

# SPRT 的长期电阻和比值稳定性 金属护管和石英玻璃护管的比较

**Mingjian Zhao and Rick Walker**

**Fluke Hart Scientific, Inc.**

**799 East Utah Valley Drive**

**American Fork, Utah 84003-9775**

**Phone: (801) 763-1600**

**E-mail: mingjian.zhao@hartscientific.com**

*摘要——本文报告了金属护管标准铂电阻温度计 (SPRT) 和石英护管 SPRT 的重校准结果调查的结果。如果用户能够小心使用, 金属护管 SPRT 的性能和石英护管 SPRT 一样好。但是, 事实上, 由于用户的疏忽大意, 金属护管 SPRT 的长期稳定性通常比石英护管 SPRT 差。本文从传感器污染、铂氧化和机械冲击等引起的影响讨论了调查结果。为了降低校准不确定度, 提高校准可靠性, 介绍了两种简单的方法。*

## 概述

曾经有人问, 石英标准铂电阻温度计 (SPRT) 和金属护管 SPRT 之间, 哪个具有更好的性能, 以及哪种类型的 SPRT 更适合特定的应用。为了更好的回答这些问题, 我们最近调查了石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT 的重新校准结果。

根据 SPRT 重新校准结果的调查, 发现大多数 SPRT 在几年内是相当稳定的。但是, 我们确实发现许多参考温度计在两次校准之间, 尽管在水三相点 (R<sub>tpw</sub>) 的电阻值明显不同, 但“坏”的参考温度计已经被作为标准用于校准工作。对许多用户来说, 观察和跟踪参考温度计在校准间隔之间的漂移是非常困难的。如果参考温度计在校准间隔期间的漂移超过了可接受的极限, 就会危及过程不确定度, 必须重新进行校准工作。

在调查中, 还发现金属护管 SPRT 的性能也可以和石英玻璃护管 SPRT 一样好, 也许会稍微差些。但是, 从平均水平来说, 金属护管 SPRT 的长期漂移比石英护管 SPRT 要大得多。据推测, 主要原因是用户认为石英护管 SPRT 更加脆弱, 所以会更小心谨慎地对待石英护管 SPRT。

本文中, 我们结合最近几年的研究结果, 讨论了对石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT 的稳定度的不同影响。为了降低校准不确定度并提高校准可靠性, 介绍了两个简单的方法。

## SPRT 重新校准结果的调查

最近，我们调查了 Hart Scientific 校准的大量石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT，至少对 4 个 1 年期间进行了调查。这些 SPRT 是由全球范围内不同厂家生产的，结构各异。作为样本，在图 1 和图 2 中分别绘出了 8 支石英护管 SPRT 和 11 支金属护管 SPRT 的电阻  $R(tpw)$  漂移。大多数 SPRT 作为参考温度计在几年内是稳定的。但是，调查结果另人吃惊——许多 SPRT 的  $R(tpw)$  漂移在至少一个校准间隔内超过了 10 mK。少数 SPRT 的  $R(tpw)$  漂移高达 50 mK。

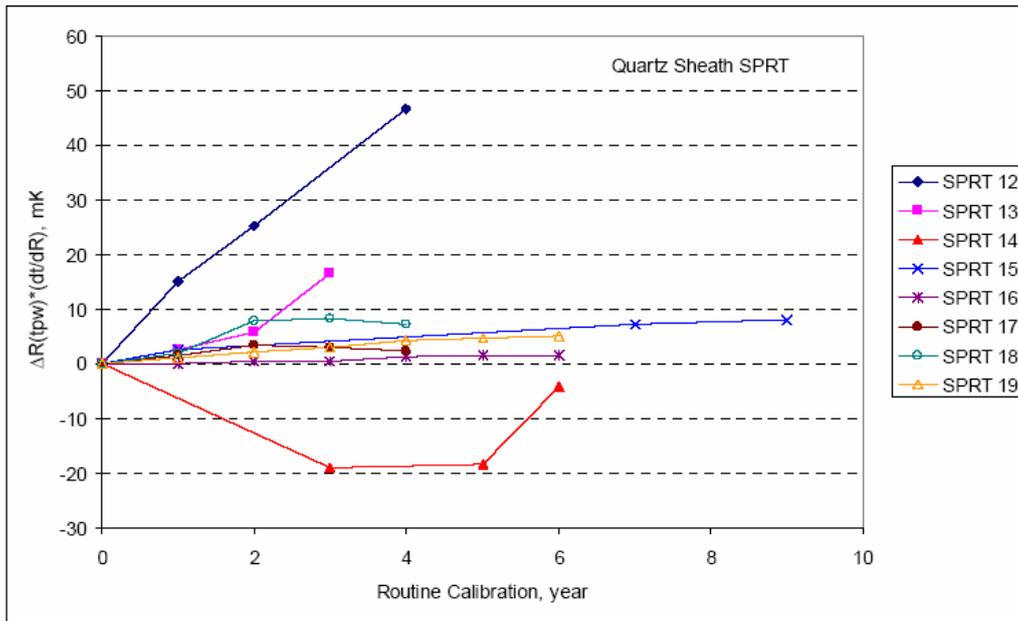


图 1. 石英护管 SPRT 在例行校准间隔内的  $R(tpw)$  漂移

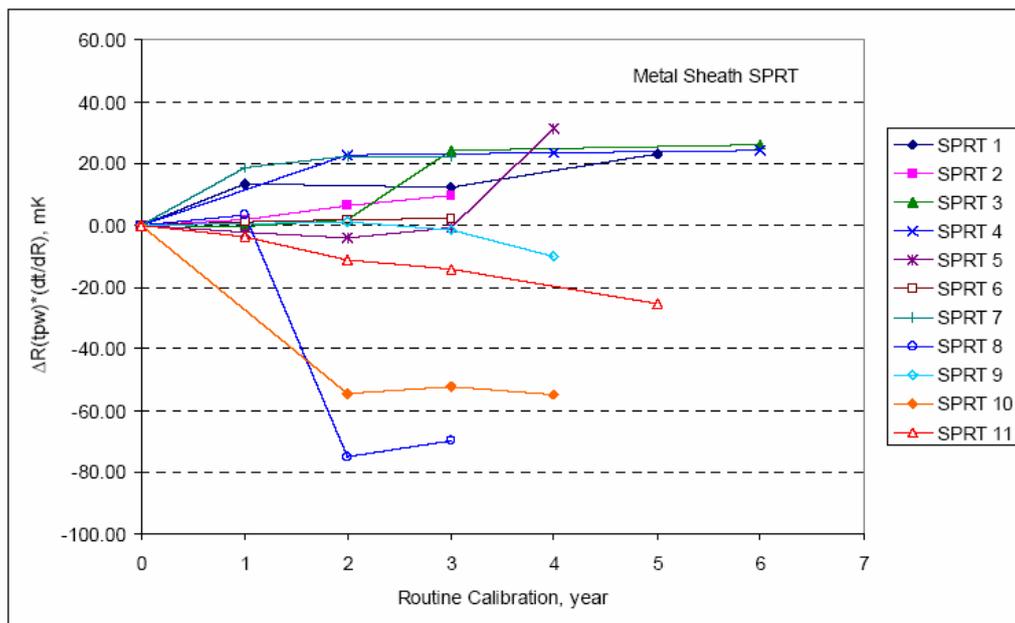


图 2. 金属护管 SPRT 在例行校准间隔内的  $R(tpw)$  漂移

调查还发现  $R(tpw)$ 在某个间隔内的跳跃可能非常明显，而在另一个间隔内却相当稳定或者至少是可接受的。8号金属护管 SPRT 的  $R(tpw)$ 在第二年和第三年间隔期间的漂移几乎达到 80 mK。4号和10号金属护管 SPRT 的  $R(tpw)$ 在第一年和第二年之间的漂移明显，而同样的问题也发生在5号金属护管 SPRT 的第四年之第五年间隔期间。我们假设这些 SPRT 在此期间没有受到异常处理。

比较图 1 和图 2 可知，石英护管 SPRT 比金属护管的长期稳定性要好。据推测，主要原因是用户认为石英护管 SPRT 更脆弱，所以会更加小心谨慎地对待石英护管 SPRT。在 8 支石英护管 SPRT 中，3 支超过了 SPRT 的长期稳定度极限。根据使用和处理方法的不同，好的石英 SPRT 的  $R(tpw)$ 漂移应该低于 3 mk/年。无论是石英护管 SPRT 还是金属护管 SPRT，为了维持优越的稳定性，都应该小心对待。

根据我们最近的调查，金属护管 SPRT 比石英护管 SPRT 的性能稍差，但是也是非常精密的。在正常的小心使用下，石英护管 SPRT 的年漂移量大约为 2 mK，而金属护管为大约 3 mK。众所周知，无论是石英护管 SPRT 还是金属护管 SPRT，其性能会受到传感器铂氧化<sup>[1][2][3][4]</sup>、传感器污染<sup>5][6][7]</sup>、机械冲击<sup>[8]</sup>等因素的影响。对石英护管 SPRT 的影响不同于金属护管 SPRT。本文中讨论这种差异。

## 讨论

### 对石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT 稳定性的不同影响

#### 氧化

在上世纪 70 年代，Berry 发现在  $-40^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  的温度范围内会发生铂氧化作用。在大约  $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$  温度范围内，氧气 ( $\text{O}_2$ ) 低达 5 kPa 时，就会在温热的清洁铂丝上产生三维 (3D) 形式的二氧化铂 ( $\text{PtO}_2$ )；在大约  $-40 \sim 300^{\circ}\text{C}$  温度范围内， $\text{O}_2$  低达 0.1 kPa 时，就会产生二维 (2D) 形式的铂氧化物。由于铂丝的部分横截面被氧化薄膜所取代，因此其电阻就会增大。在较低温度范围内的漂移主要是由铂氧化物引起的。

最近几年，我们研究了石英护管 SPRT<sup>[4]</sup>和金属护管 SPRT<sup>[3]</sup>的铂传感器氧化。研究发现，铂氧化对石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT 有着不同的影响。主要区别在于：随着金属的缓慢氧化，金属护管 SPRT 护管内氧气的减少将引起氧分压随着时间变化；而石英护管 SPRT 内的氧分压则保持不变。

由于金属护管 SPRT 中的氧化作用和元件污染是一对矛盾的，因此，在我们讨论金属护管的氧化时，就必须讨论金属护管的污染问题。过高的氧分压会引起铂传感器氧化，而过低的氧分压则导致传感器污染。由于存在金属护管的缓慢氧化，从而造成金属护管 SPRT 内的氧气减少，因此在一定时期的工作之后，温度计内的氧气成分就是未知的。这会明显影响温度计的性能。研究表明，如果 SPRT 元件不是单独密封的，由于元件周围的氧气不足，金属护管 SPRT 最终可能会被污染<sup>[3]</sup>。金属护管 SPRT 的污染现象如图 3 所示。污染的原因是由于镍铬铁合金护套在高温下的氧化造成了金属护管 SPRT 内的氧分压降至太低。当氧分压降至太低水平时，SPRT 传感器将被污染。研究结果清晰表明，通过将元件和护管分别独立密封，则可以解决污染和铂氧化之间的矛盾<sup>[3]</sup>。只要设计合理，金属护管 SPRT 的长期稳定性也能达到图 4 所示的水平。

SPRT 的  $R(tpw)$  将增大, 电阻比  $W$  在任意凝固点的变化都很小。 $W$  是按公式  $W=R(t)/R(tpw)$  计算的。由于氧化造成的 SPRT 漂移可以通过退火消除。

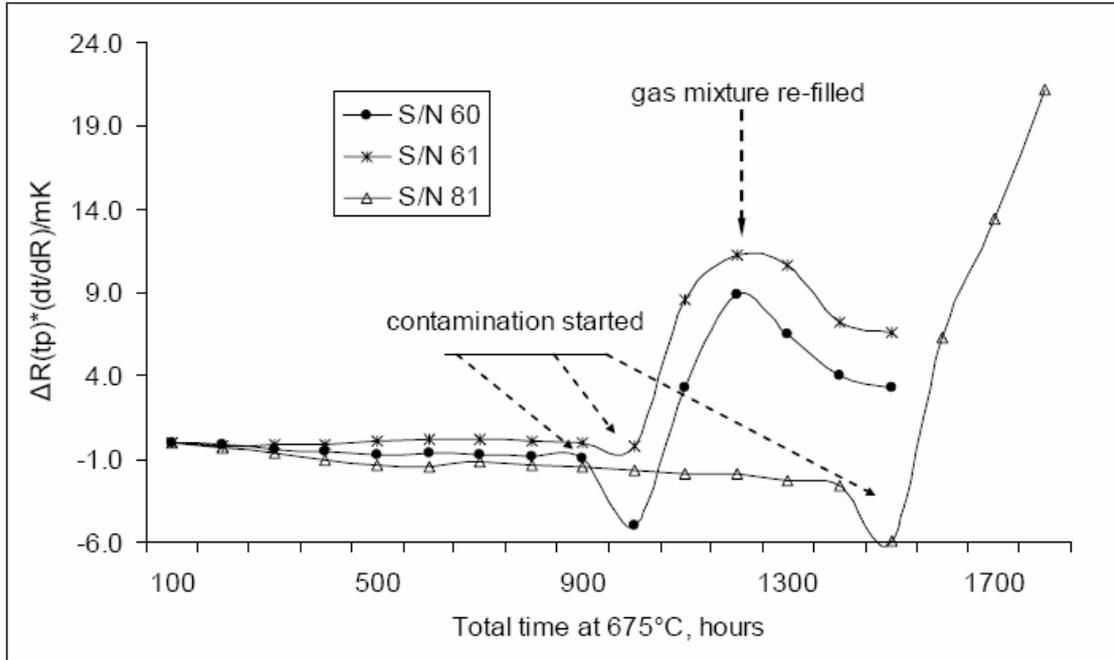


图 3. 金属护管 SPRT 的污染现象

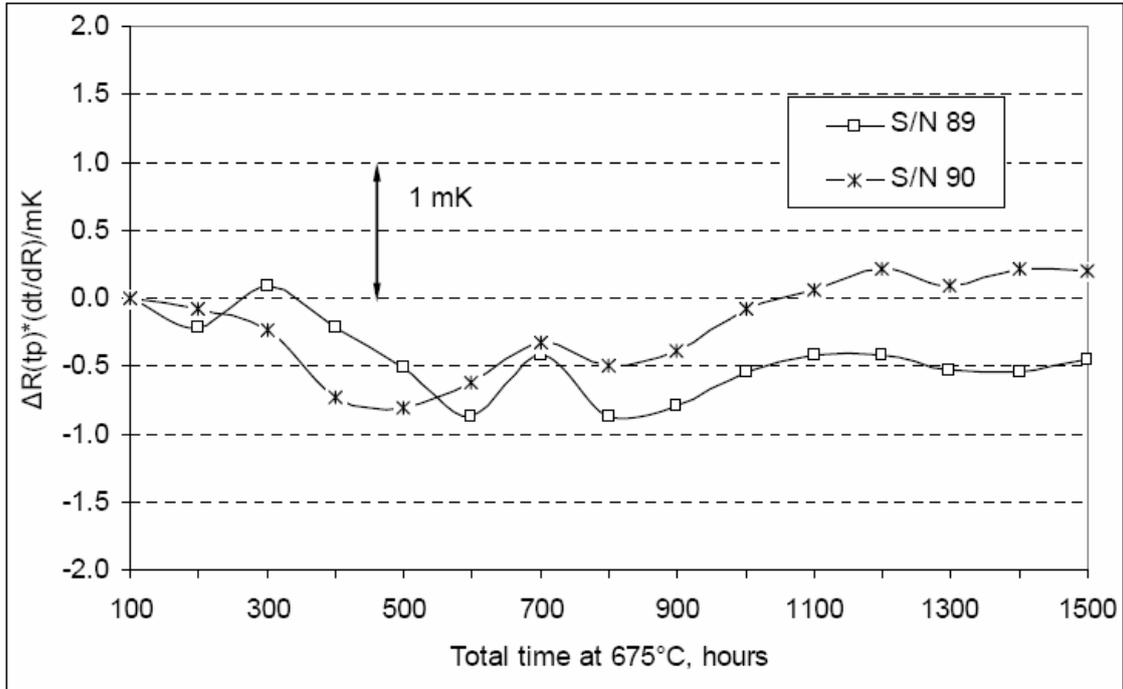


图 4. 元件密封的金属 SPRT 在水三相点的长期稳定性测试

## 污染

在大多数文献中，都建议不要将石英护管 SPRT 暴露于 500°C 以上的廉金属环境下。但是，我们最近的研究表明，660°C 以下时，石英护管 SPRT 在廉金属中不会被污染<sup>[7]</sup>。众所周知，当温度高于 850°C 时，石英护管 SPRT 在廉金属中不会被污染<sup>[5] [6] [7]</sup>。建议将石英护管 SPRT 在石墨块或 660°C 以上的氧化铝块中进行退火<sup>[7]</sup>。

通常情况下，在 675°C 以下都可以使用金属护管 SPRT。由于金属护管 SPRT 的元素设计通常都比较好，可以放置传感器丝受到金属护管的污染，因此金属护管 SPRT 可以用于廉金属环境中。但是，如果金属护管 SPRT 的元素没有和护管分开独立密封，或者在工作期间元件密封不好，由于金属的缓慢氧化，金属护管 SPRT 护管内氧气的减少将会造成氧分压随时间变化，金属护管 SPRT 就会被污染，如图 3 所示。

如果 SPRT 被污染，SPRT 的  $R(tpw)$  将会增加，任何凝固点的电阻比  $W$  都会下降。 $R(tpw)$  和  $W$  通常不能完全通过退火处理恢复。被污染之后，SPRT 可能就不再满足 ITS-90 温标的要求。石英护管 SPRT 和金属护管 SPRT 污染之间的不同在于金属护管 SPRT 在非常短时间内的漂移非常明显，而石英护管 SPRT 的漂移有个逐渐的过程，如图 3 和图 5 所示。

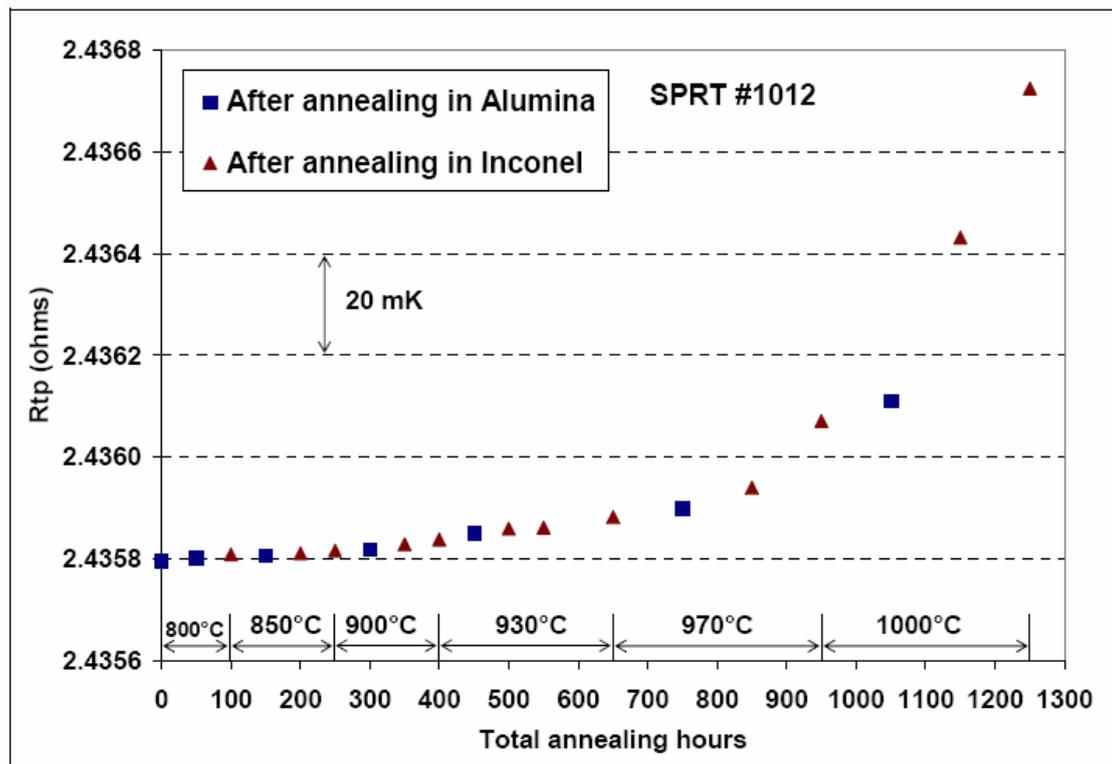


图 5. 石英护管 SPRT 的污染现象

## 机械冲击

SPRT 属于精密仪器。冲击、振动或任何其它形式的加速度都可能引起管腔弯曲并围绕其支架变形，产生的应力会改变其温度—电阻特性。铂电阻上的应力通常会增大电阻值，并降低 0.01°C 以上的  $W$  值（或增大 0.01°C 以下的  $W$  值）<sup>[8]</sup>。

在退火处理中，铂丝变得非常软。由于铂传感器非常脆弱，因此要特别小心地对待 SPRT。根据调查，比较图 1 和图 2，石英护管 SPRT 的长期稳定性优于金属护管 SPRT。据推测，主要原因是用户认为

石英护管 SPRT 更加脆弱，因此会更加小心谨慎地对待石英护管 SPRT。仅仅因为 SPRT 具有一个金属护管，就使得它受机械冲击的影响没那么大。应该像对待石英护管 SPRT 一样对待金属护管 SPRT。这些都属于精密仪器，不应该受到任何振动、冲击或任何形式的加速度。

如果机械冲击不是太明显，也就是说机械冲击造成的漂移不是太大，那么机械冲击造成的  $R(tpw)$  和电阻比  $W$  漂移可以通过退火处理来消除。但是，如果铂丝被物理损坏，例如在铂丝上有小的伤口或者铂丝成竹结构，则不能通过退火恢复  $R(tpw)$  和  $W$ 。

### 通过 $R(tpw)$ 和 $W$ 漂移评估 SPRT

根据对研究结果和调查的分析，我们就可以评估 SPRT 的  $R(tpw)$  和  $W$  漂移，并找出造成漂移的原因。总结如下：

1. 如果  $R(tpw)$  稍微增大，而  $W$  保持不变或变化非常小，则可能是 SPRT 被氧化，或者受到了轻微的机械冲击。可以通过退火处理来恢复。
2. 如果  $R(tpw)$  明显增大，而  $W$  保持不变或变化非常小，在可能是 SPRT 被氧化或传感器金属丝被物理损坏。如果在退火后  $R(tpw)$  恢复，则说明 SPRT 被氧化了。如果在退火后  $R(tpw)$  仍然没有变好，则可能是 SPRT 的传感器金属丝被物理损坏。
3. 如果  $R(tpw)$  稍微增大， $W$  稍微降低，则可能是 SPRT 受到了机械冲击或轻微污染。在退火之后，如果  $R(tpw)$  恢复，则说明原因是机械冲击，否则就是污染。
4. 如果  $R(tpw)$  明显增大， $W$  稍微降低，则可能是 SPRT 受到了明显的机械冲击。可以通过退火在一定程度上恢复  $R(tpw)$ 。
5. 如果  $R(tpw)$  明显增大， $W$  也明显增大，则可能是 SPRT 受到了明显污染。退火将无济于事，或者  $R(tpw)$  会更糟。
6. 如果  $R(tpw)$  稍微下降， $W$  保持不变或变化很小，则可以认为属于正常。
7. 如果  $R(tpw)$  明显下降， $W$  增大，则可能是 SPRT 的护管密封不严（潮气进入到了护管）。
8. 如果  $R(tpw)$  明显下降，并且不稳定，则可能是 SPRT 的传感器短路。
9. 如果在退火过程中  $R(tpw)$  连续下降，则可能是由于传感器铂的颗粒增长造成的。

### 提高温度校准实验室可靠性的方法

在我们为客户提供校准和服务时，发现会由于不同的原因（例如机械冲击和过热）造成某些参考温度计明显漂移。大多数用户在更高级别的温度实验室进行重新校准之前并未发现漂移，或者由于参考温度计不能再工作才发现漂移。如果在日常校准是使用了“坏”的 SPRT，则会危及过程不确定度，并需要重复进行校准工作。为了发现“坏”的参考温度计，并提高校准可靠性，介绍两种简单的方法。

#### 采用电阻比 $W(t)$

通常情况下，参考铂电阻温度计的电阻比  $W(t)$  ( $W(t)=R(t)/R(tpw)$ ) 比水三相点或其它温度下的电阻要稳定得多。因此，如果定期更新  $R(tpw)$ ，就能明显提高不确定度。作为例子，图 6 中绘出了一支石英护管 SPRT 以下参数的漂移：锌凝固点的电阻  $R(Zn)$ 、水三相点的电阻  $R(tpw)$  和锌凝固点的电阻比  $W(Zn)$ 。在 6 年周期内， $W(Zn)$  的漂移小于 1 mK，而  $R(Zn)$  和  $R(tpw)$  的漂移分别为 34 mK 和 14 mK。图 7 所示为一支金属护管 SPRT 的这些参数。在 4 年周期内， $W(Zn)$  的漂移小于 5 mK，而  $R(Zn)$  和  $R(tpw)$  的漂移分别为 82 mK 和 30 mK。显而易见，电阻比要比电阻值  $R(Zn)$  和  $R(tpw)$  稳定得多。采用电阻比  $W$  可明显减小校准不确定度。

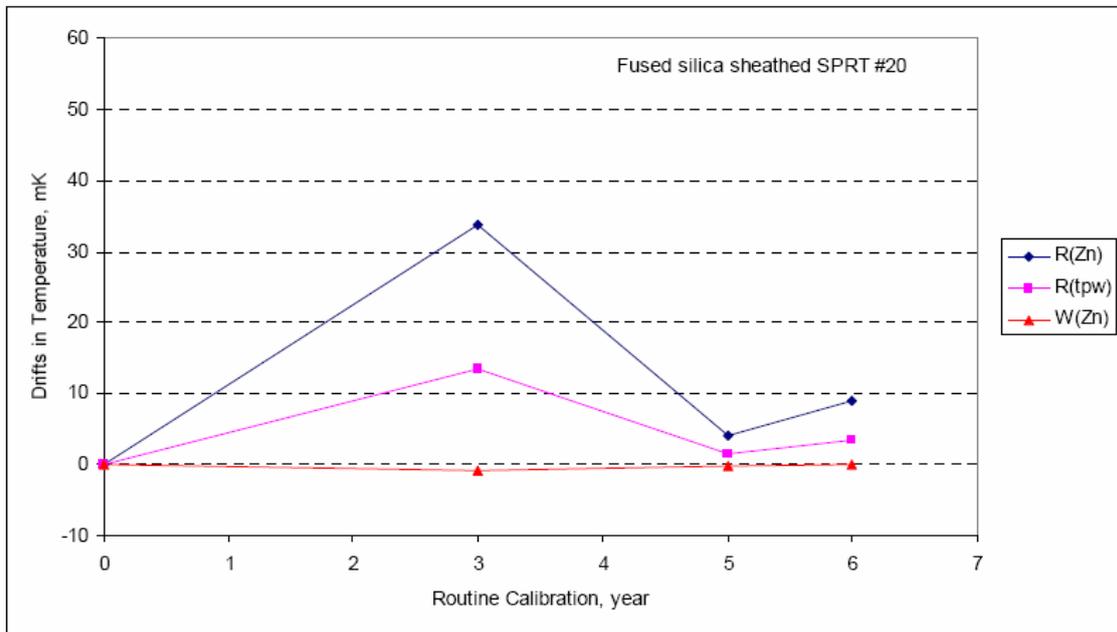


图 6. 20 号石英护管 SPRT 的 R(Zn)、R(tpw)和 W(Zn)漂移

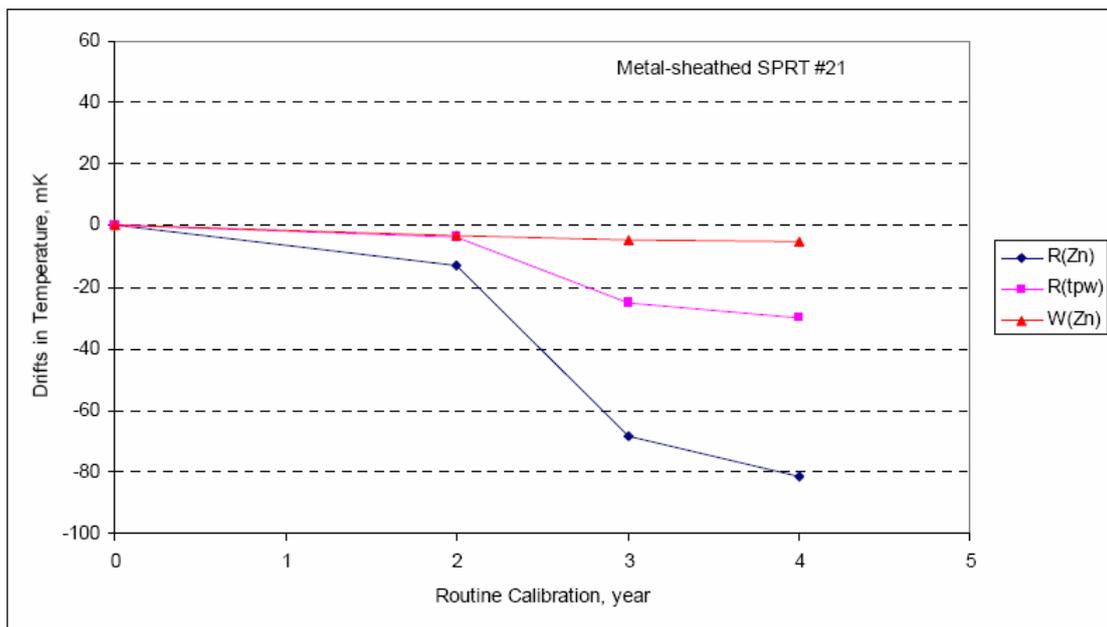


图 8. 21 号金属护管 SPRT 的 R(Zn)、R(tpw)和 W(Zn)漂移

### 采用传统的水三相点容器或微型水三相点系统

为了避免当参考温度计已经超出允许极限时仍被作为标准用于校准工作，并保证温度校准实验室的可靠性，在校准间隔期间，应该采用传统的水三相点容器检查参考温度计在水三相点的电阻值。如

果二级实验室达不到这个条件，那么小型水三相点系统则是控制其过程的一种非常好的简单设备<sup>[9]</sup>。这样就可以绘制一个控制图表，说明什么时间应该将参考温度计送到上级温度校准实验室进行重新校准。此外，强烈建议采用电阻比  $W(t)$  和最新的  $R(tpw)$  来减小校准不确定度。

## 总结

尽管有许多不同的因素影响这两种 SPRT 的性能，金属护管 SPRT 的长期稳定度也可以和石英护管 SPRT 一样好，或者稍差。但是，为了使任何 SPRT 达到最佳性能，都应该非常小心的对待 SPRT。如果用户能够理解发现 SPRT 漂移原因的评估方法，则非常有益。为了保证温度校准实验室的可靠性，应该定期检查参考温度计，并在校准过程中采用电阻比  $W$ 。有必要绘制控制表，标明什么时间应该将参考温度计送到上级温度实验进行重新校准。

## 致谢

非常感谢 Mike Coleman 提供了温度计校准的统计数据。还要感谢 Fluke Hart Scientific 的许多专家对本文所做贡献。

## 参考文献

- [1] Berry, R. J. Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol.5, Part 2, American Institute of Physics, 1982, pp. 743-752
- [2]. Berry, R. J. Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol.5, Part 2, American Institute of Physics, 1982, pp. 753-762
- [3]. M. Zhao, X. Li, and D. Chen, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol.7, Part 1, American Institute of Physics, 2002, pp. 339-344
- [4]. Xumo Li, Mingjian Zhao, and Deming Chen, A Study on the Stability of Standard Platinum Resistance Thermometer in the Temperature Range from 0°C through 720°C, NCSLI, 2003
- [5] Li X., Zhang J., Shu J., Chen D., A New High-Temperature Platinum Resistance Thermometer, *Metrologia* 18, 1982, pp. 203-208
- [6] P. Marcarino et al, "Contamination of Platinum Resistance Thermometers at High Temperature through Their Silica Sheaths," *Metrologia*, vol. 26, 175, 1989
- [7] Xumo Li, Mingjian Zhao, and Deming Chen, Effects of Different Surroundings on the Stability of Standard Platinum Resistance Thermometers from 650°C through 1000°C, NCSLI, Salt Lake City, 2004.
- [8] Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990, Bureau International Des Poids Et Mesures, 1990, pp88
- [9] Mingjian Zhao and Rick Walker, Using a Mini Triple Point of Water System to Improve Reliability in a Temperature Calibration Laboratory, NCSLI, Washington DC, 2005.