

Моисеева Н.П.

Платиновый термометр сопротивления – основной интерполяционный прибор МТШ-90

Платиновые термометры сопротивления сейчас используются повсюду. Они заслуженно считаются самыми стабильными и надежными контактными датчиками температуры. Однако в практику точных измерений температуры они вошли только в 20 веке. Первой международной практической шкалой температур была принятая в 1887 МБМВ шкала водородного газового термометра постоянного объема, основанная на реперных точках плавления льда и кипения воды. По этой шкале градуировались ртутно-стеклянные термометры, которые затем использовались для эталонов мер длины и для других областей, где требовались точные измерения температуры. Расширение диапазона шкалы и поиск носителей шкалы, удобных в использовании и обеспечивающих хорошую воспроизводимость и стабильность результатов измерения, привел к созданию платиновых термометров сопротивления. Выбор платины в качестве материала для эталонных термометров сопротивления был обусловлен высокой коррозионной стойкостью этого металла, химической инертностью, хорошей пластичностью, возможностью очистки до очень высокой степени чистоты. Немаловажную роль играет также высокое удельное сопротивление платины и высокий температурный коэффициент сопротивления.

Исторические сведения о развитии платиновой термометрии можно найти в ряде монографий по термометрии, в частности в книге д-ра Куинна «Температура» [1]. Основоположниками платиновой термометрии считаются британские ученые Каллендар и Гриффитс. В 1899 г. Каллендар, на основе анализа выполненных к этому времени измерений термодинамической температуры газовыми термометрами и на основе исследования образцов платиновых термометров, предложил принять платиновый термометр сопротивления, градуированный в точках замерзания воды, кипения воды и серы в качестве основного прибора для практической реализации международной шкалы температур. В своем докладе он подчеркнул сложность работы с газовым термометром и необходимость замены его на более простой в обращении прибор. Британская ассоциация развития науки в то время не приняла предложение Каллендара. Только в 1913 г. На 5-ой сессии Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ) инициатива по созданию практической шкалы на основе платинового термометра была, наконец, одобрена. Ведущие метрологические институты - ПТБ (Германия), НФЛ (Англия), НБЭ (США) и МБМВ, должны были детально проработать вопрос. Интересно, что институт НФЛ в то время предложил установить верхний предел применения платиновых термометром равным 1100 °С, выше которого определять шкалу по оптическому пирометру. НБЭ выдвинул предложение ввести термопару для диапазона от 650 до 1100 °С. В результате дискуссии было принято предложение НБЭ. Окончательное соглашение между НФЛ, ПТБ и НБЭ было достигнуто в 1923 г. Шкала платинового термометра перекрывала диапазон от -38,81 до 650 °С, точками градуировки были 0 °С, 100 °С и точка кипения серы 444,5 °С. Платиновый термометр должен иметь $R_{100}/R_0 \geq 1.390$ и $\delta \leq 1,50$. Однако в результате более широкого обсуждения Международной температурной шкалы (МТШ-27), которая была принята 7-ой сессией ГКМВ в 1927 г., были утверждены несколько другие требования к платиновым термометрам. Диапазон был расширен вниз до -193 °С. С тех пор шкала совершенствовалась, несколько раз менялись реперные температуры, но принцип остался тот же – основой шкалы является набор основных реперных точек (фазовых переходов чистых веществ) с определенными значениями термодинамических температур и интерполяционный прибор - платиновый термометр сопротивления, градуированный в этих точках.

Особенности шкалы, построенной с помощью термометра сопротивления.

Первоначальным предложением Каллендара по построению практической шкалы температур было отобрать конкретную партию платиновой проволоки, из нее изготовить термометры и нанести на них значения термодинамических температур, полученных по газовому термометру. Было выдвинуто много аргументов в пользу шкалы, основанной на этом принципе и называемой нередко «проволочной шкалой». Основное возражение против такой шкалы - это отсутствие универсальности. Шкала практически перестанет существовать, если все термометры, на которые она нанесена, выйдут из строя. В то же время шкала, основанная на температурах, приписанных реперным точкам и определенном методе интерполяции, не зависит от конкретных термометров. Поэтому принцип построения современной международной практической шкалы температур предусматривает возможность реализации шкалы с помощью огромного множества платиновых термометров. Установки для реализации реперных точек могут быть также разными. Основой утверждаемой МБМВ температурной шкалы являются температуры реперных точек, тип интерполяционных приборов и математические методы интерполяции.

Можно выделить два основных компонента неопределенности значения температуры, связанных с принципом построения международной температурной шкалы. Это, во-первых, неопределенность реализации термодинамической температуры, приписанной реперной точке положением МТШ-90. Во вторых, это неопределенность, возникающая из-за особенностей используемого термометра и выбранного метода интерполяции между точками.

Неопределенность реализации температур реперных точек

Очень часто, когда говорят о точности реализации МТШ-90 конкретным государственным эталоном, имеют в виду только первый компонент - неопределенность реализации температур реперных точек. Исследованию неопределенности реализации реперных температур посвящено множество исследовательских работ. Основными компонентами бюджета этой неопределенности являются стандартные неопределенности, возникающие из-за наличия примесей в металле, температурных градиентов внутри тигля, учета гидростатического давления расплавленного металла, отклонения давления в ампуле от стандартного. Учитывается также неопределенность электрических измерений и кратковременная нестабильность термометров. Наиболее существенный вклад в неопределенность температуры фазового перехода вносит наличие примесей в металлах, используемых для реализации реперной точки, а также изотопный состав воды в ампуле тройной точки воды. Учет этих компонентов – сложная исследовательская задача. Одним из наиболее развернутых исследований является работа ученых Канады и Германии [2]. На основе исследований Консультативный комитет по термометрии ККТ разработал специальные методы оценки влияния примесей на температуру затвердевания металла, учитывающие взаимодействие конкретной примеси с конкретным металлом. Стандартные неопределенности, связанные с наличием примесей в металле чистотой 6N (99,9999%) могут достигать 0,7 мК. В данной статье мы не будем останавливаться на описании методов оценки суммарной неопределенности температур реперных точек. Об этом написано немало статей и каждая лаборатория, хранящая эталон температуры, должна выполнять подобные расчеты. Средние значения расширенной неопределенности реализации реперных точек для государственных эталонов по опубликованным во время ключевых сличений ККТ КС-3 данным составляют от десятых мК до нескольких мК [3].

В России, на эталоне, хранящемся во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, были получены следующие значения расширенной неопределенности температур реперных точек (мК): TPW 0,052; Ga 0,12; In 0,48; Sn 0,44; Zn 0,86; Al 0,86.

Однако, приведенные выше цифры - это субъективная оценка неопределенности, основанная на исследованиях характеристик эталона внутри одной лаборатории. Здесь возможны ошибки методов и расчетов. Наиболее объективную оценку неопределенности реализации международной температурной шкалы конкретным государственным эталоном дают ключевые сличения реперных точек. Фактически, в неопределенность Государственного эталона (ГПЭ) должно входить отклонение от среднего мирового значения, вычисленного по результатам сличений. Именно в этом заключается единство измерений в мировом масштабе. Однако процедура учета результатов ключевых сличений довольно спорная и сложная. И, как правило, температуры, приписанные ГПЭ, не включают неопределенность, вызванную расхождением с другими эталонами.

Неединственность реализации шкалы МТШ-90

Второй компонент неопределенности реализации практической шкалы связан с явлением, на которое обращают отдельное внимание при исследовании свойств шкалы в рабочих группах ККТ. Это, так называемая, «неединственность» шкалы - возможное расхождение температур, реализуемых разными термометрами сопротивления в интервале между реперными точками, которое связано с вариациями свойств термометров и выбором интерполяционного уравнения, связывающего сопротивление термометра с температурой. К сожалению, этот компонент обычно не учитывают в полном бюджете неопределенности измерения температуры с помощью Государственного эталона. Неединственностью первого рода называют неединственность, связанную с возможностью применения различных методов интерполяции для одного и того же температурного диапазона. Второго рода - с вариациями свойств различных термометров сопротивления (Часто в публикациях ККТ эту неединственность называют на самом деле неединственностью третьего рода, относя к неединственности МТШ-90 второго рода неединственность, возникающую от применения интерполяционных приборов разного типа в низкотемпературной части шкалы). Как снизить неединственность второго рода? Необходимо установить критерии отбора термометров. И такие критерии были установлены во всех шкалах, начиная с МТШ-27. В последней редакции МТШ-90 основным количественным критерием стали допускаемые значения $W(\text{Ga})$, $W(\text{Hg})$, $W(\text{Al})$. Качественный критерий – отсутствие напряжений в платиновой проволоке чувствительного элемента, тоже очень важен. Неединственность МТШ-90 второго рода исследовалась во многих работах, начиная со времени введения новой шкалы. Суть исследований заключалась в том, что группа платиновых термометров градуировалась в реперных точках, по результатам градуировки вычислялись индивидуальные интерполяционные зависимости для каждого термометра. Затем термометры погружались одновременно в высокостабильный термостат и проводились одновременные измерения их сопротивлений при одной и той же температуре в интервале между реперными точками. По измеренным сопротивлениям и индивидуальным градуировочным функциям рассчитывалась измеренная температура. Отклонение результатов для разных термометров и является характеристикой неединственности второго рода. Большинство работ по исследованию неединственности относятся к диапазону ниже 0 °С. Несколько работ затрагивают более высокие температуры. Исследования усложняются тем, что к расхождению в свойствах ТС (чистота платины, особенности конструкции) прибавляется нестабильность ТС во время градуировки и измерений. По опубликованным данным в диапазоне температур от 14 К до 1235 К неединственность 2 рода составляет 1 -3 мК. Неединственность первого рода – не более 1 мК [4], [5].

Неединственность первого рода можно снизить, если использовать одно и то же интерполяционное уравнение $R(T)$ во всем диапазоне применения термометров и сделать это уравнение близким к реальной зависимости сопротивления платины от температуры. Точная теоретическая зависимость сопротивления платины от температуры не была получена ввиду многих влияющих факторов и особенностей конкретных образцов платины, которые невозможно учесть. Однако теория подсказывает, что зависимость сопротивления платины, как переходного металла, от температуры должна быть близка к квадратичной функции. Учет сложных эффектов распределения вакансий в кристаллической решетке, температурного расширения и др. приводит к добавлению членов более высокого порядка в квадратичное уравнение. Поэтому в настоящее время для эталонных измерений выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ используется уравнение девятой степени, т.н. уравнение МТШ-90, для более грубых измерений в промышленности – уравнение второй степени, т.н. уравнение Каллендара. Необходимо помнить, что стандартные зависимости МТШ-90 и Каллендара, которые взяты сейчас за основу для определения индивидуальной градуировочной характеристики конкретных термометров, являются эмпирическими, их коэффициенты получены из практической градуировки образцов платиновых термометров, а не из теории электропроводности платины. Принцип построения индивидуального уравнения для эталонного термометра сопротивления заключается в расчете функции отклонения от стандартной зависимости $W(T)$, приведенной в положении о МТШ-90. Для рабочих термометров стандартная зависимость задана в стандарте МЭК 60751 [6] и отклонение от этой зависимости определяет класс допуска термометра. Сейчас все чаще для рабочих термометров также используется метод МТШ-90.

На сколько функция конкретного термометра может отклоняться от стандартной зависимости? Какова форма функции отклонения? Зависит ли она от диапазона? Какую неединственность шкалы первого рода мы получим, если будем использовать различные функции в различных поддиапазонах. Эти вопросы стояли перед учеными, разрабатывающими положения МТШ-90 в конце 80-х годов 20 века. В результате дискуссий был принят определенный набор функций отклонений в поддиапазонах. Причем иногда диапазоны перекрываются. Так, например, для диапазона $0\text{--}156\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно использование сразу трех функций отклонения: от первой до третьей степени. После принятия шкалы в 1990 г. сразу же появилось много работ об исследовании возникающей из-за альтернативной интерполяции неединственности первого рода. Результаты были обнадеживающими. Как уже отмечено, сейчас нет оснований беспокоиться, что неединственность выйдет за пределы 1 мК . Стоит отметить, что значения неединственности шкалы, полученные на группе эталонных термометров, входящих в состав ГПЭ, являются хорошим критерием качества термометров и «однородности» набора реперных точек ГПЭ. Так, например, градуируя термометры в диапазоне $0\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$ по реперным точкам олова и цинка и построив по этим точкам интерполяционную кривую, можно, измерив сопротивление в точке индия, рассчитать температуру индия, не задействованную в градуировке. Значения температур для всех термометров должны быть очень близкими и сама температура индия должна соответствовать МТШ-90.

Полученная неединственность шкалы, реализуемой набором платиновых термометров, входящих в состав государственного эталона температуры и возникающая из-за различия в свойствах термометров и из-за возможности применения различных интерполяционных уравнений, должна являться фактически частью бюджета неопределенности результата измерения температуры с помощью Государственного эталона.

Стабильность термометров

Невоспроизводимость показаний ПТС и ограниченная долговременная стабильность, вытекающая из свойств платины и конструкции термометров, отдельно изучалась во многих работах, но также обычно в бюджет неопределенности реализации шкалы не входит. В бюджет включается только кратковременная стабильность во время измерений в реперных точках. Однако, учитывая, что термометры применяются, причем долгое время, в диапазонах между точками, для более полной характеристики неопределенности реализации шкалы необходимо учитывать невоспроизводимость их показаний из-за физико-химических и механических процессов в платине. Свойства платиновых термометров и процессы в платине, влияющие на стабильность сопротивления, наиболее интенсивно изучались в 80-х годах 20 века. Основная инициатива в исследованиях и получение ценных результатов принадлежат канадскому ученому Роберту Берри. Наиболее изученными процессами являются окисление поверхности платины и закалка вакансий кристаллической решетки при быстром охлаждении от высоких температур. Для учета этих процессов были выработаны специальные рекомендации, позволяющие повысить воспроизводимость относительных сопротивлений. Влияют на стабильность ПТС также возникновение дефектов и дислокаций в платине, рост зерна в структуре платиновой проволоки, загрязнение платины примесями, диффундирующими через кварцевую оболочку термометра, электрические утечки через изоляционные материалы чувствительного элемента.

Окисление платины

Остановимся кратко на описании эффекта окисления платины. Платина относится к металлам с очень высокой коррозионной стойкостью. Часто можно услышать суждения, что платина вообще не окисляется. Однако когда дело касается очень точных измерений сопротивления платины в широком диапазоне температур, то даже незначительное окисление поверхности проволоки приводит к снижению стабильности результатов и должно приниматься во внимание. Первая работа Берри по исследованию влияния окисления на характеристики ПТС была опубликована в 1975 г. В дальнейшем ученый продолжил изучение процесса и опубликовал много других работ по данной теме.

Химическое взаимодействие платины и кислорода – сложный процесс, сопровождающийся образованием около десятка всевозможных оксидов, наиболее известными из которых являются - PtO, Pt₃O₄, PtO₂. Скорость окисления платины зависит от доступа кислорода к ее поверхности и от давления кислорода. Доступ кислорода к платине может быть ограничен присутствием на поверхности платины других металлов или соединений. Поэтому следует ожидать большой эффект окисления для термометров из высокочистой платины (с высоким W(Ga)), чем для термометров с низким W(Ga). Исследуя окисление чувствительного элемента ПТС, Берри [7] показал, что оптимальным давлением кислорода в термометре является давление 11 кПа, исходя, с одной стороны, из снижения интенсивности окисления платины, с другой стороны, из необходимости полного окисления примесей, которые могут вызвать загрязнение платиновой проволоки. В работах по исследованию окисления платины и влияние его на стабильность ПТС выделяют два типа окисления – образование двумерного и трехмерного оксида. Наиболее интенсивное образование трехмерного оксида PtO₂ происходит в диапазоне температур 300 – 450 °С. Толщина пленки орторомбической фазы PtO₂ достигает 90 нм при длительной тепловой обработке. При температурах выше 500 °С начинается разложение оксида. Сопротивление термометра в результате окисления может измениться на несколько милликельвинов в температурном эквиваленте. Имеются данные об образовании двумерного оксида PtO₂ в диапазоне 20 - 300 °С, разложение которого

начинается при температуре 450 °С. Эксперименты Берри по длительному прокаливанию термометров при температурах 100 и 200 °С показали, что сопротивление 25-омного термометра благодаря окислению повышается на 60 - 80 мкОм и снижается до первоначального после отжига при 450 °С.

Оценить влияние окисления на зависимость $W(T)$ можно, рассматривая платиновую проволоку и окисную пленку, как два проводника, соединенные параллельно. Сечение платины будет уменьшаться по мере увеличения сечения окисла. Основываясь на этой модели, Берри в работе [8] получил следующее соотношение:

$$\frac{\Delta W(T)}{W(T)} = -(1 - Z_t) \times \frac{\Delta R(0,01)}{R(0,01)} \quad (1)$$

где $\Delta W(T)$ - изменение $W(T)$ при окислении платины;

$\Delta R(0,01)$ - изменение сопротивления термометра в тройной точке воды;

Z_t - параметр, характеризующий отношение удельного сопротивления окисной пленки к удельному сопротивлению платины, изменяющийся по закону:

$$1 - Z_t = 1,5369 \cdot 10^{-4} t + 1,2897 \cdot 10^{-4} t \quad (2)$$

При выводе формулы предполагалось, что сопротивление при температуре T и в тройной точке воды соответствует одинаковой толщине оксидной пленки.

Можно видеть, что параметр Z_t близок к 1 в широком диапазоне температур. Изменение $W(T)$ будет незначительным, если измерения $R(T)$ и $R(0,01)$ происходят в одном и том же окисленном состоянии. Из этого следует, что при градуировке термометра сопротивление в тройной точке воды следует измерять сразу же после измерений в других реперных точках. Охлаждение от температуры 450 °С должно проводиться быстро на воздухе, чтобы не допустить роста оксида в медленно остывающей печи.

При продолжительном хранении термометра или при измерениях в области комнатных с средних температур может возникнуть заметный рост сопротивления благодаря образованию двумерной оксидной пленки PtO_2 . Двумерный оксид можно убрать отжиговой обработкой 1-3 ч. при температуре 500 °С.

Способность термометров к окислению зависит от давления кислорода в термометре, диаметра проволоки чувствительного элемента, конструкции чувствительного элемента. Чем тоньше проволока, тем сильнее сказывается эффект окисления на общем сопротивлении термометра. Как правило, термометры конструкции Tinsley, или отечественный аналог термометры ПТС-25, в которых спираль ЧЭ помещена внутрь кварцевых трубочек, проявляют большую реакцию на окисление, чем термометры, в которых спирали не защищены трубками (конструкция Стрелкова). Во ВНИИМ в начале 90-х годов также были проведены исследования процесса окисления отечественных платиновых термометров в диапазоне 0 - 420 °С [9].

В экспериментах с платиновыми термометрами типа ПТС-10 отмечался рост сопротивления $R(0,01)$ в среднем на 1,2 мк в температурном эквиваленте после выдержки около 300 ч при температуре 100 °С, затем, в период отжига при 450 °С, наблюдалась тенденция к падению сопротивления. Последующая выдержка термометров при 230 °С привела вновь к образованию окисной пленки и росту сопротивления на 1,5 мк. Затем при температуре 450 °С вновь наблюдалось падение сопротивления, что говорит о разрушении окисла PtO_2 . В период градуировки термометров в реперных точках наиболее интенсивное окисление платины следует ожидать в точках индия /156,5985 °С/ и олова /231,928 °С/. Эксперимент с двумя эталонными платиновыми термометрами ПТС-25 N 11 и N 12, спирали ЧЭ которых помещены в перевитые кварцевые трубки показал что, несмотря на заметное повышение сопротивления в результате окисления платины в точке индия (0,7 мк), величина относительного сопротивления термометров меняется незначительно. Изменения $W(T)$ находятся на уровне 0,1 - 0,2 мк в индии и 0,2 - 0,3 мк в олове. Исходя из теоретических и экспериментальных исследований процесса окисления

платины в термометрах сопротивления можно сделать следующий важный вывод о методике градуировки ПТС.

Для расчета $W(T)$ в реперных точках следует использовать значения сопротивления термометра, полученные в одном и том же состоянии окисления, т.е. отношение сопротивлений должно рассчитываться исходя из значения $R(0.01)$, полученного сразу же после измерения в точке затвердевания металла. После измерения в точках Al и Ag термометр должен быть извлечен из печи при температуре не ниже 450 °С, т.к. дальнейшее охлаждение в печи может привести к росту оксидной пленки.

При выполнении вышеуказанного правила неопределенность значения температуры, связанная с эффектом окисления платины в эталонных термометрах, не превышает 0,1 мК при 400 °С и 0,025 мК при 100 °С. Для менее точных измерений, когда измерение сопротивления в тройной точке воды выполняется в начале и конце цикла градуировки, т.е. методикой не предусматривается измерение после каждой реперной точки, неопределенность, связанная с окислением возрастает. В диапазоне 0-420 °С она достигает 2 мК.

Закалка вакансий кристаллической решетки платины

Один из важнейших процессов, заметно сказывающийся на сопротивлении чистой платины, - изменение концентрации вакансий в кристаллической решетке при изменении температуры. Для каждой температуры характерно определенная равновесная концентрация вакансий в металле, которая дает добавку $\Delta\rho$ к удельному сопротивлению, зависящую от температуры. Вопрос о равновесных концентрациях обсуждался во множестве работ ученых, занимающихся физикой твердого тела. Существуют различные методы исследования вакансий: измерение добавочного сопротивления, магнитной восприимчивости, термо-ЭДС, изменение объема и параметра решетки закаленных образцов, измерение теплоемкости и т.д. Величина энергии образования вакансий, оцениваемая по закалочным экспериментам, составляет 1,18 - 1,51 эВ. Вклад добавочного сопротивления $\Delta\rho$ в сопротивление $\rho(T)$, в силу своей экспоненциальной зависимости, становится пренебрежимо малым уже при температурах ниже 950°С. Наибольшие трудности возникают, когда необходимо быстро извлечь термометр из печи, нагретой до температуры выше 600°С. При охлаждении часть вакансий "вмораживается" в кристаллическую решетку, концентрация вакансий становится не соответствующей равновесной концентрации при пониженной температуре. Доля замороженных вакансий зависит от начальной температуры и скорости охлаждения термометра. Берри [10] получил следующую зависимость:

$$\Delta R_0/R_0 = 1,2 \cdot 10^3 \exp [-1,51/KT] \quad (3)$$

где ΔR_0 - увеличение сопротивления термометра при температуре 0°С за счет "вмораживания" вакансий при быстром охлаждении термометра;

K - постоянная Больцмана;

R_0 - сопротивление термометра при температуре 0°С.

Эксперименты Берри показали, что для термометров разных конструкций характерно разное добавочное сопротивление, даже если закалка происходила в одних и тех же условиях. Реальная зависимость отклоняется от кривой, выражаемой формулой (3). Процесс восстановления сопротивления после закалки у различных термометров также проходит по-разному. Различия в скорости и температуре отжига для разных конструкций термометров связано с природой вакансионных стоков, величиной зерна и чистотой платиновой проволоки. Актуален вопрос подбора для каждой конкретной конструкции оптимального режима отжига после закалки.

Во ВНИИМ в 90-х годах был проведен ряд экспериментов по исследованию эффекта закалки отечественных термометров ВТС производства Владимирского завода ЭТАЛОН, работающих до температуры 1085 °С [11].

Целью исследования являлась оценка закалочного сопротивления и подбор оптимальных условий отжига закаленных термометров. В эксперименте использовалась вертикальная печь с керамической трубой и однообмоточным нагревателем. Рабочая среда - воздух. Термометры устанавливались в печь в специальных защитных кварцевых пробирках для того, чтобы устранить возможность загрязнения чувствительного элемента примесями при высоких температурах. Для оценки закалочного сопротивления термометры вводились в печь, нагретую до 1085 °С, выдерживались в ней примерно по 0,5 ч и выводились из печи. Логично предположить, что, извлекая термометр из печи медленно, по частям, мы снизим закалочное сопротивление, т.к. уменьшим скорость охлаждения чувствительного элемента и дадим время для более равномерного распределения вакансий в кристаллической решетке. Были проведены эксперименты с различным временем вывода термометров от 3 до 5 мин. Сопротивление термометра в тройной точке воды измерялось до погружения в отжиговую печь и после извлечения из печи. Разность этих двух значений сопротивления представляет собой добавочное или закалочное сопротивление, которое по своей физической природе является сопротивлением избыточных вакансий в кристаллической решетке. Результаты определения закалочного сопротивления для трех ВТС при различной скорости вывода термометра из печи показали, что заметное снижение добавочного сопротивления происходит только при очень медленном выводе термометра из печи за 4 - 5 мин, но и в этом случае добавочное сопротивление составляет 10 -20 мК в температурном эквиваленте. Таким образом, медленный вывод из печи не является эффективным способом устранения закалки при измерении в высокотемпературных реперных точках.

На втором этапе исследования проводился отжиг термометров после закалки. Целью исследования была оценка влияния температуры и продолжительности отжига на величину закалочного сопротивления. Были выбраны три температуры, при которых подвижность вакансий уже достаточно высока: 550, 570 и 600°С. Время выдержки в печи устанавливалось равным 1,3 и 6 ч. Из результатов эксперимента были сделаны следующие выводы:

Отжиг при температуре 600 °С в течение 1 ч с последующим отжигом при 450 °С не приводит к полной ликвидации добавочного сопротивления. Недостаточным для устранения закалки является также отжиг в течение двух часов при температуре 600 °С. Полностью снять закалочное сопротивление удастся лишь при времени отжига более 3 ч. Выдержка при температуре 550 °С ликвидирует закалку лишь за 5,5 ч. Эксперименты по отжигу при температуре 570 и 580 С показывают полное снятие закалочного сопротивления в течение 3 ч выдержки в печи, увеличение выдержки до 5 ч дает тот же эффект.

Таким образом, для отечественных ВТС наиболее эффективным режимом отжига после быстрого охлаждения от высоких температур является выдержка термометра в печи при температуре 570 - 600 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением в печи до 450 °С и извлечением на воздух.

Эта методика отжига в большинстве случаев позволяет снизить сопротивление термометра до первоначального значения. Как показал опыт работы с большим количеством термометров ВТС, иногда вышеописанного отжига недостаточно. Добавочное сопротивление остается на уровне 1 - 2 мК в температурном эквиваленте. В этом случае единственно приемлемая методика - не выводить термометр из печи после измерений при температурах 900 °С и выше, а охлаждать совместно с печью до 450 °С и затем извлечь на воздух.

Несмотря на все перечисленные способы ликвидации закалочного сопротивления, многократная градуировка высокотемпературных термометров при температурах выше 600 °С часто приводит к монотонному росту сопротивления термометра. Предполагая, что этот рост связан с "вмороженными" дефектами в кристаллической решетке, можно получить зависимость, связывающую изменение функции $W(T)$ с изменением сопротивления в тройной точке воды.

Обозначим избыточное сопротивление $\Delta R_{изб}$. По своей природе оно представляет собой часть температурнезависимого сопротивления платины, т.к. обусловлено рассеянием на дефектах кристаллической решетки /вакансиях/. Интерполяционная функция термометра $W(T)$ за счет избыточного сопротивления изменится на $\Delta W(T)$:

$$\Delta W(T) = \frac{R(T) + \Delta R_{изб}}{R(0,01) + \Delta R_{изб}} - \frac{R(T)}{R(0,01)} = (1 - W(T)) \times \frac{\Delta R_{изб} / R(0,01)}{1 + \Delta R_{изб} / R(0,01)} \quad (4)$$

Учитывая, что $\Delta R_{изб} / R(0,01) \ll 1$, можно упростить формулу:

$$\Delta W(T) = (1 - R(T)) \times \Delta R_{изб} / R(0,01) \quad (5)$$

Таким образом, если рост сопротивления в тройной точке воды, обусловленный избыточной концентрацией вакансий, соответствует 1 мК в температурном эквиваленте, падение $W(T)$ в точке золота будет соответствовать 3,6 мК.

Механические напряжения в чувствительном элементе

Платина - мягкий и пластичный металл. Одним из источников нестабильности характеристик платиновых термометров является возникновение напряжений и деформаций проволоки чувствительного элемента. В данном случае высока роль конструкции термометра, толщины и конфигурации проволоки, способа крепления ее на каркасе.

Проблемы, связанные с деформациями, обостряются во время использования термометра в области температур выше 420 °С. При циклическом изменении температуры возникают несколько различных типов деформаций. Пластическая деформация возникает, когда усилие на проволоку превосходит предел текучести. Изменяются размеры проволоки. Состояние чувствительного элемента не восстанавливается при устранении усилия. В эталонных платиновых термометрах пластическая деформация - явление не частое и может возникнуть при механических ударах, тряске, резких тепловых ударах. Способствует деформации жесткое закрепление проволоки и сильное трение о каркас.

Упругая деформация возникает, если усилие, приложенное к проволоке во время сжатия и растяжения, меньше предела текучести платины. Модуль упругости платины изменяется с температурой. Отмечается отклонение от линейной зависимости изменения величины модуля упругости при температурах выше 400 °С, после чего происходит резкое падение модуля упругости. Если платиновая проволока расширяется свободно и возвращается при охлаждении в то же самое положение на каркасе, то уровень напряжения и упругой деформации при одной и той же температуре будет постоянным в процессе циклического нагрева. Составляющая сопротивления, вызванная упругой деформацией, почти квадратично изменяется с температурой и хорошо вписывается в зависимость $R(T)$, которая тоже имеет квадратичный характер. Если платиновая проволока из-за трения о каркас возвращается при охлаждении термометра к другому уровню деформации, то при циклических изменениях температуры должно наблюдаться явление небольшого гистерезиса в значении сопротивления при температуре T .

Третий вид деформации, который может заметно повлиять на изменение сопротивления платинового термометра, - неупругая деформация. Эта деформация обусловлена явлением релаксации, связанным с внутренним трением в металле. Неупругая деформация не восстанавливается немедленно после устранения напряжения, а может сохраняться в течение некоторого времени или до приложения усилия обратного направления. Явление неупругой деформации наблюдается только при наличии значительной упругой деформации. Неупругая деформация характерна для чувствительного элемента, в котором платиновая проволока свита в спираль и размещена на каркасе так, что точек соприкосновения с каркасом очень мало. Расширение платины в этом случае компенсируется за счет упругости пружины. Уровень неупругой деформации зависит от внутренней структуры металла, строения кристаллической решетки, величины зерна. Изменение $W(T)$, связанное с неупругой деформацией, будет определяться, скорее всего, по той же зависимости (5), которая характерна для внутренних процессов в платине, имеющих температурнезависимую составляющую удельного сопротивления. В то же время, уравнение (5) можно применять только в случае, если $R(T)$ и $R(0,01)$ были измерены в одном и том же состоянии неупругой деформации, что маловероятно, если температура превышает $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорее всего, уровень деформации при изменении $R(T)$ и $R(0,01)$ будет разным. Это затрудняет аналитическое описание функции $W(T)$, связанной с процессом возникновения упругой деформации.

Деформации, полученные при транспортировке ПТС и связанные с вибрациями, внезапными ударами, неосторожным обращением могут быть уменьшены или полностью сняты путем непродолжительного отжига термометра при температуре около $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ или более продолжительного при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Именно поэтому после транспортировки термометров, перед работой или градуировкой их рекомендуется предварительно отжигать 1-2 ч. при температуре верхнего предела применения, если этот предел менее $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, если предел выше данной температуры.

Необратимый дрейф сопротивления термометра

Описанные выше процессы, влияющие на стабильность термометра, носят более или менее обратимый и контролируемый характер. Однако, очень часто, особенно в высокотемпературной области, отмечается постоянный дрейф сопротивления термометра, который часто называют процессом «старения» и который разный для разных конструкций и сортов платины. С чем связан такой дрейф? Наиболее вероятные процессы, которые упоминаются в исследовательских работах, связаны с изменением структуры платины.

Все составляющие элементы пространственной решетки платины находятся в постоянном движении, происходят колебания и перемещения атомов, возникают дефекты решетки. На характер и количество дефектов оказывает влияние температура и степень деформации платиновой проволоки. Наблюдения показывают, что в проволоке высокой чистоты при продолжительном нагреве могут образовываться зерна, диаметр которых равен диаметру платиновой проволоки, а по длине в несколько раз превышающие диаметр проволоки. Влияние границ зерен на длину свободного пробега иное, чем влияние равномерно распределенных дефектов, т.к. в этом случае распределение границ имеет систематическую, а не случайную природу. Влияние на свойства поликристалла оказывают форма, размер, состав отдельных зерен, их расположение и ориентировка.

При увеличении числа дефектов может происходить наложение сдвиговых перемещений, образование трещин и даже разрушение платиновой проволоки.

Возникновение трещин, сдвигов, пустот в платине сильно сказывается на сопротивлении термометра, часто приводит к необратимому росту сопротивления и изменению функции $W(T)$. В практике использования термометров необходимо учитывать возможность деформирования структуры, оберегать термометр от резких механических ударов.

Причиной дрейфа сопротивления длительной эксплуатации платиновых термометров в области высоких температур может быть также загрязнение платины другими химическими элементами, которые содержатся в материале защитной трубки или диффундируют через кварц. Проблема изменения сопротивления в результате загрязнения тесно связана с необходимостью тщательного выполнения технологических операций по очистке и отжигу во время изготовления термометра. Газ, заполняющий защитную трубку, должен содержать кислород для того, чтобы примеси металлов окислялись на поверхности и не проникали внутрь платины. На способность примесей хрома, железа, никеля проникать сквозь кварц сильное влияние оказывает состав кварца и окружающая термометр окислительная атмосфера. Авторы одной из работ, посвященных проблеме загрязнения [12], наблюдали непрерывный рост сопротивления трех термометров, которые выдерживались в инконелевом блоке в течение 500 ч при температуре 980 - 1080 °С. Значение $W(100)$ упало с 1,3927 до 1,3924. При замене инконелевого блока графитовым рост сопротивления прекратился.

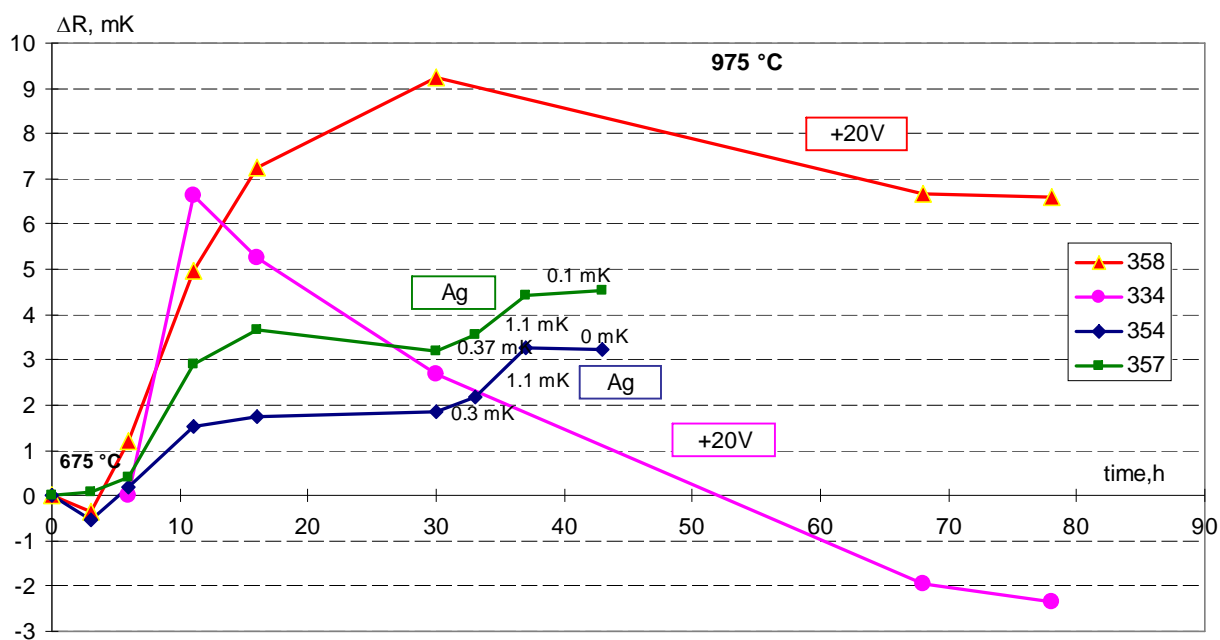
Однако, вывод об интенсивном загрязнении термометров при высоких температурах не был подтвержден экспериментами, проведенными во ВНИИМ [13]. В процессе длительного отжига термометров ВТС, обернутых никелевой фольгой, было отмечено лишь незначительное изменение $W(Ga)$. Способность примесей металлов проходить через кварцевую оболочку зависит, очевидно, от качества кварца.

В документе ККТ [14] предлагается ряд мер по защите платины от загрязнения. При высоких температурах термометр рекомендуется помещать в защитную платиновую пробирку. Отжиг термометров должен проводиться в печах, не содержащих внутренних металлических частей.

Отметим, что загрязнение примесями - процесс в какой-то степени обратимый. При замене металлического блока на графитовый [12] или при использовании платиновых защитных пробирок иногда наблюдается некоторое повышение $W(Ga)$, что можно рассматривать, как "очистку" платины.

В 1996 г. была опубликована еще одна интересная работа, в которой предлагался необычный метод предотвращения загрязнения платиновой проволоки [15]. Этот метод заключался в поддержании положительного потенциала на выводах термометра по отношению к земле. Автор работы Кен Хил считал этот метод более эффективным, чем применение защитных пробирок. Данная работа вызвала интерес в мире, во ВНИИМ был также проведен ряд экспериментов по изучению влияния напряжения, приложенного между выводами ВТС и землей на дрейф сопротивления ВТС. Эффект снижения сопротивления после выдержки термометра при высокой температуре с приложенным к выводам положительным напряжением был подтвержден и публиковался в совместных работах [16], [17], [18].

Приведем характерные графики из работы [18], проведенной в метрологическом институте Кореи (KRISS). На графиках представлено изменение сопротивления термометров в тройной точке воды в процессе выдержки в печи при температуре 975 °С.



Из рисунков ясно видно, что отжиг при 975 °С под напряжением +20 В привел к падению сопротивления термометров. Интересно также, что отрицательное напряжение, как показано в работе [17], может привести к резкому повышению сопротивления термометра, падению W(Ga) и даже к разрушению внутреннего кварцевого каркаса ЧЭ. Эти явления пока до конца не изучены.

Если обобщить все известные на настоящий момент источники неопределенности измерения температуры с помощью эталонного платинового термометра сопротивления, мы получим следующую таблицу.

№	Источник неопределенности	Примерная величина изменения сопр., мК
1.	Реализация температур реперных точек	0,1-2
2.	Неединственность шкалы 1 типа	0,5-1
3.	Неединственность шкалы 2 типа	1-3
4.	Учет эффекта окисления платины	0,1-0,7
5.	Учет эффекта закалки вакансий ВТС	1-2
6.	Напряжения и деформации ЧЭ	0,5-1
7.	Долговременный дрейф сопротивления	1-10

Данные таблицы показывают примерный интервал колебаний измеряемой величины, который при расчете стандартных неопределенностей типа В должен делиться на корень из трех в предположении равномерного закона распределения входной величины.

Рабочие платиновые термометры

Требования к рабочим платиновым термометрам несколько иные, чем к эталонным. На первый план выступает надежность конструкции, стойкость к вибрациям и ударам, возможность работы в агрессивных средах и иногда во взрывоопасной атмосфере и в условиях повышенной радиации. Точность измерений является также важной характеристикой, но требования к точности значительно ниже, чем к эталонным термометрам. Периодически в трудах международных конференций появляются работы по исследованию стабильности рабочих термометров. Можно выделить следующие основные источники нестабильности:

- возникновение пластических деформаций проволоки ЧЭ при циклическом изменении температуры, дефекты поверхности, наклеп;
- загрязнение платины примесями изоляции (в основном выше 500 °С);
- негерметичность ЧЭ, вследствие чего снижение сопротивления изоляции.

Негерметичность сильно сказывается на стабильности при изменении температуры от отрицательных до положительных значений из-за проникновения в ЧЭ конденсирующейся влаги. Разгерметизация может происходить в процессе работы термометра в режиме температурных скачков из-за растрескивания глазури, закрывающей чувствительный элемент. Метод герметизации чувствительного элемента – одна из сложнейших задач при разработке конструкции ТС.

Рабочие термометры сопротивления не требуют строгого применения методики интерполяции МТШ-90. Для них используются упрощенные формулы, наиболее распространенным методом является уравнение Каллендара Ван Дюзена.

Очень быстро развивается технология производства тонкопленочных платиновых термометров. Они уже введены в основополагающий стандарт МЭК 60751. Преимущества и недостатки таких термометров активно обсуждаются специалистами. Отдельный доклад на данном семинаре по пленочным термометрам фирмы HST будет сделан представителями этой фирмы в СНГ.

Литература

1. Т.Куинн, ТЕМПЕРАТУРА, перевод с англ. Москва, Мир, 1985, 447 с.
2. B. Fellmuth and K. D. Hill, *Metrologia* **43** (2006).
3. Отчет о сличениях ККТ КС-3
4. Mangum B.W., Pfeiffer E.R., Strouse G.F., “Non-uniqueness of some standard platinum resistance thermometers over the temperature range from 13.8 K to 1235 K”, *Proceedings of TEMPMEKO '90*, Helsinki, 1990, pp. 17-36.
5. Moiseeva N.P., Pokhodun A.I., ”Investigation of the non-uniqueness and subrange inconsistencies of ITS-90 using platinum resistance thermometers in the 0-961.78 °C range”, *Proceedings of Temperature*, Vol. 6, edited by Schooley J. F., New York, AIP, 1992, pp. 187-191
6. стандарт МЭК 60751 (2008)
7. R.J. Berry, in *Temperature Its Measurement and Control in Science and Industry*, ed. by J.F. Schooley, vol. 5 (AIP, New York, 1982), p. 743
8. R.J. Berry, Effects of Pt Oxidation on Platinum Resistance Thermometry , *Metrologia*, 1980, v.16, p. 117.
9. Моисеева Н.П. «Исследование влияния процесса окисления платины на характеристики эталонных платиновых термометров сопротивления», *Измерительная техника* №7, 1996, стр. 41-44.
10. Berry R. J. *The influence of crystal defects in platinum on platinum resistance thermometry*, TMCISI, 1972, v.4, Part 2, pp 937..949
11. Моисеева Н.П. «Исследование эффекта закалки вакансий в высокотемпературных платиновых термометрах сопротивления», *Измерительная техника* №4, 1996, стр. 46-48.
12. Marcarino P., Dematteis R., Gallorini M., and Rizzio E., Contamination of Platinum Resistance Thermometers at High Temperature Through Their Silica Sheaths, *Metrologia*, 1989, 26, pp 175..181

13. Pokhodun A.I., Moiseeva N.P., Kovalev A.V., Khovanskaya E.V. Investigation of the metrological characteristics of Soviet-made platinum resistance thermometers. TEMPMEKO-90, 1990, Helsinki, p.37.
14. Supplementary Information for the ITS-90. Document BIPM.
15. Hill K. D., A method to prevent the contamination of platinum resistance thermometers by silver, Proceedings of TEMPMEKO '96, edited by P. Marcarino, Levrotto & Bella, Torino, 1997
16. Moiseeva N. P., Pokhodun A. I., Mangum B. W., Strouse G. F., In *Proceedings of TEMPMEKO '99, 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, Delft, 1999.
17. Moiseeva N. P., Document CCT/99-03, *BIPM Com. Cons. Thermometry*, 2000.
18. K.S. Gum, N.P. Moiseeva "Investigation on the stability of 0.6 Ohm HTPRTs at KRISS", *Document CCT/2005-20, BIPM Com. Cons. Thermometry*, 2005