

УДК 536.531; 536-11

Моисеева Н.П.

Исследование теплового гистерезиса эталонного платинового термометра сопротивления

Под тепловым гистерезисом термометра сопротивления подразумевается расхождение значений сопротивления, измеренных при одной и той же температуре в условиях нагрева и охлаждения термометра. Явление гистерезиса для рабочих платиновых термометров связано, прежде всего, с возникновением напряжений в проволоке чувствительного элемента термометра. Для вибропрочных конструкций, в которых спираль чувствительного элемента жестко соединена с каркасом, гистерезис максимальный. Эталонный платиновый термометр (ЭТС) – это термометр повышенной стабильности. Стабильность обеспечивается благодаря высокой чистоте используемой платиновой проволоки и конструкции чувствительного элемента, обеспечивающей минимум механических напряжений в проволоке при тепловом расширении и сжатии. Как правило, к таким термометрам не применяется понятие теплового гистерезиса. Что мы подразумеваем под гистерезисом ЭТС? В данной работе мы исследуем изменение сопротивления термометра при градуировке в реперных точках МТШ-90 и изменение за межповерочный интервал. Под гистерезисом подразумевается обратимое циклическое изменение сопротивления ЭТС в тройной точке воды $R(0,01)$. Пример такого изменения приведен на Рис.1. График построен на базе реальных данных градуировки ЭТС-25 в точках затвердевания олова и цинка. По вертикальной оси отложено изменение сопротивления термометра в эквиваленте температуры. Как видно из графика, наблюдается систематическое снижение $R(0,01)$ после градуировки в точке цинка ($419,527\text{ }^{\circ}\text{C}$) и повышение после измерений в точке олова ($231,928\text{ }^{\circ}\text{C}$).

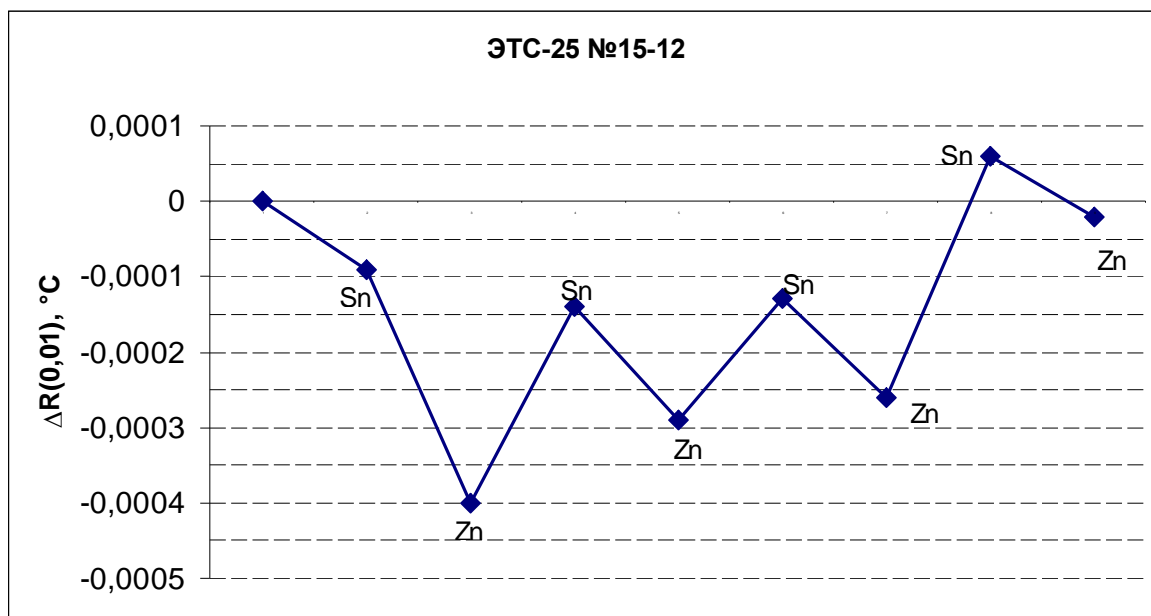


Рис.1

Самое распространенное объяснение этим обратимым изменениям сопротивления – окисление поверхности платины и диссоциация оксида при повышении температуры. Впервые подробно исследовал этот эффект Берри [1]. Он выдвинул идею существования двух типов оксида – двумерного оксида, который формируется в диапазоне 0-300 °С и распадается в диапазоне 300-450 °С, а также трехмерного, который образуется выше 300 °С. Температура разрушения трехмерного оксида зависит от парциального давления кислорода внутри термометра и для давления 20 кПа (сухой воздух) составляет 525 °С. Таким образом график на Рис.1 можно объяснить окислением платины при 232 °С (за счет чего уменьшается сечение металла и сопротивление повышается) и последующей диссоциацией двумерного оксида при 420 °С.

Окисление поверхности платины в дальнейшем изучалось в ряде других работ [2], [3], [4]. Однако не всегда выводы Берри подтверждались. Так в работе [2] трехмерный оксид обнаружен не был, в работе [3] из семи исследуемых термометров только четыре показали характерный эффект окисления. Наиболее подробное исследование Сакураи и Тамура [4],

опубликованное в 2011 г., дает альтернативный вариант объяснения процесса окисления платины. Ученые сделали предположение, что сопротивление термометра при 410 °С может повышаться не из-за образования трехмерного оксида на поверхности, а из-за формирования оксида PtO под слоем оксида PtO₂.

Необходимо отметить, что не только эффект окисления поверхности платины может привести к циклическим изменениям сопротивления при градуировке платинового термометра в реперных точках МТШ-90. Одной из причин изменений может быть возникновение упругих и неупругих деформаций в проволоке чувствительного элемента, а также рекристаллизация (отжиг) платины. Известно, что температура рекристаллизации платины зависит от чистоты металла и для платины высокой чистоты она может быть около 300 °С [5]. Изучению эффекта возникновения напряжений и деформаций в ЭТС посвящена работа [6]. В работе показано, что характер изменения сопротивления при термоциклировании может быть аналогичным, ожидаемому от эффекта окисления.

То, что не всегда гистерезис ЭТС можно объяснить формированием слоя оксида на поверхности платины, подтверждает тот факт, что термометры с одинаковым содержанием кислорода и одинаковой чистотой платины могут вести себя по-разному в одинаковых температурных циклах. На рис 2. представлен график изменения R(0.01) во время градуировки трех термометров ЭТС-25 одинаковой конструкции в диапазоне 0-420 °С.

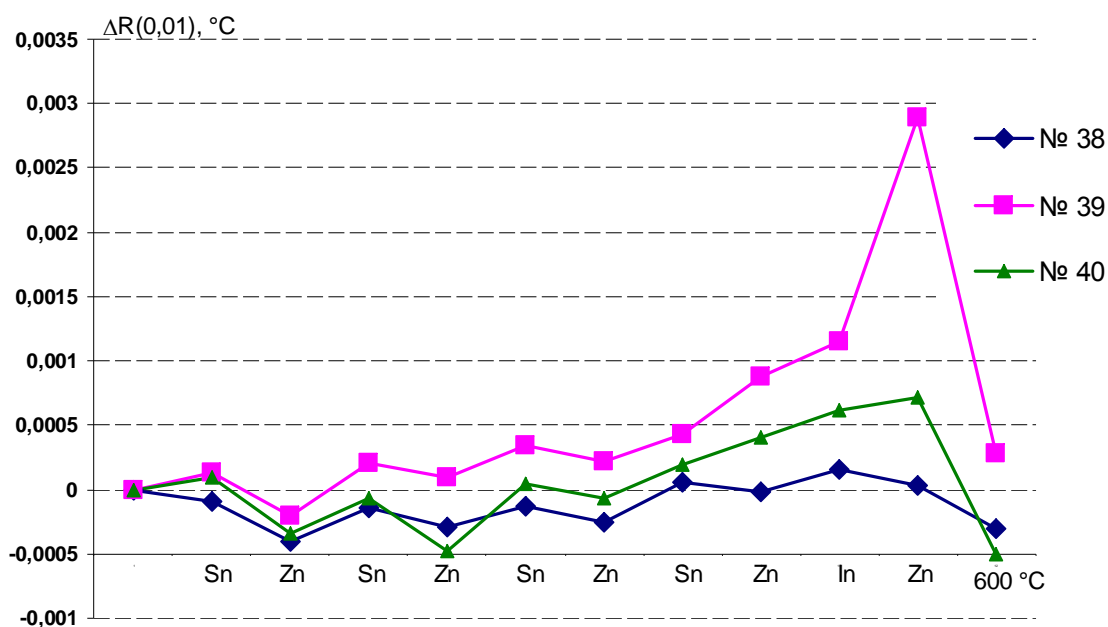


Рис.2

После третьего цикла измерений стала заметна разница в поведении кривых. Термометр № 38 сохранил небольшой гистерезис и при этом показал наилучшую стабильность. Термометр № 40 начал медленный непрерывный рост сопротивления. Для термометра № 39 отмечается наибольший рост, особенно после последнего измерения в точке Zn. Последующий отжиг термометров при 600 °C привел к падению сопротивления до первоначального значения (и даже немного ниже для термометра № 40). Исходя из изложенных выше рассуждений, мы можем предположить две причины для подобного поведения термометров. Первая – образование трехмерного оксида PtO₂ на поверхности платины и разрушение его при 600 °C. Теория окисления, однако, не может объяснить, почему термометры с одинаковой платиной и газовым заполнением ведут себя по-разному. Вторая причина – формирование неупругой деформации в проволоке при термоциклировании и ее отжиг при 600 °C. Различие в графиках для разных термометров может быть обусловлено особенностями намотки проволоки. Наблюдения чувствительных элементов термометров под микроскопом показывают,

что расстояние между витками спирали может быть различным, спираль может быть растянутой в верхней части и сжатой внизу, спираль иногда даже может «провиснуть» за пределы трубок каркаса. Как отмечено выше, рекристаллизация чистой платины происходит уже при температуре 300 °С. Чем выше температура, тем больше скорость рекристаллизации.

Рассмотрим повторную градуировку термометра № 40, который был представлен на периодическую поверку через два года использования. Кривую изменения $R(0.01)$ можно видеть на графике Рис.3.

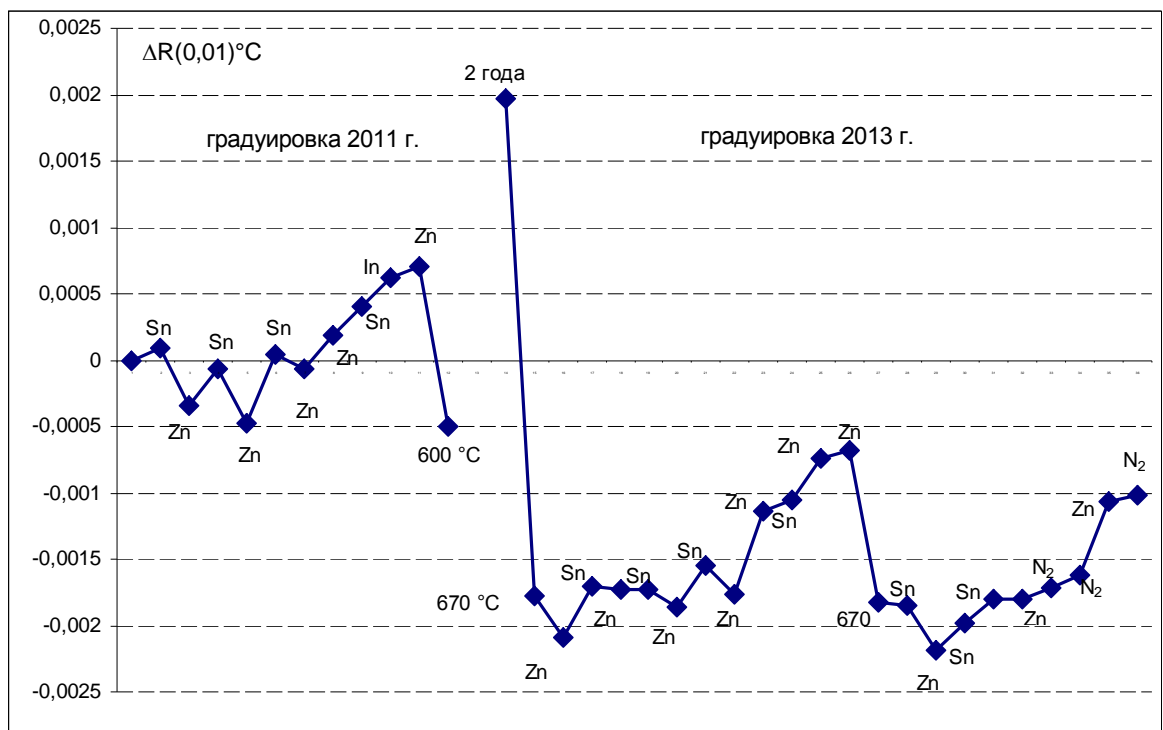


Рис.3

Первое измерение $R(0.01)$, проведенное через два года после использования термометра в лаборатории заказчика, выявило существенный рост сопротивления по сравнению со значениями первой градуировки. Возможные причины следующие: рост оксидной пленки на поверхности платины во время эксплуатации, возникновение неупругих деформаций в проволоке при термоциклировании во время эксплуатации,

«наклеп» проволоки во время резких ударов и вибраций при транспортировке. Для возвращения проволоки в первоначальное состояние был выполнен отжиг термометра при температуре 670 °С в течение 3 ч. Сопротивление термометра упало. Характерно то, что падение было даже больше, чем предполагалось, т.е. ниже значения первой градуировки. Если бы причиной роста было только окисление платины, то отжиг привел бы к восстановлению неокисленного состояния, т.е. к прежнему значению. Понижение $R(0.01)$ ниже первоначального значения говорит о том, что в чувствительном элементе произошли изменения, связанные с рекристаллизацией платины, а не с разрушением оксида. Во время повторной градуировки для термометра № 40 можно наблюдать непрерывный рост сопротивления, подобный росту при первичной градуировке. Показано, что прирост $R(0.01)$ может и в дальнейшем быть снят отжигом при 670 °С.

Как отмечалось выше, разница в поведении термометров при градуировке может быть обусловлена особенностями монтажа проволоки чувствительного элемента ЭТС. Чувствительный элемент термометров, с которыми мы работали, выполнен в виде шести перевитых кварцевых трубок с уложенными в них отрезками платиновой спирали. Это аналог конструкции Мейерса, отличающийся от оригинала количеством трубок. Отрезки спиралей расположены в трубках без напряжения, так, чтобы проволока могла свободно расширяться при нагревании и сжиматься при охлаждении термометра. Но трение о поверхность полностью устранить нельзя, и при термоциклировании витки спирали могут смещаться, не возвращаясь на прежнее место. Возникают механические напряжения, и деформации, приводящие к росту сопротивления ЭТС. К сожалению, мы не могли наблюдать изменение положения спирали чувствительного элемента ЭТС № 40 в

процессе эксперимента из-за матовой поверхности защитной трубки. Поэтому выводы о возможной пластической деформации основаны только на данных измерения сопротивления термометра.

Используемые в дальнейших опытах термометры ЭТС-25 № 53 и № 60 имели прозрачную кварцевую оболочку, что позволило детально рассмотреть положение платиновой спирали чувствительного элемента. Данные термометры выполнены так же, как ЭТС №40, т.е. по типу конструкции Мейрса с шестью перевитыми трубками. Осмотр под увеличением показал, что спираль термометра ЭТС-25 № 60 находится полностью внутри каркаса, в то время как спираль ЭТС-25 № 53 выступает на 3 мм из трубок каркаса, что, вероятно, является следствием длительной работы в режиме растяжения проволоки при нагреве и не полного обратного сжатия при охлаждении. Мы провели одновременную градуировку данных термометров в реперных точках МТШ-90. Результаты измерения сопротивления в тройной точке воды R(0.01) после каждой точки затвердевания металла представлены на графике рис.4. Изменение R(0.01) в диапазоне 0-420 °С имеет классический вид, т.е. происходит рост сопротивления после олова и падение после цинка. Расхождение кривых наблюдалось, когда в набор градуировочных точек была включена точка затвердевания алюминия с температурой 660,323 °С. Поскольку термометры были изготовлены из платины одинаковой чистоты и имели идентичное газовое заполнение, то различие в их поведении может быть объяснено особенностями исполнения чувствительного элемента. При температуре 660-670 °С начинаются интенсивные процессы отжига остаточных напряжений, приводящие к падению сопротивления, что мы и видим для ЭТС-25 № 60. В термометре ЭТС-25 № 53 спираль не была полностью свободна от напряжений. При нагревании спираль расширялась, но при охлаждении

не имела возможности вернуться в первоначальное положение. В результате в спирали могли образоваться участки с неупругой деформацией. Таким образом, процессы рекристаллизации и снятия остаточных напряжений при 660, 323 °С могли сопровождаться возникновением новых деформаций, что привело к росту сопротивления термометра.

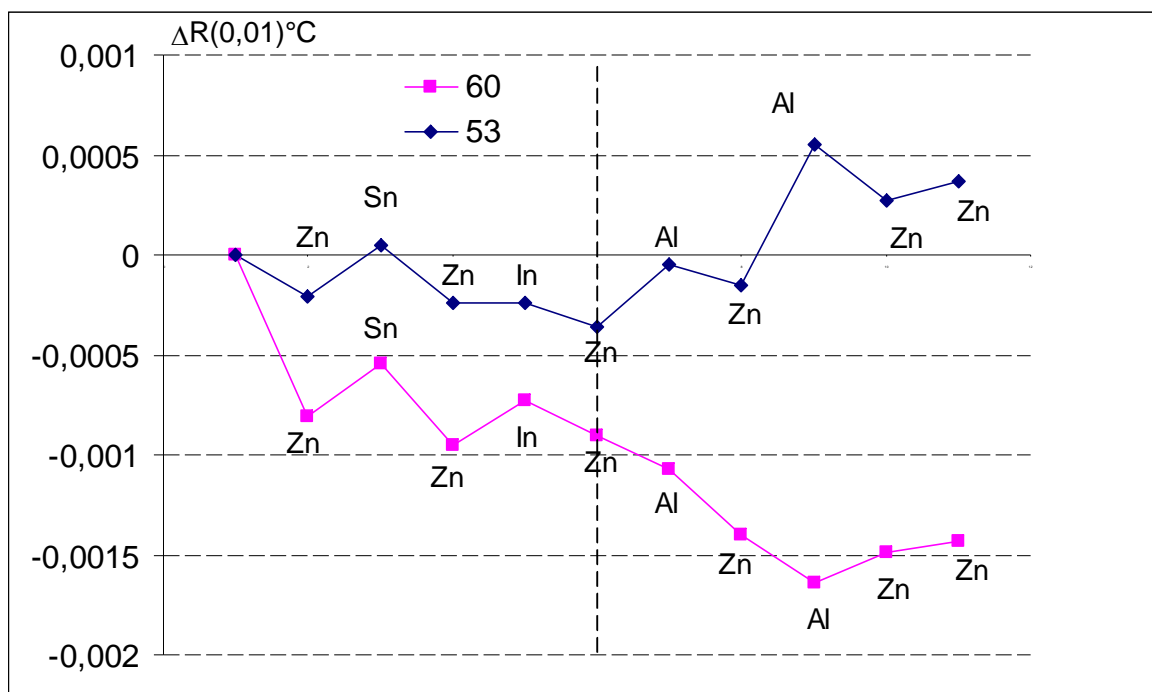


Рис.4

В данной работе были представлены результаты исследования стабильности эталонных платиновых термометров типа ЭТС-25, которые позволяют сделать вывод о том, что существующие обратимые изменения сопротивления термометров связаны не только с процессом окисления платины, но и с возникновением напряжений и деформаций в спирали чувствительного элемента термометра. Почему выяснение причины циклического изменения сопротивления ЭТС актуально? Рассмотрим проблему обратимого изменения сопротивления термометра с точки зрения выполнения калибровки и обработки результатов измерения для получения индивидуальной градуировочной функции ЭТС.

Индивидуальная градуировочная функция ЭТС, приведенная в свидетельстве о калибровке и используемая для расчета температуры по сопротивлению ЭТС, строится на основе значений относительных сопротивлений, рассчитываемых по формуле:

$$W(T_p) = R(T_p)/R(0.01) \quad (1)$$

где $R(T_p)$ – сопротивление термометра в реперной точке затвердевания металла, $R(0.01)$ – сопротивление термометра в тройной точке воды.

Очевидно, что неопределенность результата измерения температуры с помощью ЭТС зависит от неопределенности градуировочных значений $W(T_p)$ в реперных точках.

В действующих стандартах и методиках на калибровку и поверку эталонных термометров установлена процедура измерения $R(0.01)$, входящего в формулу (1), непосредственно после каждого измерения в реперной точке затвердевания металла. Предполагается, что сопротивление в тройной точке воды в этом случае соответствует тому же физическому состоянию платины, которое было при градуировке в реперной точке металла. Например, если платина окислилась во время измерения в точке олова, то значение $R(0.01)$, измеренное после измерений в олове, будет соответствовать окисленному состоянию проволоки и относительное сопротивление $W(T_p)$, рассчитанное по этому значению, не изменится. Однако, если физическое состояние платины изменилось не во время выдержки при температуре затвердевания металла, а во время охлаждения или нагрева, например, под влиянием формирования остаточной деформации и напряжений в платине, то расчет $W(T_p)$ логично проводить, используя среднее арифметическое значение $R_{cp}(0.01)$, рассчитанное из результатов

измерения $R(0.01)$ до и после измерений в точке затвердевания металла. Таким образом, исследование возможных процессов в платине при градуировке эталонного термометра, связано с разработкой оптимальной методики градуировки ЭТС и обработки результатов измерений. Продолжением данной работы должно стать обобщение большого массива накопленных данных калибровок эталонных платиновых термометров различных типов и анализ неопределенности результирующих индивидуальных функций, полученных на основе различных методов расчета относительных сопротивлений $W(T_p)$.

Литература:

1. R.J. Berry “Effect of Pt Oxidation on Pt Resistance Thermometry” in *Metrologia* v. 16,1980, p. 117-126
2. M. Zhao, X. Li, D. Chen, “Experimental study of different filling gases on the stability of metal-sheathed SPRTs” in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 7*, edited by D. C. Ripple et al., AIP Conference Proceedings, Melville, New York, 2003, p. 339-344
3. J. Ancsin “Oxidation of Platinum Resistance Thermometers” in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 7*, edited by D. C. Ripple et al., AIP Conference Proceedings, Melville, New York, 2003, p. 345-349
4. H. Sakurai, O. Tamura “Oxidization Characteristics of Standard Platinum Resistance Thermometers” in *Jpn. J. Appl. Phys. V. 50*, 2011, 036601
5. B. Trumic, D. Stankovic and A. Ivanovic, “The impact of cold deformation, annealing temperatures and chemical assays on the mechanical properties of platinum” in *J. Min. Metall. Sect. B-Metall. V.46(1) B*, 2010, p. 51-57.
6. R.J. Berry “Thermal Strain Effects in Standard Platinum Resistance Thermometers” in *Metrologia*, v. 19, 1983, p. 37-47