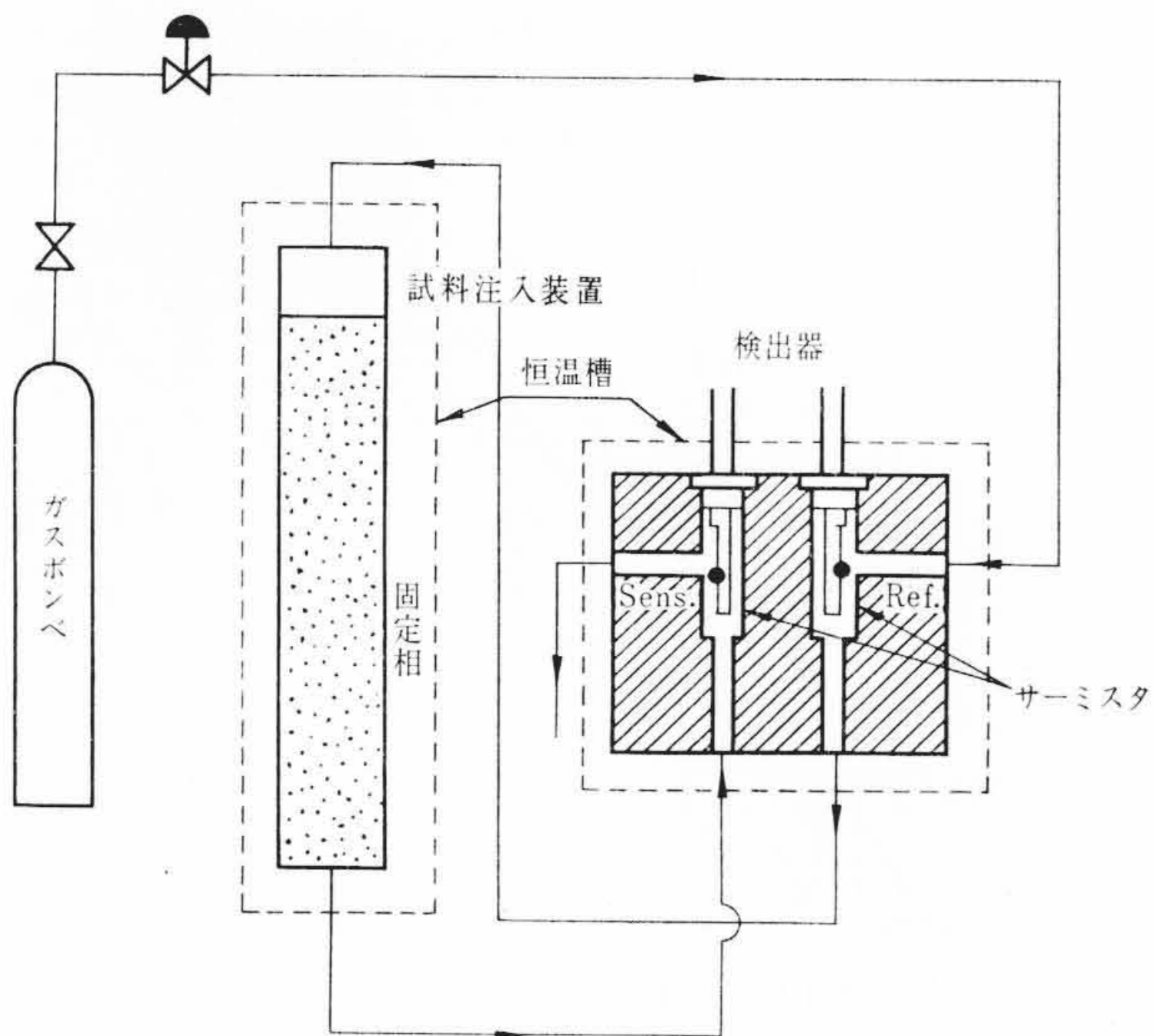


上段 左より TM-600, 600F, 600G, TM-3K, TM-20K
下段 TM-600を封入した検知器

第13図 互換性のあるサーミスタ



第14図 温度特性



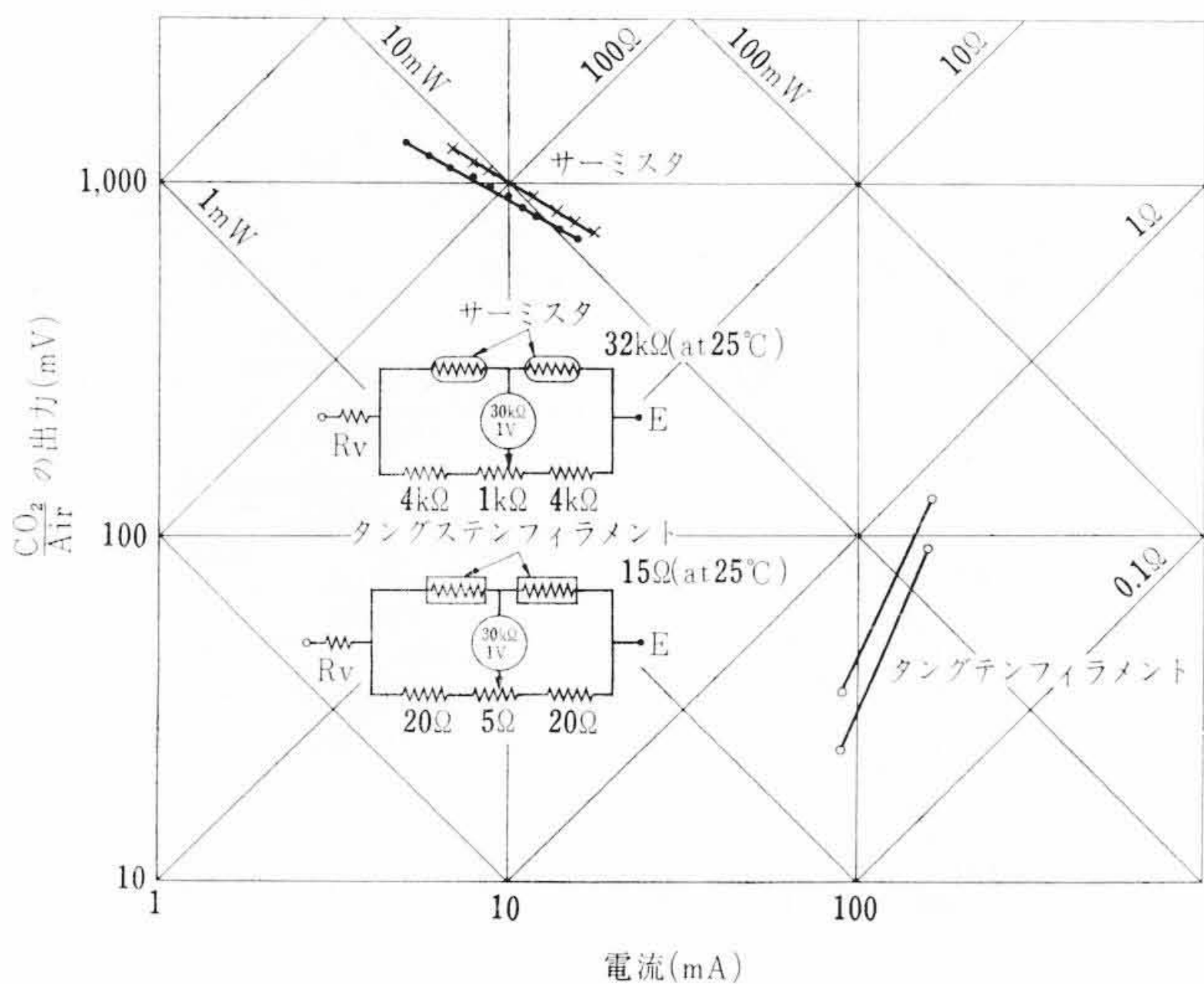
第 15 図 フローダイアグラム

注入した場合、キャリアガスとの熱伝導度の差をセルで検出して、記録計に現われたピークから分析を行なうものである。

ガスクロマトグラフは本来、感度と安定性がもっとも重視されている。従来熱伝導セルにタングステンフィラメントを用いてきたが、感度、レスポンスの点で十分なものでなかった。

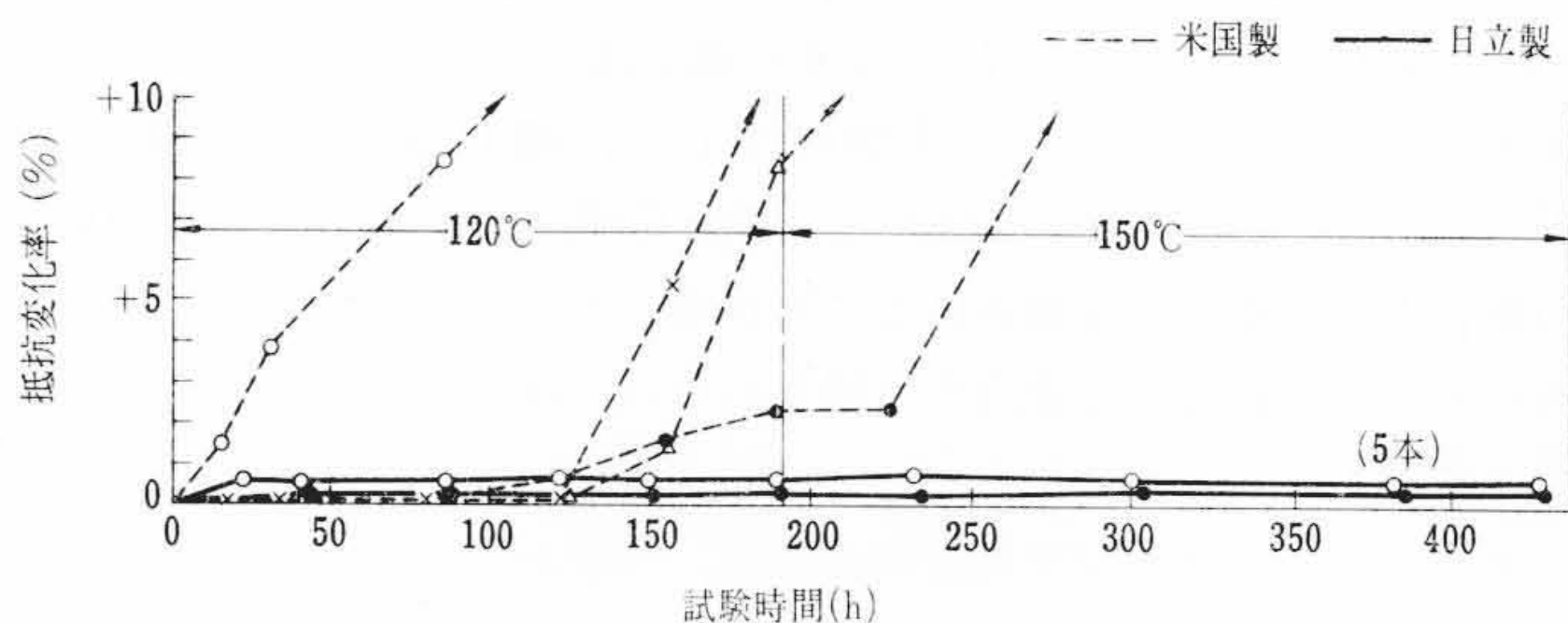
第 16 図はタングステンフィラメントとサーミスタを用いた場合の感度を比較したものである。図に示すように、温度補償用、検知用の素子を直列に接続し、素子に流れる電流を変化してブリッジ出力を測定したものである。キャリアガスには炭酸ガスが使用された。サーミスタ素子を使用した場合、動作電流はタングステンフィラメントの場合より 1 けた小さく、しかも出力力は 1 けた大きいという特長がある。サーミスタを使用した場合の出力は、電流が小さいほど大きくなるが、同時に周囲温度の影響によりドリフトが大きくなるので、セル温度の調節精度とにらみ合わせて適当に定めるべきである。サーミスタ温度はセル温度より 50 度以上、上げる必要があり、2~5 mA 通電する。

一般にセル温度は 40~50℃ に設計されているのでサーミスタは 100℃ 近くに加熱されている。また最近ガスクロマトグラフの動向としてセル温度の高温化が必要条件となり、25~150℃ の温度範囲を任意に設定できるものが開発されようとしている。このように高温化が進むと、キャリアガス中におけるサーミスタの安定度が問題

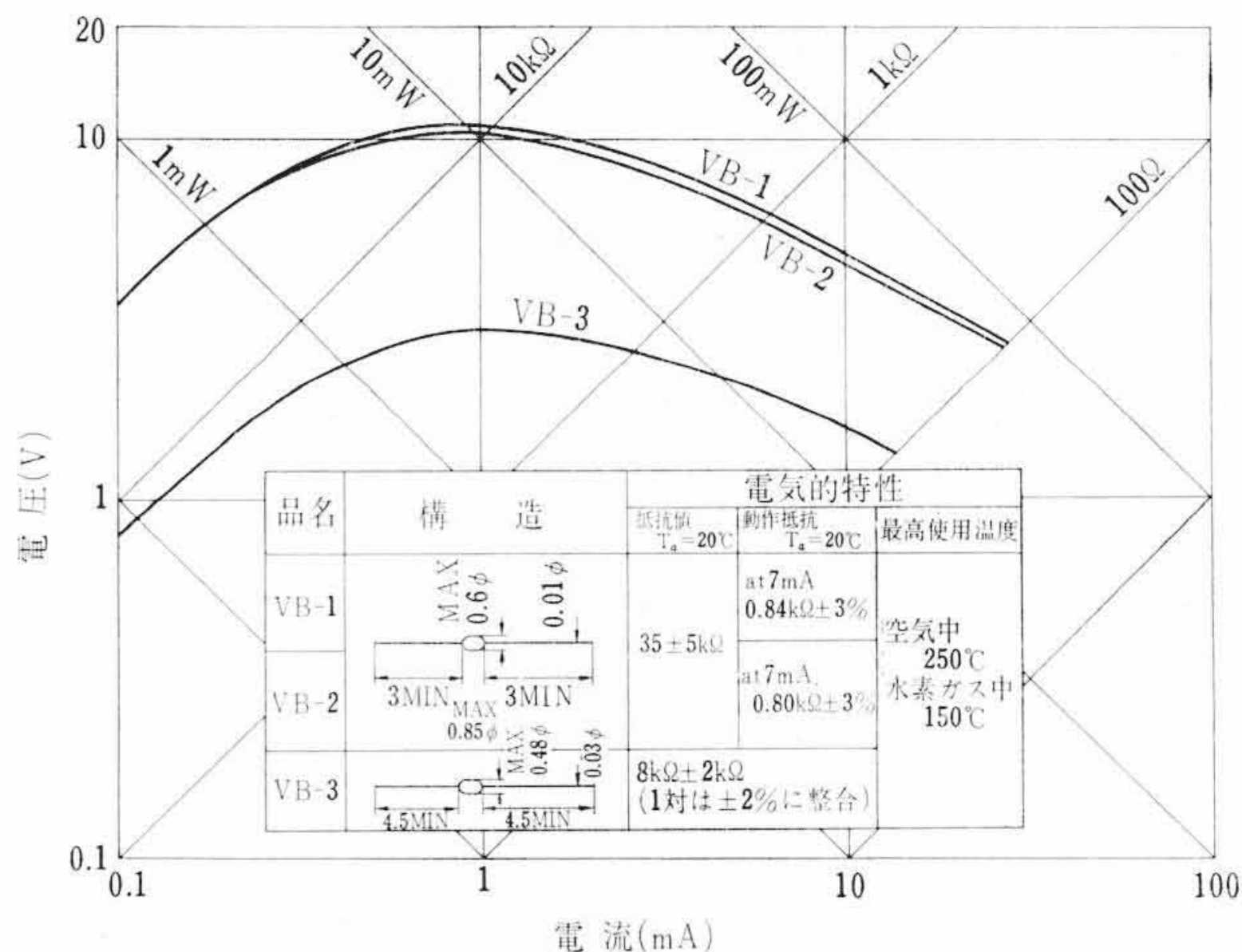


第 16 図 サーミスタとタングステンフィラメントの感度

になってくるわけである。ガスクロマトグラフの特長として、キャリアガスに水素を用いる場合が多く、高温でしかも水素中における安定性が要求されることになる。ここで問題となるのは、高温の水素中にサーミスタを放置すると、酸化物(サーミスタ)が還元されるということである。還元されるような状態におくと数時間で抵抗が急増するので、これを防ぐためにサーミスタビードの表面に低融点のガラスをコーティングする方法がとられている。ガラスコーティングの条件が良くないと、一週間程度で急激に劣化するが、日立製作所ではサーミスタ材料の改良と、ガラスコーティング工程を確立した結果、150℃ の水素中でも劣化しないサーミスタ VB-1~3 を開発することに成功した。したがってセル温度とサーミスタ温度の差を 50 度とすれば、安定度の面では現在 100℃ までセル温度を上げることが可能となった。第 17 図はアメリカより輸入されたプロセスガスクロマトグラフ用サーミスタと日立サーミスタの寿命試験結果で、アメリカ某社製の良いものでも 120~130 時間しか使用できないが、日立製作所の VB-3 はこの数倍以上の長寿命を保証でき、しかも互換性のあるものである。もちろん水素ガス以外では、はるかに高温まで使用でき、200℃ でも半年以上の寿命が保証されている。第 18 図にガス分析用サーミスタの特性と構造を示す。第 19 図はサ



第 17 図 水素ガスの電気炉中における寿命試験結果



第 18 図 ガス分析用サーミスタの特性



右より VB-1, VB-3, VB-3A
第 19 図 ガス分析用サーミスタ

ーミスタビードとプロセスガスクロマトグラフ用のシステムにマウントされたサーミスタを示す。

6. 結 言

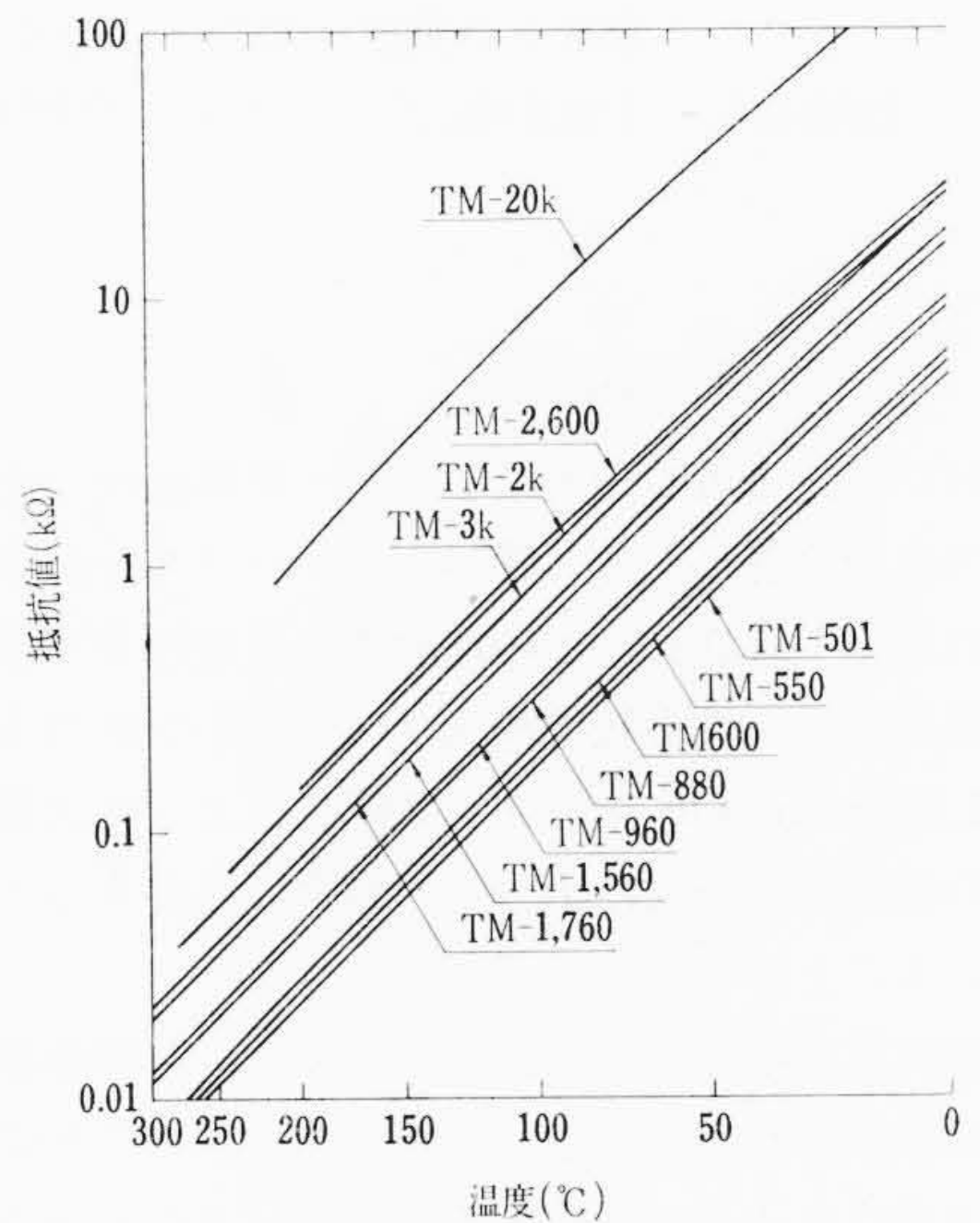
従来サーミスタは安定度、互換性に欠陥があったため、工業計器の発信器としては問題が多かった。しかしここに報告した TM-600 形サーミスタは、これらの問題点をすべて解決したものである。現在多方面で実際に使用され、安定度の良いことと、互換精度の良いことで非常に好評を得ている。近い将来 300℃ 以下の温度計器には、従来のサーチコイルよりはるかに多くの長所を持っているサーミスタに置き換えられていくであろう。またガスクロマトグラフの検出器にサーミスタが使用されることによって、高感度で安定な分析装置が開発されることと思う。

最後に本研究の完遂に当たってお世話になった日立製作所那珂工場、中央研究所、武蔵工場の多くのかたがたに厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

(1) P. D. Zemaný: Anal. Chem., 24, 348 (1949)
(2) 二木: エレクトロニクス 4, 248 (昭 34-3)
(3) 二木ほか: サーミスタ応用ノート, 日刊工業新聞編 (昭 38-11)
(4) E. F. G. Herington, R. Handley: J. S. I., 25, 434 (1948)
(5) F. Schwere: Electronics, 34, 43 (1961)
(6) J. C. Robb, F. W. Peaker: Progress in High Polymer, 1, Heywood and Company
(7) R. U. Bonnar, M. Dimbat, F. H. Stross: Number-Average, Molecular Weights Interscience Publishers INC
(8) 田坂, 山川, 山本: 医学と生物学 34, 27 (昭 30)
(9) R. L. Korner, G. N. Rieger: Tele-Tech, 16, 60 (1957)

(10) B. M. Zeffert, S. Hermats: Anal. Chem., 21, 1420 (1949)
(11) 二木: 日立評論別冊論文集, 日立製作所中央研究所創立 20 周年記念号 p. 30 (1962)
(12) 技術ジャーナル 第 228 号
(13) 二木: 真空 6, 141 (昭 38-4)
(14) L. J. Anderson: Bull. Am. Meteorol. Soc., 30, 192 (1949)
(15) 田淵, 竹内: Fuji, 3, 72 (1952)
(16) 田淵: 実公 29-9490
(17) M. C. Godin: J. S. I., 39, 241 (1962)
(18) M. A. Kaganov: Automatika Telemekhanika, 24 (1962)
(19) 二木: 計測 10, 760 (昭 35-12)
(20) 二木: 真空 6, 398 (昭 38-10)



付図 計測用サーミスタの抵抗温度特性

付表 日立計測用サーミスタ

昭和 39 年 9 月現在

品 名	用 途	外 形						最高使用 温 度	特 性		
		a	b	c	d	e	f		抵 抗 値	サーミスタ 常 数 (B)	放熱係数
TM- 501 TM- 550 TM- 602	一般温度測定, 温度調節, 温度補償用	2.0	9	60	0.5	◎		250℃	25℃ 1.83 kΩ ± 5% 2.00 kΩ ± 5% 2.20 kΩ ± 5%	3,390 ± 50° K	0.5 mW/deg 以上
TM- 880 TM- 960 TM-1560 TM-1710		2.3	9	25	0.35				0℃ 8.80 kΩ ± 5% 9.60 kΩ ± 5% 15.6 kΩ ± 5% 17.1 kΩ ± 5%		
*TM- 600 TM- 600F TM- 600G TM- 3K	完全互換性付精密温度測定用	1.5	17	25	0.2	◎	◎	300℃	0℃ 6,000Ω ± 1.2% 100℃ 215.6Ω ± 1.2%	3,390° K ± 0.4%	1.0 mW/deg 以上
		2.0	20	25	0.3						
		3.0	8	45	0.3				0℃ 24.0 kΩ ± 1.2%		
TM- 20K TM- 2K	互換性付温度測定用	4.0	20	45	0.25	◎		250℃	0℃ 200 kΩ 100℃ 9.0 kΩ ± 2% 0℃ 24.0 kΩ ± 2%	3,160° K ± 0.6% 3,182° K ± 10% 3,182° K	0.5 mW/deg 以上
TM-2600	温度補償用, 一般温度測定用	1.8	8	30	0.2				20℃ 12 kΩ ± 5%, 60℃ 3.342 kΩ ± 5%		
VB- 1 VB- 2 VB- 3 VB- 4	ガス分析用	0.60	0.85	3	0.06	◎		N ₂ 中 220℃ H ₂ 中 150℃	20℃ 35 ± 5 kΩ 7mA 840Ω ± 3% 800Ω ± 3%	3,182° K 3,390° K ± 1% 3,390° K	0.2~0.3 mW/deg 0.1~0.2 mW/deg
		0.48	0.60	4.5	0.03				25℃ 8.0 ± 2 kΩ 1 対は 200Ω 以内で整合 25 ± 7 kΩ 2%		

* TM-600 を封入した TM-600D₂ (注射針形) TM-600E (平板形) TM-600J (ストップバー形) TM-600K (ネジ形) などもある。

