

DOI:10.11918/202301055

标准铂钴电阻温度计百次低温温循稳定性研究

宋耀楠^{1,2,3}, 刘思琦^{1,2,4}, 张海洋^{1,2}, 高波^{1,2,3}, 李福洪⁵, PITRE Laurent^{1,6}

(1. 中法低温计量科学与技术国际联合实验室(中国科学院理化技术研究所), 北京 100190; 2. 中国科学院低温工程重点实验室(中国科学院理化技术研究所), 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819; 5. 云南大方米特尔实业有限公司, 昆明 650300; 6. 法国国家计量院-法国国立科学技术与管理学院, 巴黎 F93210)

摘要: 标准铂钴电阻温度计是 0.65 ~ 24.556 1 K(氖三相点)温区重要的测温器件,特别是高稳定的标准铂钴电阻温度计有潜力作为温度标定和温度国际比对的数据载体。为筛选出高稳定的标准铂钴电阻温度计,在前期研究基础上,建立以制冷机为冷源的温度计低温考核装置,5 K 控温稳定性达 13 μ K, 24.556 1 K 控温稳定性达 27 μ K, 优于当前同类考核装置公开报道的控温稳定性结果。基于此,在 5 ~ 24.556 1 K 温区开展标准铂钴电阻温度计百次低温温循研究,获得 5 支高稳定的标准铂钴电阻温度计,其中,4 支 50 Ω 标准铂钴电阻温度计的稳定性均优于 0.2 mK@24.556 1 K, 1 支 100 Ω 标准铂钴电阻温度计的稳定性优于 0.5 mK@24.556 1 K, 为当前标准铂钴电阻温度计低温稳定性国际最好结果。未来本文筛选的高稳定性标准铂钴电阻温度计将用于低温温度标定和低温温度国际比对等相关应用和研究。

关键词: 低温考核装置; 控温稳定性; 标准铂钴电阻温度计; 低温稳定性; 低温温循

中图分类号: TK311

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2024)06-0133-10

Stability of standard platinum cobalt resistance thermometers under hundred low-temperature cycling

SONG Yaonan^{1,2,3}, LIU Siqi^{1,2,4}, ZHANG Haiyang^{1,2}, GAO Bo^{1,2,3}, LI Fuhong⁵, PITRE Laurent^{1,6}

(1. TIPC-LNE Joint Laboratory on Cryogenic Metrology Science and Technology(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Beijing 100190, China; 2. CAS Key Laboratory of Cryogenic (Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences), Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 5. Yunnan Dafang Meter Limited Company, Kunming 650300, China; 6. Laboratoire National de M'etrologie et d'essais-Conservatoire National des Arts et M'etiers, Paris F93210, France)

Abstract: Standard platinum cobalt resistance thermometers (SPCRTs) are important temperature sensors used in low-temperature region especially from 0.65 K to 24.556 1 K (triple point of neon), and high-stability ones have the potential to be used as the data carrier for temperature calibration and international comparison. Based on our previous research, this article establishes a low-temperature assessment system with temperature control stabilities of 13 μ K at 5 K and 27 μ K at 24.556 1 K. It is currently the most stable low-temperature assessment systems reported in the world. Based on the system, stability of the developed SPCRTs is investigated under hundred low-temperature cycling from 5 K to 24.556 1 K, and five high-stability SPCRTs are obtained. Among them, the stability of four 50 Ω SPCRTs is better than 0.2 mK and the stability of one 100 Ω SPCRT is better than 0.5 mK at 24.556 1 K, which is the best international result for low temperature stability of SPCRTs. In the future, the high stability SPCRTs selected in this article will be used in the relevant applications and research of temperature calibration and international comparison at low temperatures.

Keywords: low-temperature assessment system; temperature control stability; standard platinum cobalt resistance thermometer; low-temperature stability; low-temperature cycling

收稿日期: 2023-01-17; 录用日期: 2023-03-15; 网络首发日期: 2023-08-01

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20230801.1522.002>

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0116100); 国家自然科学基金(52125602, 52006231); 中国科学院项目(ZDKYYQ20210001, 1A1111KYSB20210024); 北京市科技计划(Z221100002722005); 中国科学院青年创新促进会资助(2022028)

作者简介: 宋耀楠(1993—),男,博士研究生; 高波(1976—),女,正高级工程师,博士生导师

通信作者: 高波, bgao@mail.ipc.ac.cn; 张海洋, zhy110@mail.ipc.ac.cn

低温尤其是 24.556 1 K (氦三相点) 以下温区温度的高准确测量,对前沿科学、大科学装置、深空探测等领域的发展具有重要的支撑作用。为了将温度测准,首先需要适用于该温区且高稳定的温度计。24.556 1 K 以下温区常用的标准电阻型温度计主要有 3 种,分别是标准铈铁电阻温度计、标准铂电阻温度计和标准铂钴电阻温度计。其中,标准铈铁电阻温度计的相关研究较多,但是生产标准铈铁电阻温度计的英国 Tinsley 公司 2000 年已停止向全球供应,现存性能较好的标准铈铁电阻温度计除 Tinsley 公司之前生产的以外,还有中国科学院低温计量测试站和昆明大方自动控制科技有限公司合作研制的标准铈铁电阻温度计^[1];标准铂电阻温度计在 20 K 以下时,灵敏度较低且难以用于 13.803 3 K 以下温度的测量^[2]。为了将铂电阻温度计的最低工作温度向下拓展,可通过改变其内部感温电阻丝的材质进而改进灵敏度来实现,如在铂中添加少量的钴制作出标准铂钴电阻温度计。其在 0.65 K (ITS-90 温标定义的温度下限) 仍然有较好的灵敏度,有潜力作为新的温度数据载体与标准铈铁电阻温度计并行使用^[3]。

标准铂钴电阻温度计出现至今已经有超过 40 年的历史,最初由日本的 Shiotori 等^[4]提出并于 1978 年实施,最终验证了标准铂钴电阻温度计相比铂电阻温度计可用于更低温度的测量。1984 年意大利国家计量院的 Pavese 等^[5]研究了不同组分的标准铂钴电阻温度计在 2 ~ 28 K 温区和不同磁场强度环境下的特性,发现标准铂钴电阻温度计也可以用于磁场环境的低温温度测量。日本 Chino 公司最早开始生产标准铂钴电阻温度计,1985 年日本的 Sakurai 和澳大利亚的 Besley^[6]合作对 Chino 公司生产的工业级标准铂钴电阻温度计在 1 ~ 27 K 温区进行了测试研究,温度计在 20 K 时的稳定性为 10 mK。随后,中国科研人员也开始了标准铂钴电阻温度计的研制工作。1994 年,重庆仪表材料研究所王振华等^[7]也成功研制了钴摩尔分数为 0.5% 的标准铂钴电阻温度计,并与中国科学院理化技术研究所(简称“中国科学院理化所”)的林鹏等^[7]合作,对 4 支标准铂钴电阻温度计在 4.2 ~ 292 K 温区的相关特性进行了测试。近年来,日本一直在进行标准铂钴电阻温度计的研究。2014 年, Nakano 等^[8]发表了标准铂钴电阻温度计在平衡氢三相点(13.803 3 K)到水三相点(273.16 K)之间的标定结果,拟合残差

优于 0.3 mK。2017 年, Shimazaki 等^[9]在此基础上,进一步将研究的温区向下延伸至 0.65 K,其中,较好的一支温度计在 0.65 ~ 25 K 温区内的 6 年复现性为 ± 0.5 mK。

2020 年以来,高波团队^[3]开始与有标准铈铁温度计研制经验的昆明大方自动控制科技有限公司合作研制标准铂钴电阻温度计。2021 年,对研制出的标准铂钴电阻温度计进行了液氮(77 K)到室温(300 K)温区温循,并测试了温度计在水三相点的稳定性。研究^[3]表明,经过多次液氮温循后,稳定性较差的温度计的电阻值在水三相点的温度变化会被放大,同时获得了水三相点稳定性优于 0.3 mK 的标准铂钴电阻温度计。在前期研究基础上,本文的主要研究工作是建立高稳定的标准温度计考核装置,通过开展百次低温温循研究,筛选高稳定性的标准铂钴电阻温度计,并建立电阻 R - 温度 T 模型,为热力学温度国际比对奠定基础。

1 温度计低温考核装置

1.1 实验装置简介

为开展温度计低温特性研究,研制了以制冷机为冷源的温度计低温考核装置,其主体结构主要由制冷机、多级法兰、防辐射屏和均温铜块等组成,装置实物图和示意图如图 1 所示。低温考核装置冷源采用脉管制冷机 (sumitomo model SRP182B2S-F100H), 4.2 K 时冷量为 1.5 W,主要用于提供均温铜块工作温区 5 ~ 24.556 1 K 所需的冷量。由于制冷机冷头存在固有的温度波动,二级冷头典型温度波动约 250 mK@5 K,不能满足温度计考核的高稳定温度环境要求,在保证冷量从制冷机冷头高效传递至均温铜块的同时,需要将冷头固有的温度波动进行衰减。为此,采用在冷头与法兰之间添加柔性热连接的方式来降低温度波动,同时设计了气体热开关,即在均温铜块所在的筒体内充入低温下热导率高的氦气,保证均温铜块的高效降温 and 温度均匀。

低温考核装置降温之前,先将各级筒体抽真空,直至真空度为 10^{-4} Pa 量级时,向均温铜块所在的筒体中充入 1 kPa 左右的氦气作为气体热开关,并开机降温,降温曲线如图 2 所示。根据降温结果可知,均温铜块从室温 (~293 K) 降至 5 K 以下共需约 17.5 h,最低温度可达 4.93 K,满足对标准铂钴电阻温度计考核的最低温度需求。

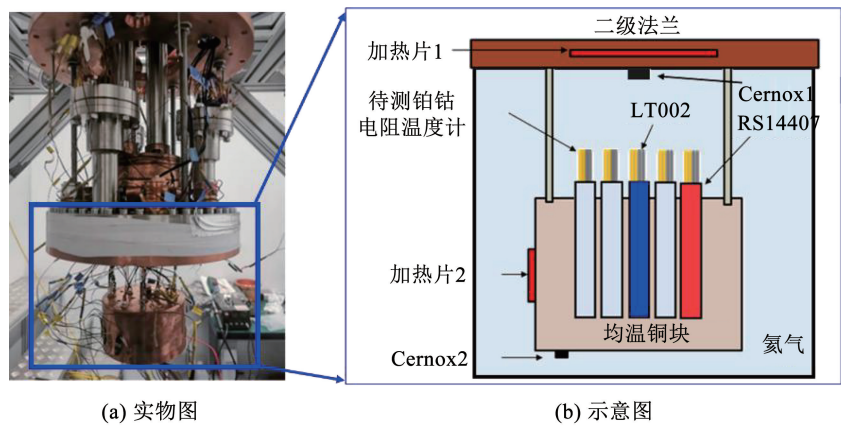


图 1 温度计低温考核装置实物图和示意图

Fig. 1 Physical and schematic diagrams of low temperature assessment system

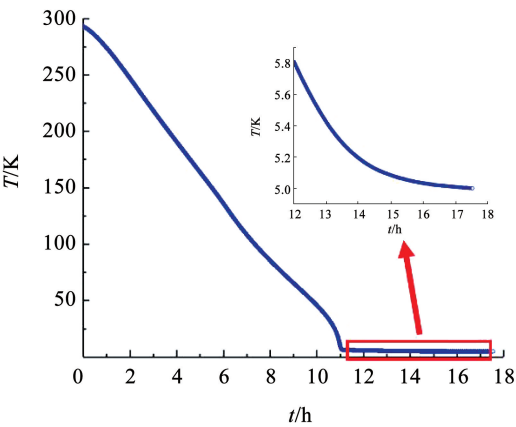


图 2 温度计低温考核装置降温曲线

Fig. 2 Cooling curve of low temperature assessment system

1.2 低温控温方法

为了筛选高稳定的低温温度计,首先需要有一个高稳定的低温测量环境,因此,需对温度计所在的均温铜块进行控温。为提高均温铜块的温度稳定性,采用二级法兰和均温铜块两级联合控温方式,二级法兰上采用直流控温法粗略控制由冷头传递至法兰

的较大的温度波动,在均温铜块上采用交流控温法进行精调控温^[10]。

均温铜块上的孔洞中除了安装待测的标准铂钴电阻温度计,还安装有 1 支意大利国家计量院标定的标准铱铁电阻温度计(温度计序列号 LT002,水三相点阻值 52.847 66 Ω)和 1 支日本生产并由法国国家计量院标定的标准铂钴电阻温度计(温度计序列号 RS14407,水三相点阻值 103.620 2 Ω)。Cernox2 (型号 CX-1050-CD-1.4L,温度计序列号 X139145)是安装在均温铜块上面的 Cernox 温度计,用来测量均温铜块的温度,降温过程中采用 Keithley2002 数字多用表采集 Cernox 温度计的温度。Cernox 温度计具有响应快的特点,便于快速捕捉同时较为准确地反应均温铜块的温度变化,但是和标准电阻温度计相比精度较低,因此,其在控温实验过程中主要用于指示均温铜块的温度是否降至目标温区(5 ~ 24.556 1 K)。控温过程中采用稳定性更好的标准铱铁电阻温度计 LT002 作为控温元件,标准铂钴电阻温度计 RS14407 作为显示温度计指示控温的稳定性,控温流程如图 3 所示。

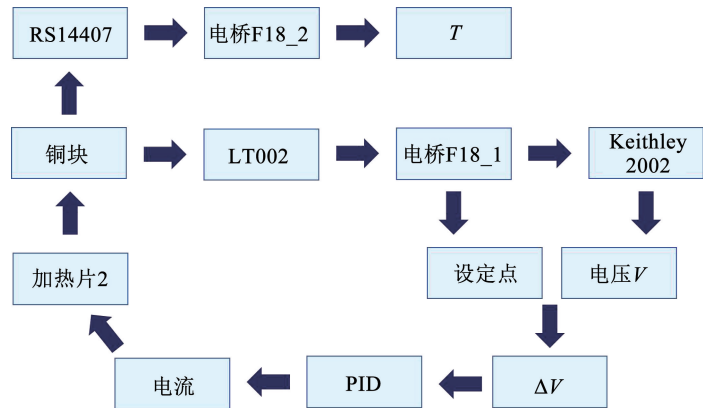


图 3 均温铜块控温流程

Fig. 3 Flow chart for temperature control of copper block

1.3 低温温循简介

低温环境使用的标准电阻温度计在正式使用前,需要采用低温温循和热冲击等方法对温度计的稳定性进行考察,同时通过目标温区的低温温循也是提升温度计低温稳定性的一种方式。本文所研究的铂钴电阻温度计将用于 5~24.556 1 K 温区热力学温度数据的传递、保存和国际比对。因此,在正式使用前,先将待测温度计在目标温区(5~24.556 1 K)通过缓慢升降温的方式进行百次温循,如图 4 所示,并在 24.556 1 K 第 0 次、第 10 次、25 次、60 次、80 次和 100 次温循至 24.556 1 K 时,进行多次定点标定,控温并测量各温度计自热,进而根据各温度计的电阻变化值和灵敏度(详见 2.2.1 节稳态测量法)获得其低温稳定性。

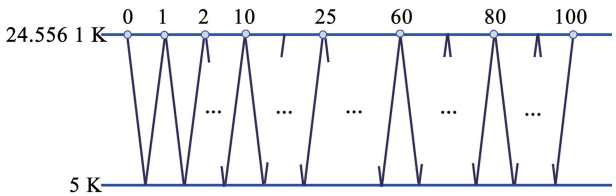


图 4 5~24.556 1 K 低温温循流程示意

Fig. 4 Diagram of temperature cycling of 5-24.556 1 K

2 标准铂钴电阻温度计

2.1 基本信息

本研究所用标准铂钴电阻温度计由中国科学院理化技术研究所和云南大方米特尔实业有限公司共同研制。5 支标准铂钴电阻温度计的结构与标准铂电阻温度计结构相似,采用长度约 40 mm、外径约 5 mm 的高纯铂壳作封装套管,标准铂钴电阻温度计基本信息如表 1 所示。

表 1 本文 5 支标准铂钴电阻温度计的基本信息

Tab. 1 Basic information of 5 standard platinum cobalt resistance thermometers in this article

序号	温度计编号	钴摩尔 分数/%	水三相点 阻值/ Ω	水三相点 灵敏度/ $(\Omega \cdot K^{-1})$
1	PtCo2003	0.42	49.781 43	0.179
2	PtCo2002	0.42	51.111 98	0.183
3	PtCo2010	0.42	51.339 20	0.183
4	PtCo20104	0.50	50.784 22	0.183
5	PtCo2008	0.55	98.940 89	0.351

标准铂钴电阻温度计的感温丝采用高纯的海绵铂(99.99%,质量分数)和金属钴(99.995%,质量分数)熔炼成合金锭,进而拉伸成丝状。本研究的标准铂钴电阻温度计,除了钴金属的摩尔分数不同外,按照其在水三相点中的阻值不同分为约 50 Ω 和

100 Ω 两种。其中,100 Ω 标准铂钴电阻温度计感温丝的丝径约 0.04 mm,总长度约 1 500 mm;50 Ω 标准铂钴电阻温度计感温丝的丝径约 0.05 mm,长度约 1 100 mm。为消除感温丝在拉丝过程中引入的应力,需要对感温丝进行退火,退火温度 700 $^{\circ}\text{C}$,退火时间 10 h。退火后将感温丝绕制成弹簧结构,同时绕制在石英骨架上,固定后放入铂套管中再次进行退火,以消除绕制过程中引入的应力,退火温度 500 $^{\circ}\text{C}$,退火时间 2 h。完成上述热处理之后,对温度计进行封装,充入 80 kPa 氦气后烧结玻璃接头完成标准铂钴电阻温度计制作,如图 5 所示。

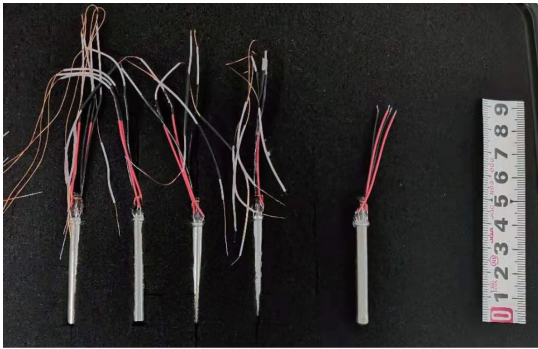


图 5 标准铂钴电阻温度计实物图

Fig. 5 Physical diagram of standard platinum cobalt resistance thermometers

2.2 灵敏度测量方法

2.2.1 稳态法

电阻温度计灵敏度稳态测量法是指在控温环境下进行灵敏度测量。该方法的测量原理如图 6 所示,通过微调初始控温设定点使用于指示温度的参考温度计 RS14407 的温度 T_{RS14407} 升高或降低 ΔT (约为 1 mK),期间采集调整控温温度点前后待测标准铂钴电阻温度计电阻值 R ,获得改变温度 ΔT 对应的电阻值变化量 ΔR ,进而计算得到在该温度点下待测电阻温度计对应的灵敏度 $S = \Delta R / \Delta T$ 。

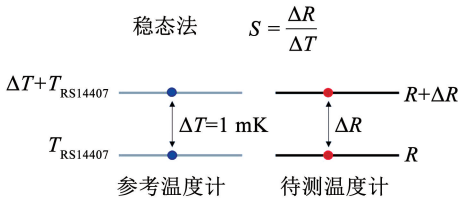


图 6 温度计的灵敏度稳态法测试示意

Fig. 6 Schematic diagram of measuring the sensitivity of thermometer by steady-state method

2.2.2 动态法

电阻温度计灵敏度动态测量法是指在某个温度区间内进行缓慢升温或者降温的实验,通过拟合 R - T 特性实现灵敏度测量,动态法测量示意如图 7 所示。

实验过程中同时记录各待测标准铂钴电阻温度计电阻值 R 和参考温度计温度值 T , 建立待测温度计 R - T 特性函数关系, 进而求导确定目标温区温度计灵敏度 $S = dR/dT$ 。本文中动态测量灵敏度的参考温度计 Cernox2 (型号 CX-1050-CD-1. 4L, 温度计序列号 X139145)。

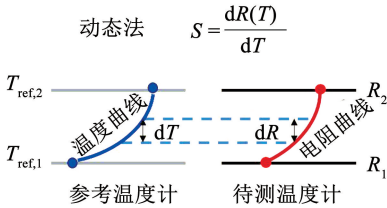


图 7 温度计的灵敏度动态法测试示意

Fig. 7 Schematic diagram of measuring the sensitivity of thermometer by dynamic method

2.3 稳定性测试及计算方法

为完成 5 支待测标准铂钴电阻温度计稳定性的测试测量, 以标准电阻为参考电阻, 采用英国 ASL 公司生产的 F18 交流电阻测温桥, 测量标准铂钴电

阻温度计和标准电阻的阻值之比, 获得标准铂钴电阻温度计在 24. 556 1 K 下的电阻值, 实验过程采用的元器件如表 2 所示。实验过程中, 均温铜块采用型号为 WIKA_F18_A 的电桥进行控温, 控温元件为标准铯铁电阻温度计 (温度计序列号 LT002), 对应的标准电阻型号为 WIKA_CER6000 (标准电阻序列号 SN045068-03)。同时, 采用型号为 WIKA_F18_B 的电桥, 对应使用的标准电阻型号为 WIKA_CER6000 (标准电阻序列号 SN045068-02) 完成各温度计的测试。在测试待测标准铂钴电阻温度计之前, 首先通过参考法国计量院标定的标准铂钴电阻温度计 (温度计序列号 RS14407) 确定均温铜块的温度控制在 24. 556 1 K, 同时每次测试各待测标准铂钴电阻温度计之前, 都先通过参考温度计确定在尽可能相同的温度点, 之后再开始测试自热。标准铂钴电阻温度计激励电流为 1 mA, 采用两电流法测量自热, 激励电流为 1 mA - $\sqrt{2}$ mA - 1 mA, 温度计自热过程分为 3 个阶段, 每个阶段 20 min。

表 2 实验用元器件基本信息

Tab. 2 Basic information of equipment on this experiment

作用	电桥	标准电阻	温度计
控温	WIKA_F18_A	WIKA_CER6000 (SN045068-03)	LT002 (标准铯铁电阻温度计)
测温	WIKA_F18_B	WIKA_CER6000 (SN045068-02)	RS14407 (参考温度计)、待测标准铂钴电阻温度计

在氦三相点温度 (24. 556 1 K), 标准铂钴电阻温度计稳定性和自热稳定性均采用测量结果的标准差进行计算, 如式 (1) 和 (2) 所示:

$$\Delta T_i = \frac{R_{0,i} - R_{0,1}}{S} \tag{1}$$

$$\sigma(X) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(X_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \right)^2} \tag{2}$$

式中: ΔT_i 为每支温度计第 i 次温度测量值相对第 1 次测量值的变化, R_0 为温度计零电流时的电阻值 (去除自热效应 R_{sh}), S 为温度计在 24. 556 1 K 的灵敏度, i 为测量序号, n 为测量的总次数, $X = \Delta T$ 、 T_{sh} (自热值), σ 为 X 的标准差。

3 实验结果及讨论

3.1 低温考核装置 5 ~ 24. 556 1 K 控温结果

经法国计量院标定的标准铂钴电阻温度计 RS14407 携带了氦三相点温度 (24. 556 1 K) 标定数

据, 因此, 在实验过程中以 LT002 标准铯铁电阻温度计作为控温元件, RS14407 作为控温效果的实际指示温度计, 通过控制 LT002 温度计使 RS14407 指示的温度尽可能接近上述的标定温度, 同时通过采集 RS14407 的温度数据, 进而计算温度数据的标准差来表征低温考核装置的控温能力。5 ~ 24. 556 1 K 温区典型控温结果如图 8 所示, 在 5 K 的 10 h 控温稳定性为 0. 013 mK, 即 13 μ K; 在 24. 556 1 K 的 10 h 控温稳定性为 0. 027 mK, 即 27 μ K, 控温稳定性优于当前同类考核装置公开报道的最优结果^[8, 11], 如图 9 所示。PID 控温结果通常服从高斯分布, 文献^[11]峰波动控温稳定性 $\pm 0. 1$ mK 换算成以标准差表示的控温稳定性时, 其值约为 57 μ K。因而该系统可以为标准铂钴电阻温度计考核提供高稳定的温度环境, 也能保证多轮低温温循后所有标准铂钴电阻温度计在同一温度进行考核。

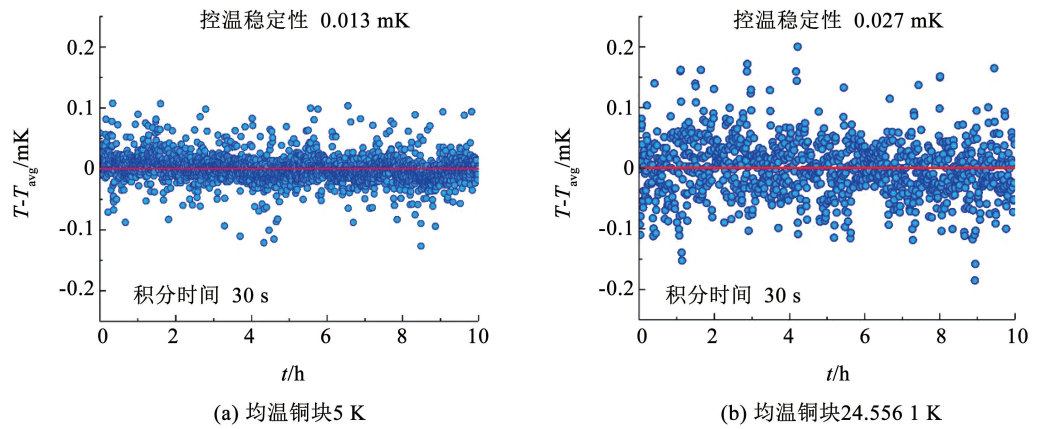


图 8 均温铜块 5 K 和氖三相点温度(24.556 1 K)控温稳定性

Fig.8 Temperature control stability of copper block at 5 K and triple point of neon(24.556 1 K)

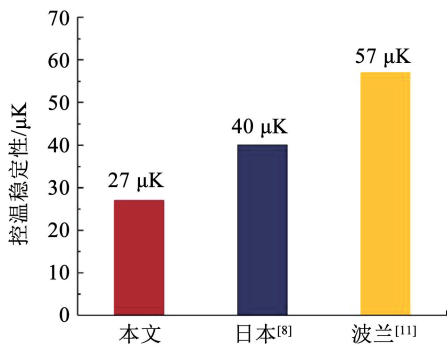


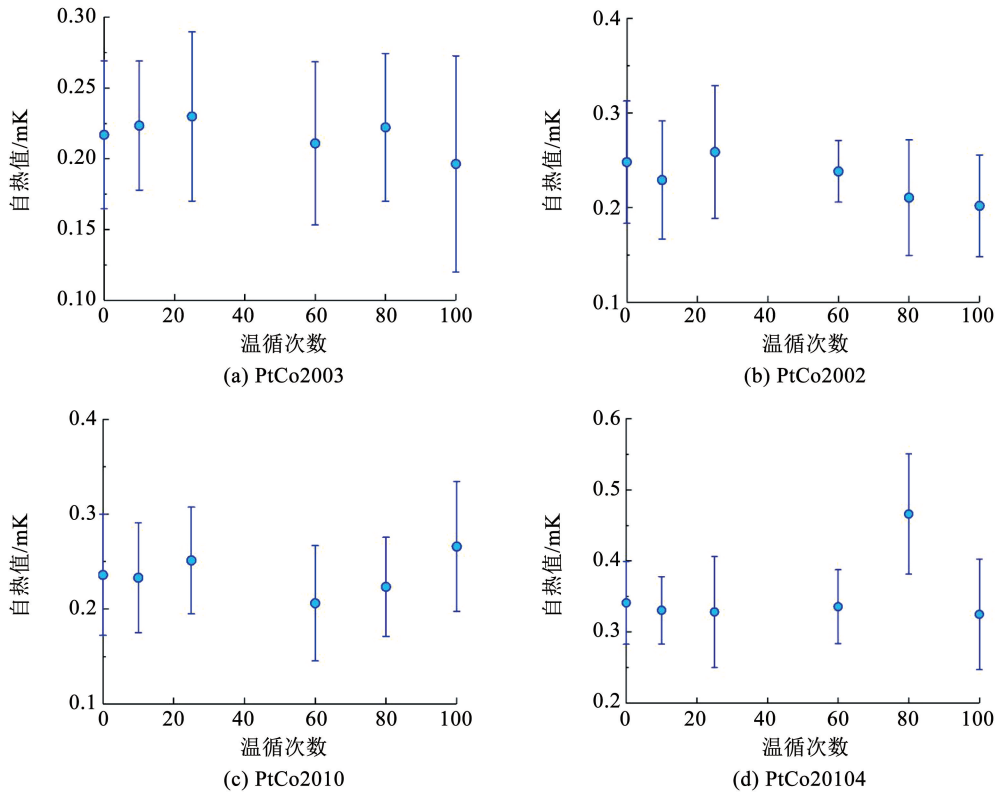
图 9 不同国家温度计低温考核装置的控温结果与本文结果对比^[7,11]

Fig.9 Comparison between the temperature control results of low-temperature assessment devices for thermometers in different countries and the results of this article^[7,11]

3.2 标准铂钴电阻温度计低温特性结果

3.2.1 低温稳定性

将上述 5 支标准铂钴电阻温度计放入温度计低温考核装置中,进行低温稳定性考核,共进行了 100 次 5 ~ 24.556 1 K 低温温循。在温循开始前、温循第 10 次、第 25 次、第 60 次、第 80 次和第 100 次温循对 5 支温度计在 24.556 1 K 时的自热值进行了测量,即总共进行了 6 次自热测试,并对各支温度计的自热稳定性进行了计算,计算方式采用式(1)和(2),各温度计在 24.556 1 K 时自热值的测量结果如图 10 所示。可以看出,5 支温度计在 24.556 1 K 的自热值变化较小,具有良好的稳定性,百次温循测量中 5 支温度计自热值最大的变化量分别为 0.033、



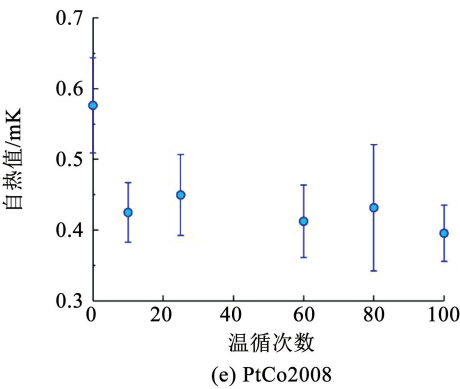


图 10 5 支标准铂钴电阻温度计在 24.556 1 K 的自热值测量结果

Fig. 10 Self-heating results at 24.556 1 K for 5 standard platinum-cobalt resistance thermometers

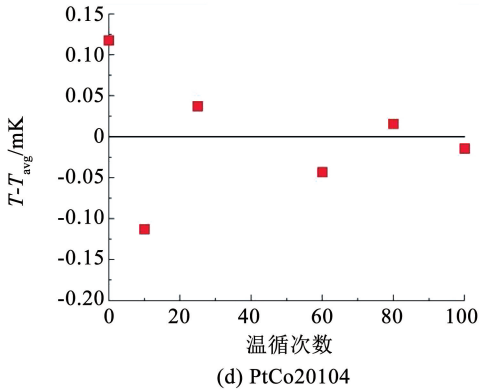
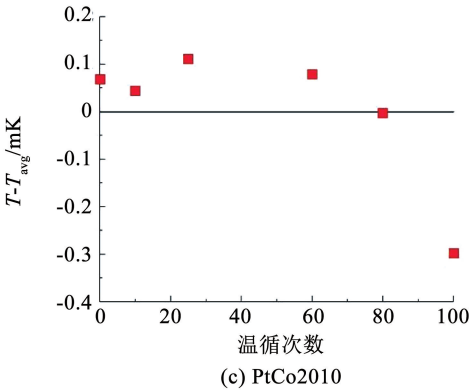
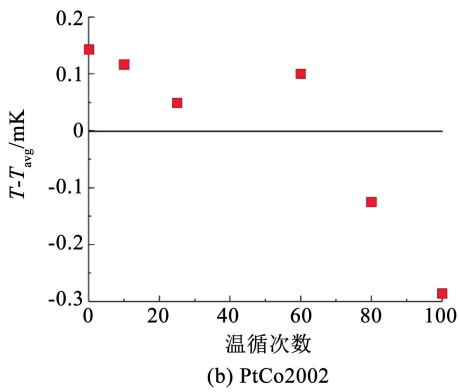
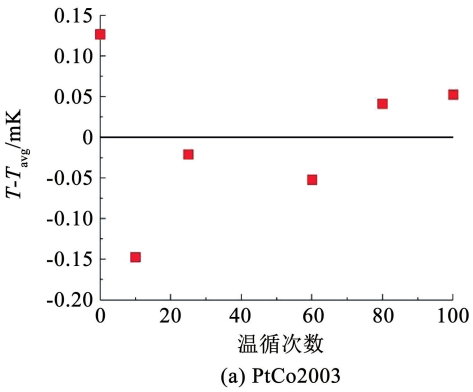
0.057、0.059、0.141、0.180 mK, 对应温度计自热的稳定性分别为 0.012、0.022、0.021、0.054、0.065 mK, 如表 3 所示。这一结果也表明, 标准铂钴电阻温度计封装工艺可靠, 具有优良的气密性。

表 3 5 支标准铂钴电阻温度计在 24.556 1 K 的自热值最大变化量和稳定性

Tab.3 Maximum change in self-heating value and stability of 5 standard platinum cobalt resistance thermometers at 24.556 1 K

温度计编号	自热变化量 $\Delta T_{sh}/\text{mK}$	自热稳定性 $\sigma(T_{sh})/\text{mK}$
PtCo2003	0.033	0.012
PtCo2002	0.057	0.022
PtCo2010	0.059	0.021
PtCo20104	0.094	0.054
PtCo2008	0.180	0.065

在百次 5 ~ 24.556 1 K 温循中, 5 支待测铂钴电阻温度计在 6 次 24.556 1 K 的测试结果如图 11 所示, 采用各次测试结果与 6 次结果平均值的差值来表征温度计在 24.556 1 K 的稳定性。可以看出, 5 支温度计在百次低温温循过程中温度变化量很小, 其中, PtCo2003, PtCo2002, PtCo2010, PtCo20104 4 支水三相点阻值约为 50 Ω 的铂钴电阻温度计, 6 次测量结果变化量最大的不超过 0.3 mK, 而水三相点阻值约为 100 Ω 的 PtCo2008 温度计除第 1 次测试出现较大的变化外, 其余 5 次的变化量也不超过 0.3 mK, 这也说明低温温循有助于提升温度计的稳定性。



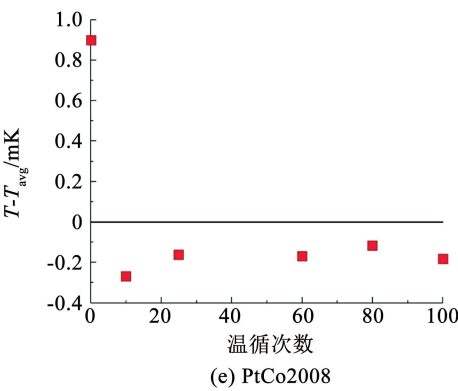


图 11 5 支标准铂钴电阻温度计在 24.556 1 K 测量结果的变化量

Fig. 11 Change in measurement results of 5 standard platinum cobalt resistance thermometers at 24.556 1 K

图 12 为在经历百次 5 ~ 24.556 1 K 温循后, 5 支标准铂钴电阻温度计在 24.556 1 K 的稳定性测量结果。可以看出,在水三相点的阻值约为 50 Ω 的 4 支标准铂钴电阻温度计,即 PtCo2003、PtCo2002、PtCo2010 和 PtCo20104,经过百次低温温循后,在 24.556 1 K 的稳定性均优于 0.2 mK,而在水三相点的阻值约为 100 Ω 的编号为 PtCo2008 的标准铂钴电阻温度计稳定性略差,为 0.44 mK。结合标准铂钴电阻温度计的自热稳定性可知,虽然温度计稳定性和其自热稳定性无明显的线性关系,但是自热稳定性较好的温度计,其稳定性也更好。与日产的标准铂钴电阻温度计相比^[9],本研究的中国产标准铂钴电阻温度计稳定性更好,如图 13 所示。

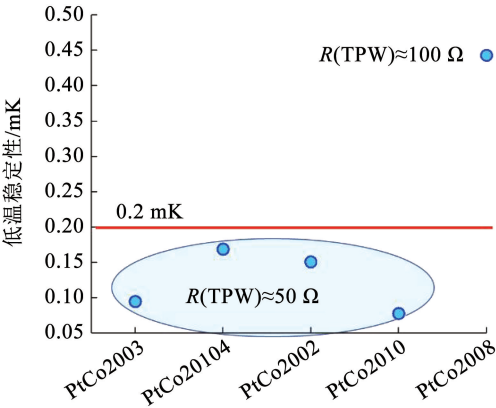


图 12 5 支标准铂钴电阻温度计百次 5 ~ 24.556 1 K 温循后在 24.556 1 K 的稳定性

Fig. 12 Stability of 5 standard platinum cobalt resistance thermometers at 24.556 1 K during 100 temperature cycles from 5 K to 24.556 1 K

3.2.2 低温电阻 – 温度特性

实验过程中通过采用数字多用表 (Keithley2002) 将均温铜块上的 Cernox2 温度计 (型号 CX-1050-CD-1.4L, 温度计序列号 X139145) 与标准铂钴电阻温度计进行同步采集,同步记录 Cernox 温度计的温度值和标准铂钴电阻温度计的电阻值,进而通过拟合温

度数值和电阻值对标准铂钴电阻温度计在目标温区的电阻 – 温度特性进行评估。实验采用在 5 ~ 24.556 1 K 温区缓慢升降温的方式,升降温的速度控制在 1 K/h,尽可能接近准平衡态,且保证数据点分布均匀,数据采集完成后通过多项式拟合方式确定铂钴温度计在 5 ~ 24.556 1 K 温区的 $R-T$ 特性方程,即

$$T = \sum_{m=1}^M a_m R^M$$

(3)

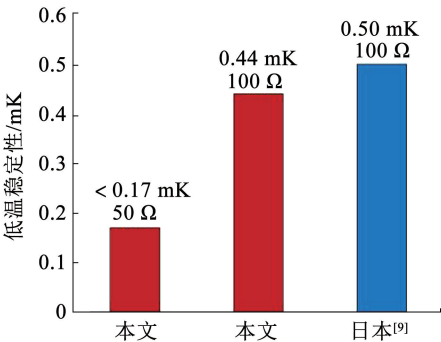


图 13 中国产与日产标准铂钴电阻温度计在 24.556 1 K 稳定性对比^[9]

Fig. 13 Comparison of stability between domestic and Japanese standard platinum-cobalt resistance thermometers at 24.556 1 K^[9]

以编号为 PtCo2008 的标准铂钴电阻温度计为例,不同阶数的拟合残差结果如表 4 所示。

表 4 PtCo2008 标准铂钴电阻温度计 $R-T$ 特性方程各阶拟合残差的标准偏差

Tab. 4 Standard deviation of fitting residuals of different orders of $R-T$ characteristics of PtCo2008 thermometer

拟合阶数	3	4	5	6	7	8
残差标准偏差/K	0.143	0.062	0.055	0.053	0.052	0.052

对比不同拟合结果残差的标准偏差发现,拟合阶数在 6 阶以上时残差标准偏差几乎相同,最终确

定采用 6 阶多项式拟合的方式确定温度计的 R - T 特性, 所得的 R - T 数学关系如下:

$$T = -0.466\,09 \times R^6 + 20.813\,9 \times R^5 - 385.195\,1 \times R^4 + 3\,779.588\,6 \times R^3 - 20\,727.788\,1 \times R^2 + 60\,219.049\,8 \times R - 72\,391.804$$

(4)

为了进一步确定拟合的准确性, 采用统计学的方法来验证拟合阶数的合理性^[12]。首先计算出不同拟合阶数下, 拟合公式计算值 T_{cal} 和实验值 T_{exp} 偏差的平方和 χ^2 , 即

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (T_{\text{cal}} - T_{\text{exp}})_i^2$$

(5)

式中 N 代表用于计算的数据点数。

进一步, 基于具有小数修正的赤池信息量准则 (A Kai Ke information criterion calculate, AICc) 和贝叶斯信息准则 (Bayesian information criterion, BIC) 验证拟合的质量。AICc 的最小值表示根据现有拟合公式计算新数据的最优预测, BIC 的最小值表示对现有数据拟合的最佳描述。多项式拟合的 AICc 和 BIC 可由式 (6) 和式 (7) 计算确定, 即

$$\text{AICc} = 2k + \frac{2k(k+1)}{N-k-1} + \chi^2$$

(6)

$$\text{BIC} = k \ln N + \chi^2$$

(7)

式中 k 表示待拟合系数的个数。

通过计算得出了 χ^2 、AICc、BIC 和拟合阶数之间的关系, 结果如图 14 所示。整体而言, 拟合阶数为 6 时, χ^2 和 AICc 均达到了最小值, BIC 接近最小值, 再次说明采用 6 阶多项式拟合是最优的, 可保证数据拟合质量, 拟合所得的 R - T 特性可内插用于计算新的温度数值。

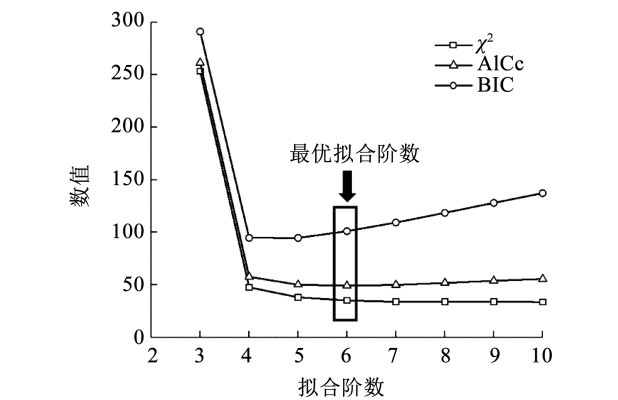


图 14 PtCo2008 标准铂钴电阻温度计 R - T 特性方程拟合质量评估

Fig. 14 Quality evaluation of R - T characteristic equation fitting for PtCo2008 standard platinum cobalt resistance thermometer

3.2.3 低温灵敏度

通过稳态法确定各待测标准铂钴电阻温度计在测试低温稳定性温度点 (24.556 1 K) 的灵敏度, 结果如表 5 所示。

表 5 标准铂钴电阻温度计 24.556 1 K 灵敏度

Tab.5 24.556 1 K sensitivity of standard platinum-cobalt resistance thermometer

温度计编号	PtCo2003	PtCo2002	PtCo2010	PtCo20104	PtCo2008
灵敏度/($\Omega \cdot \text{K}^{-1}$)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.18

进一步通过动态法确定了温度计在 5 ~ 24.556 1 K 温区的灵敏度, 并将其拟合为温度的多项式函数, 其中, PtCo2008 温度计灵敏度计算公式如下:

$$S = 4.409\,3 \times 10^{-8} \times T^6 - 3.801\,9 \times 10^{-6} \times T^5 + 1.332\,9 \times 10^{-4} \times T^4 - 2.459\,2 \times 10^{-3} \times T^3 + 0.026\,102 \times T^2 - 0.156\,01 \times T + 0.499\,2$$

(8)

采用上述方法计算得到了各标准铂钴电阻温度计的灵敏度, 升温 and 降温过程所得计算结果如图 15 所示。升降温的数据重合度较高, 验证了拟合以及计算的准确性, 可以较为准确地描述标准铂钴电阻温度计在深低温区的灵敏度特性。结果显示, 标准铂钴电阻温度计的灵敏度在 5 ~ 24.556 1 K 温区存在极小值, 值得注意的是, 该极小值的大小不仅跟温度计在水三相点中阻值大小相关, 还与标准铂钴电阻温度计的钴摩尔分数有关。比如, 水三相点阻值约 50 Ω 的标准铂钴电阻温度计 PtCo2003 和 PtCo20104 的极小值均在 10 ~ 11 K, 但是二者相比 PtCo2003 的极小值更低。由表 1 温度计的基本信息可知, PtCo2003 和 PtCo20104 的钴摩尔分数分别为 0.42% 和 0.5%, 可见钴摩尔分数高, 在低温下的灵敏度越大。但是钴摩尔分数也不宜过高^[1], 否则会导致低温下的灵敏度不连续, 出现间断的情况, 不利于温度计的使用。

将本研究中的标准铂钴电阻温度计 PtCo2008 与日本生产的标准铂钴电阻温度计 RS14407 的灵敏度进行了对比, 这 2 支水三相点阻值约为 100 Ω 的标准铂钴电阻温度计对比结果如图 16 所示。可以看出, 在 5 ~ 24.556 1 K 温区两者的灵敏度相当, PtCo2008 灵敏度略低于 RS14407 灵敏度。这主要是由 PtCo2008 电阻略低于 RS14407 电阻引起的, 两者水三相点温度的阻值分别为 98.940 89、103.620 2 Ω , 未来可以通过适当提高电阻值来提升温度计灵敏度。

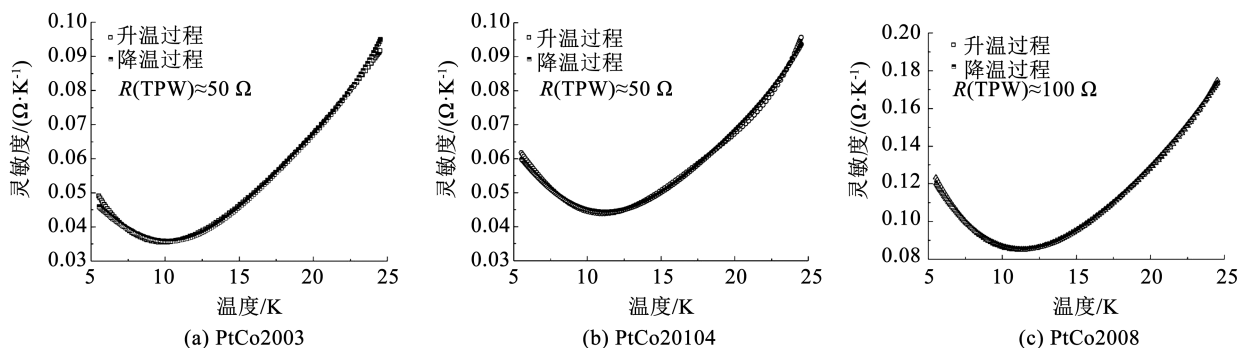


图 15 标准铂钴电阻温度计在 5 ~ 24.556 K 温区升降温动态测量的灵敏度结果对比

Fig. 15 Comparison of sensitivity of standard platinum cobalt resistance thermometers during heating and cooling in the temperature range 5 K to 24.556 K by dynamic method

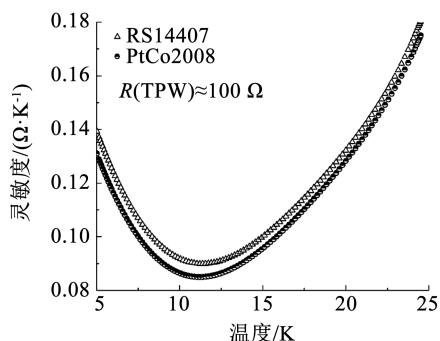


图 16 国产与日产标准铂钴电阻温度计在 5 ~ 24.556 K 温区的灵敏度对比

Fig. 16 Comparison of the sensitivity of domestic and Japanese standard platinum cobalt resistance thermometers in the temperature range 5-24.556 K

4 结 论

1) 研制了高稳定性温度计低温考核装置, 5 ~ 24.556 K 控温稳定性优于 27 μ K, 为当前同类考核装置公开报道的最优结果, 为筛选高稳定的标准铂钴电阻温度计奠定了基础。

2) 开展了 5 ~ 24.556 K 温区百次低温温循研究, 获得了 5 支稳定性优于 0.5 mK 的标准铂钴电阻温度计, 其中, 4 支 50 Ω 温度计的稳定性均优于 0.2 mK, 优于日本标准铂钴电阻温度计稳定性 (0.5 mK), 可为未来低温温度标定和低温温度国际比对等相关应用和研究奠定基础。

3) 获得了 5 ~ 24.556 K 温区标准铂钴电阻温度计 R - T 特性, 建立了多项式关联方程, 确定了标准铂钴电阻温度计低温灵敏度, 发现 100 Ω 温度计灵敏度与日产标准铂钴电阻温度计相当。

下一步将开展标准铂钴电阻温度计的电阻 - 温度特性逐点标定研究, 用于低温热力学温度数据的传递、保存和国际比对等相关应用与研究。

参考文献

[1] CROVINI L, ACTIS A, COGGIOLA G, et al. Accurate thermometry

by means of industrial platinum resistance thermometers [J]. Measurement, 1992, 10(1): 31. DOI: 10.1016/0263-2241(92)90038-6

[2] PENG L, BESLEY L M. The properties of Chinese standard rhodium-iron resistance thermometers [J]. Measurement Science & Technology, 1993, 4(12): 1357. DOI: 10.1088/0957-0233/2/6/003

[3] 胡江风, 宋耀楠, 潘长钊, 等. 低温循环对标准铂钴电阻温度计稳定性影响的实验研究 [J]. 真空与低温, 2021, 27(5): 449
HU Jiangfeng, SONG Yaonan, PAN Changzhao, et al. Experimental research on the influence of low temperature cycle on the stability of standard platinum cobalt resistance thermometer [J]. Vacuum and Cryogenics, 2021, 27(5): 449. DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2021.05.007

[4] SHIRATORI T, MITSUI K. Platinum-cobalt resistance thermometer for low temperature use [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1978, 17(7): 1289. DOI: 10.1143/JJAP.17.1289

[5] PAVESE F, CRESTO P. Search for thermometers with low magnetoresistive effects; platinum-cobalt alloy [J]. Cryogenics, 1984, 24(9): 464. DOI: 10.1016/0011-2275(84)90004-3

[6] SAKURAI H, BESLEY L M. Properties of industrial-grade platinum-cobalt resistance thermometers between 1 and 27 K [J]. Review of Scientific Instruments, 1985, 56(6): 1232. DOI: 10.1063/1.1137982

[7] 林鹏, 张庆庚, 毛玉柱, 等. 国产铂钴电阻温度计的电阻 - 温度特性 [J]. 低温工程, 1994(2): 21

LIN Peng, ZHANG Qinggeng, MAO Yuzhu, et al. Resistance-temperature characteristics of domestic platinum-cobalt resistance thermometer [J]. Cryogenics, 1994(2): 21

[8] NAKANO T, TAKASU S, TAMURA O, et al. Temperature characteristics of platinum-cobalt resistance thermometers based on the ITS-90 above 14 K [J]. International Journal of Thermophysics, 2014, 35(6/7): 1044. DOI: 10.1007/s10765-014-1640-2

[9] SHIMAZAKI T, NAKANO T, TAKASU S. Characteristics of standard capsule-type PtCo resistance thermometers between 0.65 K and 25 K [J]. International Journal of Thermophysics, 2017, 38(7). DOI: 10.1007/s10765-017-2231-9

[10] 张海洋, 宋耀楠, 高波, 等. 5-24.5 K 温区 μ K 量级长期稳定性控温实验研究 [J]. 低温工程, 2020(增刊): 348

ZHANG Haiyang, SONG Yaonan, GAO Bo, et al. Experimental study on long-term stability of temperature control at μ K magnitude in 5-24.5K temperature region [J]. Cryogenics, 2020(Sup.): 348

[11] KOWAL A, MANUSZKIEWICZ H, KOŁODZIEJ B, et al. Tests of the stability of Chinese RhFe resistance thermometers at low temperatures [J]. International Journal of Thermophysics, 2017, 38(7). DOI: 10.1007/s10765-017-2232-8

[12] POWELL R L, HALL W J, HUST J G. Temperature: its measurement and control in science and industry [M]. Pittsburgh: Instrument Society of America, 1972: 1423

[13] TAMURA O, SAKURAI H. Rhodium-iron resistance thermometer with fused-silica coil frame [J]. Cryogenics, 1991, 31(10): 869. DOI: 10.1016/0011-2275(91)90019-S

(编辑 刘 彤)